

**ROBERTA KALIL SADI**

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO E DA DEGRADAÇÃO DE BLENDS  
POLIPROPILENO/POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PP/PHB)**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de Doutor em Engenharia.

**SÃO PAULO  
2010**

**ROBERTA KALIL SADI**

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO E DA DEGRADAÇÃO DE BLENDS  
POLIPROPILENO/POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PP/PHB)**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração:

Engenharia de Materiais

Orientador:

Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette

**SÃO PAULO  
2010**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Sadi, Roberta Kalil**

**Estudo da compatibilização e da degradação de blendas Polipropileno/Poli(3-hidroxi-butirato) (PP/PHB) / R.K. Sadi. -- São Paulo, 2010.**

**235 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**

**1.Blendas 2.Radiação ultravioleta 3.Biodegradação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

“Porque eu, o Senhor, teu Deus, te  
tomo pela tua mão direita e te digo:  
Não temas, que eu te ajudo.”

*Isaías 41:13*

*Aos meus pais e a minha irmã, que me  
acompanharam e me apoiaram em  
todos os momentos.  
Muito obrigada por fazerem parte da  
minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Esta tese é fruto de um trabalho de Doutorado Direto que durou quatro anos e meio. Neste período eu realmente vivi esta pesquisa e passei por vários tipos de emoções: alegria, tristeza, desânimo, encorajamento... entretanto, a emoção de concluir esta fase é única. E o que prevalece é a forte sensação de que valeu a pena! Apesar de constar apenas o meu nome na autoria, este trabalho jamais teria sido possível sem a ajuda de diversas pessoas, as quais eu gostaria de agradecer.

A Deus, em primeiro lugar, pelo seu cuidado e amor incondicionais. Na sua infinita sabedoria e soberania me conduziu em cada passo, me dando força, perseverança e estando mais perto de mim do que eu podia imaginar. Obrigada Pai!

Aos meus pais, Jorge e Léa, e a minha irmã Renata. O apoio, amor e carinho de vocês foram fundamentais para construir a pessoa que eu sou e para me ajudar a concluir esta caminhada. Muito obrigada por compreenderem todos os dias que eu cheguei tarde em casa e todos os domingos que passei em frente ao computador. Dizem que família não se escolhe, mas eu escolheria cada um de vocês!!! Amo muito!

À Profa. Dra. Nicole R. Demarquette, que me orientou ao longo desta pesquisa. Professora, muito obrigada por todos os votos de confiança, por todos os emails respondidos prontamente, por nunca ter me deixado na mão. A Sra. me ensinou muitas coisas que vão além do mundo dos polímeros e eu me sinto muito privilegiada de ter sido sua aluna. Merci beaucoup!

Ao Prof. Dr. Guilhermino J. M. Fachine, cuja participação foi fundamental para a execução deste trabalho. Guilhermino, muito obrigada pela paciência imensa, pelas idéias, discussões de resultados, pela disposição em me ajudar sempre com boa vontade todas as vezes que eu precisei. Agradeço muito por todo o seu investimento e dedicação neste trabalho.

Aos amigos (e não apenas colegas!) do Laboratório de Processamento e Reologia de Polímeros: Adriana (e suas filhinhas lindas), Caio (comédia), Camila (ainda ganha a São Silvestre), Cássia (companheira de sala e de FEI), Danilo (o cara dos trocadilhos), Douglas (Zé Gotinha), Fábio (mais novo integrante), Laércio (atleta do LabPol), Leice (Lê?), Paty (Patota,

PHBest), Pedro (Jacaré) e Ticiane (Profa. Tici). Vocês fizeram os meus dias no LabPol serem muito mais divertidos! Agradecimentos especiais ao Sr. Prof. Dr. Márcio Yee por toda a ajuda na parte de informática e pelos ensaios de reologia (viu, finalmente eu não vou ser mais uma pessoa apenas graduada, rs!) e ao Rafael pela parceria no estudo da compatibilização.

A todos os técnicos que estagiaram no LabPol durante este período e que me ajudaram quando necessário: Denise, Emília, Fábio, Karina, Luan, Taís e Vivian. Agradeço muito ao Kleber pela ajuda no processamento, nos ensaios de respirometria e principalmente pela amizade e por sempre perguntar como foi o meu fim de semana (rs!).

Agradezco a mi amiga Ana Maria, que me acompañó en el laboratorio cuando comencé la maestría. Amiga, su amistad fue uno de los mejores regalos que Dios me dió, que se ha conservado fuerte a pesar del tiempo y la distancia.

A todo o pessoal do Laboratório de Cerâmica: Fausto, Carola, Zé, Antonio, Martinha, Giba, Silvio, Jorge, Flávia e Edilene, pela amizade, uso do FTIR e por todas as doações de água destilada (só me perdoem por ter desidratado o laboratório de vocês, rs!).

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por toda a assistência prestada: Danilo (quantos pepinos você resolveu, muito obrigada!), Lívio, Franklin, Vera, Ivo, Marcel, Ieda e Cristina.

Aos demais amigos do departamento pela ótima convivência e ajuda sempre que precisei.

Ao Vinicius pelo uso da balança e por todas as análises de MEV (só foi uma pena que o filamento sempre queimava perto da minha vez de usar, rs!).

Ao Professor Jorge Tenório pelo uso da estufa climatizada.

Ao Professor Luiz Catalani e seus alunos (IQ-USP) pelo uso do GPC a temperatura ambiente e do equipamento de UV/VIS.

Ao Professor Amilton e Olivier (LCP- França), e à Selma (pessoa incrível), Marco Antonio e Antonio Carlos Quental (Quattor/Braskem) pelas análises de GPC a alta temperatura.

Aos Professores Shiguelo Watanabe e José Chubaci (IF-USP) pelo uso do UV/VIS modo refletância.

Ao Professor Derval, Mayara e Maira (USF) e à Suely (UNESP) pela ajuda no início dos ensaios de perda de massa e de respirometria.

À Cristiane (IQ-USP) por todas as repetições dos ensaios de DSC.

Ao Luiz (Mackenzie) pela ajuda na realização dos ensaios de DMA.

Às empresas Quattor, Arkema e sua distribuidora Midland Química pela doação de materiais.

À FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao G7: Bela, Fê, Lili, Maise, Rê e Vivi pela importância enorme que têm na minha vida e por entenderem todos os momentos em que eu me ausentei do convívio com vocês para me dedicar a este trabalho. Sei que vocês estão vibrando tanto quanto eu pelo cumprimento desta etapa. Vocês são as melhores amigas que eu poderia ter!

A todos os meus tios, tias, primos e primas (Famílias Kalil e Sadi) e amigos especiais (Carolzinha, Paty, Van, turmas da IBP, da célula, de Lindóia, do Dante, da FEI, da Triunfo e da Unicamp) por me acompanharem durante toda esta trajetória, pelo apoio e pela torcida. Cada um de vocês é unicamente especial para mim. Não posso deixar de agradecer também a Cláudia por me escutar e sempre dizer que ia dar tudo certo.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada a todos vocês!!!

## RESUMO

O presente trabalho desenvolveu um estudo sobre a blenda polimérica Polipropileno/Poli(3-hidroxi-butirato) (PP/PHB). Os principais objetivos desta pesquisa foram estudar a compatibilização da blenda PP/PHB, a influência da prévia fotodegradação sobre a biodegradação da blenda e o comportamento individual do PHB frente a fotodegradação. As blendas PP/PHB foram obtidas nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 (em peso) numa extrusora dupla-rosca.

O estudo da compatibilização foi feito para a blenda PP/PHB 80/20 contendo ou não 10% dos seguintes compatibilizantes: polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-*g*-MAN), poli(etileno-*co*-acrilato de metila) (P(E-*co*-MA)), poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-GMA)) e poli(etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). A caracterização dos materiais foi realizada através de análises morfológicas, químicas e ensaios mecânicos (tração e impacto). Os resultados obtidos permitiram classificar a eficácia dos compatibilizantes na seguinte ordem: P(E-*co*-MA-*co*-GMA) >> P(E-*co*-MA) > P(E-*co*-GMA) ≥ PP-*g*-MAN.

A fotodegradação do PHB foi investigada expondo-se este material numa câmara de envelhecimento artificial por 3, 6, 9 e 12 semanas. O efeito da radiação UV no PHB foi monitorado através de mudanças na sua massa molar, estruturas química e cristalina, bem como nas suas propriedades térmicas, morfológicas, óticas, mecânicas e de biodegradação. A radiação UV causou uma série de mudanças em todas as propriedades analisadas. Estes efeitos, entretanto, não se mostraram muito severos e um dos motivos apontados para isso foi a baixa transmitância da radiação UV apresentada pela amostra de PHB estudada, o que gerou um perfil de degradação muito pronunciado neste material.

As blendas PP/PHB em todas as suas composições foram submetidas à radiação UV por 2 e 4 semanas e tiveram a sua biodegradabilidade avaliada por ensaios de perda de massa e de respirometria de Bartha (medida da produção de CO<sub>2</sub>). Os materiais antes e após as diferentes degradações foram caracterizados através de análises químicas, térmicas, morfológicas e de massa molar. Primeiramente, observou-se que, antes de qualquer degradação, a biodegradação da fase PHB foi suprimida dentro das blendas, o que foi atribuído ao PHB constituir a fase dispersa das misturas. A prévia fotodegradação retardou a biodegradação do PHB e acelerou a biodegradação do PP e de todas as blendas PP/PHB. A maior capacidade biodegradativa do PP e das blendas foi relacionada à cisão de cadeia e formação de grupos funcionais oxidados durante a exposição à radiação ultravioleta.

## ABSTRACT

In this work Polypropylene/Poly(3-hydroxybutyrate) (PP/PHB) blend was studied. In particular the compatibilization and the influence of a previous photodegradation on the biodegradation of the blend were investigated. In order to understand the photodegradation of the blends it was also necessary to study the photodegradation of PHB. The compositions of the PP/PHB blends studied ranged from 90/10 to 60/40 (by weight). These blends were obtained using a twin screw extruder.

The compatibilization was evaluated using a PP/PHB blend 80/20 containing or not 10% of the following compatibilizers: maleic anhydride grafted polypropylene (PP-*g*-MAH), poly(ethylene-*co*-methyl acrylate) (P(E-*co*-MA)), poly(ethylene-*co*-glycidyl methacrylate) (P(E-*co*-GMA)) and poly(ethylene-*co*-methyl acrylate-*co*-glycidyl methacrylate) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). The blends obtained were characterized through their morphological, chemical and mechanical properties (tensile and impact tests). The results obtained enabled the classification of the compatibilizers efficiency in the following order: P(E-*co*-MA-*co*-GMA)  $\gg$  P(E-*co*-MA)  $>$  P(E-*co*-GMA)  $\geq$  PP-*g*-MAH.

PHB photodegradability was investigated through its exposure to artificial UV radiation in a weathering chamber for 3, 6, 9 and 12 weeks. The photodegradation effect was followed by changes of molecular weight, of chemical and crystalline structures, of thermal, morphological, optical and mechanical properties, as well as of biodegradability. UV radiation caused several changes in all the properties evaluated, however, these effects were not very severe. These results could be explained in light of the low UV radiation transmittance of the PHB sample studied, which caused a strong degradation profile for this material.

PP/PHB blends in all compositions were exposed to UV radiation for 2 and 4 weeks and had their biodegradability evaluated using the weight loss and the Bartha respirometer tests (CO<sub>2</sub> production measurement). The materials before and after the different degradations were characterized by chemical, thermal, morphological and molar mass analysis. First, it was observed that, before any degradation, the biodegradation of the PHB phase was suppressed in the blends, most likely due to the fact that PHB was the dispersed phase within the mixtures studied. Previous photodegradation delayed PHB biodegradation and sped up the biodegradation of PP and all PP/PHB blends. The greater biodegradability of PP and blends was attributed to the chain scission and formation of oxidized functional groups taking place during ultraviolet radiation exposure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da estabilização da morfologia, através da supressão da coalescência trazida pelo uso de compatibilizantes.....	34
Figura 2 - Possíveis configurações na compatibilização de uma mistura contendo um polímero B com um grupo funcional X através da adição de um polímero reativo contendo um grupo funcional Y.....	35
Figura 3 - Reações entre os grupos ácido carboxílico terminais de poliésteres e os grupos epóxi e oxazolina contidos em compatibilizantes reativos.....	51
Figura 4 - Curvas de torque da literatura para o PET, P(E-co-MA), P(E-co-MA-co-GMA) e para as suas misturas na composição 80/20.....	52
Figura 5 - Estrutura química dos polímeros: (a) PHB, (b) P(E-co-MA), (c) P(E-co-GMA), (d) P(E-co-MA-co-GMA) e (e) PP-g-MAn.....	55
Figura 6 - Esquema do funcionamento da extrusora.....	56
Figura 7 - Micrografias obtidas por MEV das blendas: (a) PPcopo/PHB 80/20, (b) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10: obtidas pela Mistura 1; (c) PPcopo/PHB 80/20, (d) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10: obtidas pela Mistura 2, (e) PPcopo/PHB 80/20, (f) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10: obtidas pela Mistura 3. Aumento de 5000X.....	61
Figura 8 - Resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) nas composições 80/20/0 e 80/20/10 obtidas por três métodos de mistura diferentes.....	62
Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV das blendas: (a) PPcopo/PHB 80/20 (5000X), (b) PPcopo/PHB/PP-g-MAn 80/20/10 (5000X); (c) PPcopo/PHB/P(E-co-MA) 80/20/10 (5000X), (d) PPcopo/PHB/P(E-co-GMA) 80/20/10 (5000X), (e) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 (5000X), (f) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 (10000X).....	65
Figura 10 - Espectro FTIR da região OH do PHB, PPcopo, P(E-co-MA-co-GMA), e misturas PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) 8:1, PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10.....	71
Figura 11 - Espectro FTIR do PPcopo, PHB, P(E-co-MA-co-GMA) e misturas PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) 8:1 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10.....	72
Figura 12 - Espectro FTIR do PHB, P(E-co-MA-co-GMA) e misturas PHB/P(E-co-MA-co-GMA) na composição 2:1.....	73
Figura 13 - Viscosidade complexa em função da frequência para as misturas PPcopo/P(E-co-MA), PPcopo/P(E-co-GMA) e PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) na composição 8:1.....	74
Figura 14 - Espectro FTIR do PHB, P(E-co-GMA) e misturas PHB/P(E-co-GMA) 2:1.....	77
Figura 15 - Micrografias obtidas por MEV das misturas: (a) PHB/PPcopo, (b) PHB/PP-g-MAn; (c) PHB/P(E-co-MA), (d) PHB/P(E-co-GMA), (e) PHB/P(E-co-MA-co-GMA). A proporção de todas as misturas foi de 2:1. Aumento de 5000X.....	78
Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV após extração em clorofórmio da fase dispersa das pré-misturas: (a) PPcopo/PP-g-MAn, (b) PPcopo/P(E-co-MA), (c) PPcopo/P(E-co-GMA), (d) PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA). A proporção de todas as misturas foi de 8:1. Aumento de 10000X.....	79
Figura 17 - Amostras no interior da câmara de UV.....	91
Figura 18 - Massa molar média e número de cisões do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos.....	97

Figura 19 - Temperatura de fusão de duas camadas com diferentes profundidades do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos.....	99
Figura 20 - Difractogramas de raios-X do PHB exposto ou não à radiação UV por 12 semanas.....	101
Figura 21 - PHB antes e após o processamento no fundido.....	101
Figura 22 - Espectro UV/VIS do PHB após o processamento e de uma amostra comparativa de PPcopo.....	102
Figura 23 - Espectro UV/VIS em solução do PHB antes e após o processamento.....	103
Figura 24 - Espectro FTIR do PHB exposto ou não à radiação UV por 6 e 12 semanas.....	105
Figura 25 - Espectro <sup>1</sup> H-NMR do PHB exposto ou não à radiação UV por 6 e 12 semanas.....	106
Figura 26 - Possíveis reações envolvidas na fotodegradação do PHB.....	107
Figura 27 - Embranquecimento do PHB com a fotodegradação.....	109
Figura 28 - Espectro UV/VIS em solução da superfície esbranquiçada do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos.....	110
Figura 29 - Micrografias da superfície do PHB após a exposição à radiação UV: (a) 3 semanas de UV; (b) 9 semanas de UV. Aumento de 50X.....	111
Figura 30 - Refletância difusa da superfície do PHB antes e após a exposição à radiação UV por diferentes tempos.....	111
Figura 31 - Perda de massa após a biodegradação do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos.....	114
Figura 32 - Estrutura química geral dos poli(3-hidroxicanoatos).....	122
Figura 33 - Morfologias da superfície de blendas PP/celulose 70/30: (a) sem nenhuma degradação; (b) após exposição a radiação UV por 20 h; (c) após biodegradação por seis meses; (d) após fotodegradação por 20 h e biodegradação por seis meses.....	136
Figura 34 - Morfologias da superfície de blendas PEBD/amido: (A) 75/25 sem nenhuma degradação; (B) 85/15 após biodegradação por seis meses; (C) 75/25 após biodegradação por seis meses; (D) 75/25 após expostos à radiação UV por 60 dias e biodegradação por seis meses.....	137
Figura 35 - Morfologias das amostras degradadas: (a) PLLA amorfo após biodegradação; (b) PLLA amorfo após foto e biodegradação; (c) PLLA cristalino após biodegradação; (d) PLLA cristalino após foto e biodegradação.....	137
Figura 36 - Curva DSC da blenda PPcopo/PHB 60/40 (sem degradação).....	141
Figura 37 - Ilustração do Respirômetro de Bartha.....	144
Figura 38 - Bandejas do ensaio de perda de massa e respirômetros de Bartha no interior da estufa.....	145
Figura 39 - Perda de massa do PPhomo, PHB e blendas PPhomo/PHB não expostos à radiação UV.....	148
Figura 40 - Perda de massa do PPcopo, PHB e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV.....	149
Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV das blendas PPhomo/PHB: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40. Aumento de 5000X.....	151
Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV das blendas PPcopo/PHB: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40. Aumento de 5000X.....	152

Figura 43 - MEV da superfície das amostras após 306 dias do ensaio de perda de massa: (a) PPcopo/PHB 90/10, (b) PPcopo/PHB 80/20, (c) PPcopo/PHB 70/30, (c) PPcopo/PHB 60/40. Aumento de 50X.....	155
Figura 44 - Blenda PPcopo/PHB 60/40: (a) antes do ensaio de perda de massa, (b) após 126 dias do ensaio de perda de massa, (c) após 306 dias do ensaio de perda de massa .....	155
Figura 45 - Perda de massa do PHB previamente exposto ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas.....	156
Figura 46 - Quantidade de CO <sub>2</sub> acumulado devido a biodegradação produzido pelo PPcopo, PHB e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV.....	158
Figura 47 - Quantidade de CO <sub>2</sub> acumulado produzido pelos polímeros puros expostos ou não à radiação UV por 4 semanas: (a) PHB, (b) PPcopo.....	161
Figura 48 - Quantidade de CO <sub>2</sub> acumulado produzido pelas blendas PPcopo/PHB expostas ou não à radiação UV por 4 semanas: (a) PPcopo/PHB 90/10, (b) PPcopo/PHB 80/20, (c) PPcopo/PHB 70/30, (d) PPcopo/PHB 60/40, (e) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10.....	163
Figura 49 - Principais reações que ocorrem durante a fotodegradação do PP.....	165
Figura 50 - Espectro FTIR do PPcopo exposto ou não à radiação UV por 4 semanas.....	165
Figura 51 - Curvas de distribuição de massa molar do PPcopo exposto ou não à radiação UV por 4 semanas: (a) PPcopo puro e (b) PPcopo contido numa blenda PPcopo/PHB 80/20.....	169
Figura 52 - Curvas de distribuição de massa molar do PPcopo puro exposto à radiação UV por 4 semanas antes (UV) e após o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias (UV/biod).....	171
Figura 53 - Curvas de distribuição de massa molar do PHB puro e do PHB contido numa blenda PPcopo/PHB 80/20 expostos ou não à radiação UV por 4 semanas.....	173
Figura 54 - MEV da seção transversal das amostras após o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias sem prévia exposição à radiação UV: (a) PPcopo/PHB 90/10, (b) PPcopo/PHB 70/30, (c) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10. Aumento de 5000X.....	178
Figura 55 - MEV da seção transversal das blendas PPcopo/PHB 90/10 e 70/30 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 após 4 semanas de UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 5000X.....	180
Figura 56 - MEV da superfície das amostras de PHB, PPcopo e blenda PPcopo/PHB 90/10 antes da exposição ao UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X.....	181
Figura 57 - MEV da superfície das blendas PPcopo/PHB 80/20, 70/30 e 60/40 antes da exposição ao UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X.....	182
Figura 58 - MEV da superfície da blenda PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 antes da exposição ao UV seguida ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X.....	183
Figura 59 - MEV da superfície das amostras de PHB, PPcopo e blenda PPcopo/PHB 90/10 após 4 semanas de UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X.....	184
Figura 60 - MEV da superfície das blendas PPcopo/PHB 80/20, 70/30 e 60/40 após 4 semanas de UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X.....	185
Figura 61 - MEV da superfície da blenda PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 após 4 semanas de UV seguida ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X.....	186
Figura 62 - Espectro UV/VIS das blendas PPcopo/PHB.....	186
Figura 63 - Fotografias do PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB antes e após 4 semanas de UV/56 dias do ensaio de respirometria.....	187

Figura A.1 - Curvas de DMA (transição vítrea) do PHB, PPcopo, PP-g-MAn, P(E-co-MA), P(E-co-GMA) e P(E-co-MA-co-GMA).....	223
Figura B.1 - Espectro FTIR da região OH do PHB, PPcopo, PP-g-MAn, e misturas PPcopo/PP-g-MAn 8:1, PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/PP-g-MAn 80/20/10.....	225
Figura B.2 - Espectro FTIR da região OH do PHB, PPcopo, P(E-co-MA), e misturas PPcopo/P(E-co-MA) 8:1, PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA) 80/20/10.....	225
Figura B.3 - Espectro FTIR do PPcopo, PHB, P(E-co-GMA) e misturas PPcopo/P(E-co-GMA) 8:1 e PPcopo/PHB/P(E-co-GMA) 80/20/10.....	226
Figura C.1 - Curvas de torque das blendas PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/PP-g-MAn, PPcopo/PHB/P(E-co-MA), PPcopo/PHB/P(E-co-GMA) e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10.....	229
Figura C.2 - Curva de torque do PHB.....	229
Figura C.3 - Curva de torque da mistura PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 2:1.....	230
Figura D.1 - Perda de massa aparente do PPhomo e do PPcopo previamente expostos ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas.....	232
Figura D.2 - Perda de massa aparente das blendas PPhomo/PHB previamente expostas ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas.....	233
Figura D.3 - Perda de massa aparente das blendas PPcopo/PHB previamente expostas ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas.....	233

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Misturas de PHB com um polímero não biodegradável.....	25
Tabela 2 - Misturas de PHB com um polímero biodegradável.....	25
Tabela 3 - Estado da arte das blendas PP/PHB.....	29
Tabela 4 - Resumo dos trabalhos que estudaram a compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres.....	37
Tabela 5 - Conversão e taxas de reação (k) dos principais grupos utilizados em compatibilização reativa.....	51
Tabela 6 – Principais propriedades do PHB, PPcopo, P(E-co-MA), P(E-co-GMA), P(E-co-MA-co-GMA) e PP-g-MAn.....	54
Tabela 7 - Propriedades mecânicas (tração e impacto) dos polímeros puros, das pré-misturas PPcopo/compatibilizante (8:1), e das blendas PPcopo/PHB 80/20 contendo ou não 10% dos compatibilizantes.....	67
Tabela 8 - Aumento na resistência ao impacto após a adição dos compatibilizantes ao PPcopo.....	68
Tabela 9 - Queda nas propriedades mecânicas das blendas após a adição de 20% de PHB.....	69
Tabela 10 - Número de cisões de duas camadas com diferentes profundidades do PHB e do PPcopo após 12 semanas de exposição à radiação UV.....	98
Tabela 11 - Grau de cristalinidade obtido por DSC ( $w_{c,h}$ ) e por DRX ( $w_{c,x}$ ) do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos.....	100
Tabela 12 - Fração em gel do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos.....	104
Tabela 13 - Propriedades mecânicas do PHB antes e após a exposição à radiação UV por diferentes tempos.....	112
Tabela 14 - Resumo dos artigos que utilizaram a exposição à radiação UV antes da biodegradação.....	126
Tabela 15 - Principais propriedades do PPhomo.....	139
Tabela 16 - Perda de massa obtida e teórica após 306 dias de biodegradação das blendas PPhomo/PHB e PPcopo/PHB não expostas à radiação UV.....	150
Tabela 17 - Cristalinidade do PHB puro e da fase PHB nas blendas PPcopo/PHB antes de qualquer degradação.....	150
Tabela 18 - Valores de perda de massa após ensaio de Bartha e após ensaio de perda de massa para o PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV.....	159
Tabela 19 - Perda de massa após o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias para o PHB exposto ou não à radiação UV por 4 semanas.....	162
Tabela 20 - Índice carbonila e hidroperóxido do PPcopo sem nenhuma degradação (-), PPcopo fotodegradado por 4 semanas (UV) e PPcopo fotodegradado por 4 semanas e exposto à biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias (UV/Biod).....	167
Tabela 21 - Massa molar do PPcopo puro e do PPcopo contido na blenda 80/20 antes e após a radiação UV por 4 semanas, seguida ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias.....	167
Tabela 22 - Faixa de massas molares obtida por GPC do PPcopo puro e do PPcopo contido na blenda 80/20 antes e após a radiação UV por 4 semanas.....	170

Tabela 23 - Massa molar do PHB puro e do PHB contido na blenda 80/20 antes e após a radiação UV por 4 semanas, seguida ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias.....	173
Tabela 24 - Temperatura de fusão ( $T_m$ ) e Cristalinidade do PPcopo e do PHB puros, e de suas fases contidas nas blendas PPcopo/PHB antes e após exposição à radiação UV por 4 semanas seguida ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias.....	175
Tabela D.1 - Valores de perda de massa aparente após ensaio de Bartha por 56 dias do PPcopo e blendas PPcopo/PHB expostos ou não à radiação UV por 4 semanas.....	234

## LISTA DE ABREVIATURAS

- $^{13}\text{C}$ -RMN: Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
- $^1\text{H}$ -RMN: Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
- AA: Ácido acrílico
- AAC: Copoliéster alifático-aromático
- aPHB: Poli(hidroxibutirato) atático
- BA: Acrilato de butila
- BMI: Bismaleimida
- CAB: Acetato-butirato de celulose
- CAP: Acetato-propionato de celulose
- CP: Propionato de celulose
- DMA: Análise dinâmico-mecânica
- DMI: Itaconato de dimetila
- DSC: Calorimetria exploratória diferencial
- DRX: Difração de Raios-X
- EA: Acrilato de etila
- EBR: Polibutadieno epoxidado
- EEPDM: Terpolímero de etileno-propileno-dieno epoxidado
- ENR: Borracha natural epoxidada
- EPDM: Terpolímero de etileno-propileno-dieno
- ESR: Ressonância paramagnética eletrônica
- EtC: Etil celulose
- EVA: Poli(etileno-*co*-acetato de vinila)
- FF: Fenol formaldeído
- FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- GMA: Metacrilato de glicidila
- GPC: Cromatografia de permeação em gel
- HI: Isoforona di-isocianato de metacrilato de 2-hidroxietila
- LCI: Ionômero líquido-cristalino contendo grupos sulfonato no fim da cadeia
- MA: Acrilato de metila
- MA<sub>n</sub>: Anidrido maleico
- MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MMI: Itaconato de monometila

NC: Informação não conhecida

NI: Não informado

OXA: Oxazolina

P(6HHx): Poli(6-hidroxihexanoato)

P(CL-*co*-LA): Poli( $\epsilon$ -caprolactona-*co*-ácido láctico)

P(ECH-*co*-EO): Poli(epiclorohidrina-*co*-óxido de etileno)

P(HB-*b*-CL): Poli(hidroxibutirato-*b*- $\epsilon$ -caprolactona)

P(VDC-*co*-AN): Poli(cloreto de vinilideno-*co*-acrilonitrila)

PBA: Poli(acrilato de butila)

PBS: Poli(succinato de butileno)

PBSA: Poli(succinato de butileno-*co*-adipato de butileno)

PBSC: Poli(succinato de butileno-*co*- $\epsilon$ -caprolactona)

PBT: Poli(tereftalato de butileno)

PBTA: Poli(tereftalato de butileno-*co*-adipato)

PCHMA: Poli(metacrilato de ciclohexila)

PCL: Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

PE: Polietileno

PEAD-*g*-MAN: Polietileno de alta densidade grafitizado com anidrido maleico

PEBD: Polietileno de baixa densidade

PEBDL: Polietileno de baixa densidade linear

PEBDL-*g*-MAN: Polietileno de baixa densidade linear grafitizado com anidrido maleico

PECH: Poli(epiclorohidrina)

PECL: Poli( $\epsilon$ -caprolactona-*co*-etileno glicol)

P(E-*co*-BA-*co*-GMA): Poli(etileno-*co*-acrilato de butila-*co*-metacrilato de glicidila)

P(E-*co*-EA-*co*-GMA): Poli(etileno-*co*-acrilato de etila-*co*-metacrilato de glicidila)

P(E-*co*-MA-*co*-GMA): Poli(etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila)

P(E-*co*-MA)-*g*-MAN: Poli(etileno-*co*-acrilato de metila) grafitizado com anidrido maleico

PEG: Poli(etileno glicol)

P(E-*co*-AA): Poli(etileno-*co*-ácido acrílico)

P(E-*co*-GMA): Poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila)

PELA: Poli(ácido láctico-*co*-etileno glicol)

PEO: Poli(óxido de etileno)

PET: Poli(tereftalato de etileno)  
PGMA: Poli(metacrilato de glicidila)  
PHA: Polihidroxiálcanoato  
PHB: Poli(3-hidroxi-butirato)  
PHBHHx: Poli(3-hidroxi-butirato-*co*-3-hidroxi-hexanoato)  
PHBV: Poli(3-hidroxi-butirato-*co*-3-hidroxi-valerato)  
PHO: Poli(3-hidroxi-octanoato)  
PHV: Poli(3-hidroxi-valerato)  
PIR: Poli(*cis*-1,4-isopreno)  
PIR-*g*-PVAC: Poli(*cis*-1,4-isopreno) grafitizado com poli(acetato de vinila)  
PLA: Poli(ácido láctico)  
PLLA: Poli(L-ácido láctico)  
PMA: Poli(acrilato de metila)  
PMMA: Poli(metacrilato de metila)  
POE-*g*-MAN: Poli(etileno-*co*-octeno) grafitizado com anidrido maleico  
POM: Poli(óxido de metileno)  
PP: Polipropileno  
PPC: Poli(carbonato de propileno)  
PPcoco: Poli(propileno-*co*-etileno)  
PPcoco-*g*-MAN: Poli(propileno-*co*-etileno) grafitizado com anidrido maleico  
PPcoco-*g*-OXA: Poli(propileno-*co*-etileno) grafitizado com oxazolina  
PP-*g*-AA: Polipropileno grafitizado com ácido acrílico  
PP-*g*-DMI: Polipropileno grafitizado com itaconato de dimetila  
PP-*g*-FF: Polipropileno grafitizado com fenol formaldeído  
PP-*g*-GMA: Polipropileno grafitizado com metacrilato de glicidila  
PP-*g*-HI: Polipropileno grafitizado com isoforona di-isocianato de metacrilato de 2-hidroxi-etila  
PP-*g*-MAN: Polipropileno grafitizado com anidrido maleico  
PP-*g*-MMI: Polipropileno grafitizado com itaconato de monometila  
PP-*g*-OXA: Polipropileno grafitizado com oxazolina  
PP-*g*-PHB: Polipropileno grafitizado com poli(3-hidroxi-butirato)  
PPhomo: Polipropileno homopolímero  
PPhomo-*g*-OXA: Polipropileno homopolímero grafitizado com oxazolina  
PPL: Poli( $\beta$ -propiolactona)

PS: Poliestireno

PTFE: Politetrafluoretileno

PTMAT: Poli(adipato de tetrametileno-*co*-tereftalato)

PUR: Poliuretano

PVAC: Poli(acetato de vinila)

PVAL: Poli(álcool vinílico)

PVB: Poli(vinil butiral)

PVDF: Poli(fluoreto de vinilideno)

PVPh: Poli(4-vinilfenol).

SAN: poli(estireno-*co*-acrilonitrila)

SEBS: Copolímero tribloco estireno-etileno/butileno-estireno

SEBS-*g*-GMA: Copolímero tribloco estireno-etileno/butileno-estireno grafitizado com metacrilato de glicidila

SEBS-*g*-MAN: Copolímero tribloco estireno-etileno/butileno-estireno grafitizado com anidrido maleico

SEBS-*g*-OXA: Copolímero tribloco estireno-etileno/butileno-estireno grafitizado com oxazolína

SEP: Copolímero dibloco estireno-etileno/propileno

SEP-*g*-GMA: Copolímero dibloco estireno-etileno/propileno grafitizado com metacrilato de glicidila

SEPSEP: Copolímero tetrabloco estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno

SEPSEP-*g*-GMA: Copolímero tetrabloco estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno grafitizado com metacrilato de glicidila.

SLCI: Ionômero líquido-cristalino contendo um grupo lateral com ácido sulfônico

SLCP: Polímero líquido-cristalino contendo um grupo lateral termotrópico

TGA: Análise termogravimétrica

UV/VIS: Ultravioleta/Visível

UV: Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

T: temperatura

$D$ : diâmetro da gota da fase dispersa

$\Gamma$ : tensão interfacial entre a gota e matriz

$\eta_r$ : razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz

$\dot{\gamma}$ : taxa de cisalhamento

$\eta_m$ : viscosidade da fase matriz

$T_g$ : temperatura de transição vítrea

$T_m$ : temperatura de fusão

$\bar{M}_n$ : massa molar numérica média

$\bar{M}_w$ : massa molar ponderal média

n, x, y, z, t: grau de polimerização

$|\eta^*|$ : viscosidade complexa

$G'$ : módulo dinâmico de armazenamento

$G''$ : módulo dinâmico de perda

$\omega$ : frequência (rad/s)

$\eta_d$ : viscosidade da fase dispersa

$\lambda$ : comprimento de onda

$\bar{M}_{n_0}$ : massa molar numérica média do material não exposto à radiação UV

$\bar{M}_{n_t}$ : massa molar numérica média do material exposto à radiação UV por um tempo  $t$

$w_{c,h}$ : grau de cristalinidade por DSC

$\Delta H_m$ : entalpia de fusão

$\Delta H_{m,100\%}$ : entalpia de fusão do material 100% cristalino

$w_{c,x}$ : grau de cristalinidade por DRX

$m_i$ : massa da amostra ao início do ensaio de extração

$m_f$ : massa da amostra ao final do ensaio de extração

$m_0$ : massa da amostra antes do ensaio de perda de massa

$m_t$ : massa da amostra após o ensaio de perda de massa por um tempo  $t$

$T_m^0$ : temperatura de fusão no equilíbrio

$\sigma_e$ : energia livre de superfície dos cristais

$l$ : espessura dos cristais

$\Delta H_c$ : entalpia de fusão dos cristais

$f$ : fração em peso do polímero presente na mistura

$A$ : volume de HCl 0,1 N em mL gasto para titular a amostra em branco

$B$ : volume de HCl 0,1 N em mL gasto para titular a solução de KOH contida no respirômetro

$f_{HCl}$ : fator do HCl 0,1 N

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>2</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>3</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>13</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1 GENERALIDADES.....	18
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	21
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	22
<b>CAPÍTULO 2. COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDAS PP/PHB.....</b>	<b>23</b>
2.1 INTRODUÇÃO.....	23
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.2.1 Blendas poliméricas.....	23
a) <i>Generalidades</i> .....	23
b) <i>Blendas contendo PHB</i> .....	25
c) <i>Compatibilização de blendas poliméricas</i> .....	33
d) <i>Compatibilização de blendas de poliésteres com poliolefinas</i> .....	36
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
2.3.1 Materiais.....	54
2.3.2 Métodos.....	56
a) <i>Processamento das blendas e dos polímeros puros</i> .....	56
b) <i>Injeção das blendas e dos polímeros puros</i> .....	57
c) <i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i> .....	58
d) <i>Ensaio de tração</i> .....	58
e) <i>Ensaio de impacto</i> .....	58
f) <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR</i> .....	59
g) <i>Ensaio de reologia</i> .....	59
2.4 RESULTADOS.....	60
2.4.1 Efeito do protocolo de mistura nas propriedades da blendas PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA).....	60
2.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	60
2.4.1.2 Ensaio de impacto.....	61
2.4.2 Comparação entre a eficácia dos compatibilizantes.....	63
2.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	64
2.4.2.2 Propriedades mecânicas.....	66
2.4.2.3 Discussão dos resultados.....	69
2.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	81

<b>CAPÍTULO 3. FOTODEGRADAÇÃO DO PHB.....</b>	<b>83</b>
3.1 INTRODUÇÃO.....	83
3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	84
3.2.1 Degradação de polímeros.....	84
a) <i>Generalidades</i> .....	84
b) <i>Fotodegradação</i> .....	85
c) <i>Fotodegradação do PHB</i> .....	87
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	89
3.3.1 Materiais.....	89
3.3.2 Métodos.....	89
a) <i>Processamento dos materiais</i> .....	90
b) <i>Injeção dos materiais</i> .....	90
c) <i>Fotodegradação</i> .....	90
d) <i>Cromatografia de permeação em gel - GPC</i> .....	91
e) <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR</i> .....	92
f) <i>Ressonância Magnética Nuclear de Prótons - <sup>1</sup>H-RMN</i> .....	92
g) <i>Espectroscopia no Ultravioleta/Visível - UV/VIS</i> .....	92
h) <i>Calorimetria exploratória diferencial - DSC</i> .....	93
i) <i>Difração de Raios-X - DRX</i> .....	93
j) <i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i> .....	94
k) <i>Ensaio de extração</i> .....	94
l) <i>Ensaio de tração</i> .....	94
m) <i>Ensaio de impacto</i> .....	95
n) <i>Biodegradação (Ensaio de perda de massa)</i> .....	95
3.4 RESULTADOS .....	97
3.4.1 Mudanças estruturais.....	97
3.4.2 Mudanças químicas.....	104
3.4.3 Embranquecimento do PHB com a fotodegradação.....	109
3.4.4 Propriedades mecânicas.....	112
3.4.5 Biodegradação.....	114
3.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	116
<b>CAPÍTULO 4. INFLUÊNCIA DA FOTODEGRADAÇÃO SOBRE A BIODEGRADAÇÃO DA BLENDA PP/PHB.....</b>	<b>118</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	118
4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	118
4.2.1 Biodegradação.....	118
4.2.2 Polímeros biodegradáveis e polímeros convencionais.....	120
a) <i>Generalidades</i> .....	120
b) <i>Poli(3-hidroxiбутирато) (PHB)</i> .....	121
c) <i>Poliolefinas</i> .....	123
4.2.3 Biodegradação após a fotodegradação.....	124
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	139
4.3.1 Materiais.....	139
4.3.2 Métodos.....	139
a) <i>Processamento das blendas e dos polímeros puros</i> .....	139
b) <i>Injeção das blendas e dos polímeros puros</i> .....	140
c) <i>Fotodegradação</i> .....	140
d) <i>Biodegradação</i> .....	140
Ensaio de perda de massa.....	140
Ensaio de respirometria de Bartha.....	141

e) <i>Calorimetria exploratória diferencial - DSC</i> .....	144
f) <i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i> .....	145
g) <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR</i> .....	146
h) <i>Cromatografia de permeação em gel - GPC</i> .....	146
i) <i>Espectroscopia no Ultravioleta/Visível - UV/VIS</i> .....	147
4.4 RESULTADOS.....	148
4.4.1 Ensaio de perda de massa.....	148
4.4.1.1 Amostras sem prévia fotodegradação.....	148
4.4.1.2 Amostras após fotodegradação.....	156
4.4.2 Ensaio de respirometria de Bartha.....	157
4.4.2.1 Quantidade de gás carbônico produzido.....	157
a) <i>Amostras sem prévia fotodegradação</i> .....	158
b) <i>Amostras após fotodegradação</i> .....	160
4.4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.....	164
4.4.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC.....	167
4.4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	174
4.4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	178
Seção transversal.....	178
Superfície.....	179
4.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	189
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>192</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	192
5.2 CONCLUSÕES PARCIAIS DOS ESTUDOS.....	192
5.2.1 Estudo da compatibilização da blenda PP/PHB.....	192
5.2.2 Estudo da fotodegradação do PHB.....	193
5.2.3 Estudo da influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB.....	194
5.3 CONCLUSÕES FINAIS.....	194
5.4 CONTRIBUIÇÕES PARA O CONHECIMENTO.....	196
5.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	196
5.5.1 Estudo da compatibilização da blenda PP/PHB.....	197
5.5.2 Estudo da fotodegradação do PHB.....	197
5.5.3 Estudo da influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB.....	198
<b>CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>199</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>222</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>224</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>227</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>231</b>

# CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 GENERALIDADES

Na sociedade contemporânea, os polímeros vêm substituindo gradualmente os materiais convencionais em quase todos os setores da economia, não só por seu baixo custo, mas também em virtude do desenvolvimento contínuo de sua funcionalidade. Além do apelo visual comercialmente interessante, as suas propriedades os fazem tecnologicamente atraentes. Dentre estas propriedades uma delas se destaca: a durabilidade dos materiais poliméricos. Todavia, é esta mesma propriedade que os coloca como alvo de importantes discussões acerca de seus impactos sobre o meio ambiente, uma vez que, grande parte dos polímeros convencionais é resistente a ataques químicos e biológicos, o que faz com que estes materiais levem mais de uma centena de anos para se decompor. Sendo assim, um sério problema surge em paralelo ao crescente uso dos polímeros no mercado: a enorme quantidade de resíduos produzidos nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos.

Atualmente são produzidos e consumidos 20 vezes mais plásticos do que há 50 anos. Nos Estados Unidos, da massa total de lixo produzido por ano, 4 a 7% correspondem a plásticos, o que em volume equivale à quantia de 15 a 20% [1]. A produção de plásticos no Brasil no ano de 2008 foi de 5,1 milhões de toneladas, representando um crescimento de 5% em relação a 2007 e 32% em relação ao ano de 2000 [2]. Segundo a Abrelpe (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais) 16,5% dos resíduos da coleta seletiva no Brasil são constituídos de material plástico. Desta fração, somente 19,4% foram reciclados mecanicamente em 2007 [2]. No ano de 2003, este índice foi de 18,3%, o que indica que o crescimento da reciclagem no Brasil não vem acompanhando o crescimento nacional de produção de material plástico. Em outras palavras, mais de 80% de todos os plásticos são usados apenas uma vez e depois são descartados em aterros sanitários, lixões, ruas e cursos d'água. Além do aumento dos custos de coleta, transporte e disposição final dos resíduos, existem outros graves impactos decorrentes desta realidade: o comprometimento da capacidade e o retardamento da decomposição dos demais resíduos contidos nos aterros devido ao grande volume ocupado pelos plásticos; o entupimento do sistema de drenagem pluvial das cidades, gerando inundações; e os milhares de animais que morrem sufocados ao ingerir embalagens plásticas [3]. Segundo a pesquisa de uma universidade da Inglaterra e do

Greenpeace, 15 milhões de toneladas de detritos – principalmente garrafas e outras embalagens plásticas – são lançadas nas praias do Mar Mediterrâneo por ano [4]. Cerca de 30% desses detritos permanecem visíveis na superfície e os demais 70% são responsáveis por um enorme dano na fauna. Calcula-se que 50.000 focas morram por ano por confundir objetos plásticos com alimentos.

Para o gerenciamento dos problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelos resíduos plásticos, são propostas três soluções: reciclagem, incineração e uso de polímeros biodegradáveis [5]. Dentre essas alternativas, os polímeros biodegradáveis têm sido alçados a uma posição de destaque. Dessa maneira, as pesquisas em torno desses materiais também têm adquirido fundamental importância. Além do aspecto ambiental, o esgotamento da principal fonte de matéria-prima para os polímeros sintéticos – o petróleo – implica em se acelerar a busca por alternativas viáveis [5].

Um polímero biodegradável pode ser definido como aquele que pode ser degradado pela ação de microrganismos, tais como bactérias e fungos [5]. Na realidade, todos os polímeros são biodegradáveis, só que em escalas de tempos diferentes. Os polímeros hoje chamados de biodegradáveis são aqueles que conseguem se decompor rapidamente (o tempo pode variar de poucos meses até dois anos em média), enquanto a grande maioria dos polímeros (os ditos não biodegradáveis) leva centenas de anos para ser bioassimilado. Por convenção, no texto deste trabalho, serão chamados de polímeros biodegradáveis aqueles capazes de serem completamente biodegradados num tempo curto.

Dentre os polímeros biodegradáveis existentes, a família dos Poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) tem despertado muito interesse, em razão da sua alta biodegradabilidade, obtenção a partir de fontes renováveis e versatilidade em função da possibilidade de se produzir diversos copolímeros dentro desta família. A tecnologia de produção dos PHAs é baseada na conversão microbiológica de bactérias do gênero alcalígenas e outros, que consomem o açúcar proveniente da cana ou de outras plantas, transformando parte dele em grânulos intracelulares que são poliésteres obtidos em sua forma final após os processos de extração, separação e purificação. O homopolímero Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) é um dos membros da família dos PHAs que mais tem sido pesquisado. O PHB possui alta regularidade de cadeia polimérica, alto peso molecular e é um termoplástico com temperatura de fusão próxima à do Polipropileno (PP). Apesar de todas as suas vantagens, a utilização do PHB como substituto de outros termoplásticos convencionais é bastante limitada em função da sua estreita janela de processamento (decomposição térmica em temperaturas próximas à temperatura de fusão), do seu alto custo e da sua fragilidade. Essa fragilidade do PHB é devida tanto a sua temperatura

de transição vítrea (cerca de 5°C), que situa-se acima da maioria dos termoplásticos semicristalinos, como a sua alta cristalinidade (em geral por volta de 60%), que ocorre na forma de grandes esferulitos [6]. Esses esferulitos podem atingir tamanhos na ordem de centímetros de acordo com o tratamento térmico a que o material for submetido.

Existem muitas pesquisas em torno do PHB para que este material possa ter uma maior gama de aplicações. As mudanças na síntese do PHB e a síntese de copolímeros são eficazes em se produzir um material com melhores propriedades térmicas e mecânicas, mantendo-se a biodegradabilidade, entretanto o custo do produto final torna-se ainda maior. A mistura do PHB com outros polímeros que possuam melhores propriedades de engenharia é um método mais rápido, versátil e menos custoso de se obter um produto com possibilidades de aplicação. Esta alternativa já é bem conhecida, pois o estudo de blendas de polímeros convencionais com biopolímeros é alvo de diversas pesquisas há anos [7- 73].

Sendo assim, a mistura de polímeros convencionais com biopolímeros é um dos meios de se minimizar a problemática causada pelo acúmulo de plásticos no meio ambiente e as limitações de desempenho dos polímeros biodegradáveis atuais. Em alguns casos somente o componente biodegradável sofre decomposição, sendo o componente não biodegradável apenas quebrado em pequenos pedaços e dissipado [69], entretanto, em outras situações, a adição do biopolímero pode contribuir para a quebra das moléculas do polímero não biodegradável [68]. No caso de blendas de Polietileno (PE) com amido foi apontado que o consumo do amido pelos microrganismos deixou a matriz de PE com buracos e poros, o que aumentou a sua área superficial para a ocorrência de reações de oxidação e de biodegradação [70,71].

Na tentativa de se acelerar ainda mais a biodegradação de polímeros convencionais e suas blendas, a prévia exposição à radiação ultravioleta (fotodegradação) tem sido empregada como uma importante ferramenta [68-72,74- 78]. Tal estratégia reside no fato de obter-se através da radiação UV um material com menor massa molar contendo grupos funcionais específicos, cujas cadeias apresentam maior possibilidade de serem consumidas pelos microrganismos. O estudo desta ferramenta é de grande relevância visto que os polímeros, ao serem descartados no meio ambiente, poderão entrar em contato naturalmente com a radiação solar e, assim, sofrerem o processo de fotodegradação. É muito importante frisar que a exposição à radiação UV deve ocorrer ao fim da vida útil dos materiais, já que antes causaria uma grande fragilização nos mesmos, limitando as suas aplicações.

Neste trabalho o PHB foi misturado com o PP. O PP trata-se de um polímero sintético e não biodegradável que é altamente utilizado em uma infinidade de aplicações, sendo o

segundo termoplástico mais vendido no mundo. O PP, por ser um polímero de alta massa molar constituído somente de átomos de carbono e hidrogênio, é praticamente inerte quando colocado na presença de microrganismos.

Nesse sentido, uma blenda formada pelo PP e pelo PHB torna-se um estudo estratégico, uma vez que pode-se aliar a biodegradabilidade do PHB à processabilidade e às diversas características do PP que o tornam extremamente utilizado na atualidade. Além disso, o fato dos dois materiais possuírem temperaturas de fusão muito próximas permite a viabilidade do processamento da mistura formada por eles. Esta blenda foi muito pouco estudada até o momento, tratando-se, portanto, de uma nova mistura que possui um amplo campo de investigação.

O PP e o PHB são polímeros imiscíveis e incompatíveis devido as suas diferentes estruturas químicas. Por este motivo, a compatibilização da blenda foi estudada com o intuito de se obter um material com melhores propriedades mecânicas. Em função da alta estabilidade ambiental do PP, a avaliação da influência de uma anterior ação da radiação ultravioleta sobre a biodegradabilidade das blendas e do PP puro é de grande interesse e também foi investigada neste projeto. Além disso, foi realizado um esclarecimento de como o PHB se comporta diante da radiação UV, visto que a literatura atual carece de informações sobre o assunto. Esta informação também é de grande importância para ajudar a compreender a biodegradabilidade do PHB e das misturas PP/PHB após a exposição à radiação UV.

## **1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO**

Os principais objetivos deste projeto são:

- Obter a blenda PP/PHB;
- Avaliar um compatibilizante para a blenda PP/PHB;
- Estudar a fotodegradação do PHB;
- Elucidar o grau de influência de uma anterior ação da radiação UV frente a biodegradação do PP, do PHB e das misturas formadas por eles.

### **1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE**

A presente tese encontra-se dividida em capítulos conforme os estudos específicos conduzidos nesta pesquisa. Cada capítulo é dividido em subitens, como: introdução, revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e conclusões, todos concernentes ao conteúdo explorado por cada capítulo. O Capítulo 2 refere-se ao estudo da compatibilização da blenda PP/PHB, o Capítulo 3 ao estudo da fotodegradação do PHB e o Capítulo 4 ao estudo da influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB. As conclusões finais, contribuições para o conhecimento e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5. Por fim, o Capítulo 6 fornece a lista de referências bibliográficas.

Nas revisões bibliográficas apresentadas em cada capítulo, optou-se por fazer um breve texto sobre os tópicos mais gerais abrangidos nesta pesquisa (tais como blendas poliméricas, fotodegradação e biodegradação), apontando-se referências de livros onde se podem encontrar maiores informações sobre estes assuntos. Em relação aos tópicos mais específicos que foram abordados neste trabalho (tais como compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres e o uso da biodegradação após a fotodegradação) são apresentados textos mais longos, mostrando-se os principais resultados das pesquisas nestas áreas.

## **CAPÍTULO 2. COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDAS PP/PHB**

### **2.1 INTRODUÇÃO**

A blenda Polipropileno/Poli(3-hidroxi-butirato) (PP/PHB) é uma mistura imiscível e incompatível em razão da diferença de estrutura química e de polaridade entre o PP e o PHB. Sendo assim, a sua compatibilização é de fundamental importância para a obtenção de um material com boas propriedades mecânicas. Esta blenda ainda não foi alvo de muitos estudos até o momento e, conseqüentemente, a sua compatibilização ainda não é um tema conhecido. Desta forma, antes de se investigar a degradação destas misturas, é necessário estudar a sua compatibilização para se produzir um material que tenha possibilidades de encontrar aplicações.

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre blendas poliméricas, o estado da arte de blendas de PHB (dando enfoque às blendas PP/PHB que já foram objeto de estudo na literatura), compatibilização de blendas poliméricas e compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres. Serão mostrados também os materiais e métodos, resultados e conclusões do estudo a respeito da compatibilização da blenda PP/PHB.

### **2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.2.1 Blendas poliméricas**

##### ***a) Generalidades***

Blendas poliméricas são materiais originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. O desenvolvimento de blendas poliméricas foi impulsionado por motivações de ordem econômica e técnica. Do ponto de vista econômico, a sua fabricação é um processo muito menos dispendioso do que a produção

de novos polímeros. Dentre as razões técnicas, tem-se que essas misturas possuem propriedades que representam o sinergismo entre seus diferentes componentes, resultando em um material extremamente versátil com uma série de aplicações [79].

As misturas poliméricas podem ser classificadas em dois grupos: as miscíveis e as imiscíveis. Os polímeros podem ser miscíveis termodinamicamente e formar, quando misturados, uma fase homogênea. A miscibilidade ocorre quando há uma mistura íntima dos segmentos moleculares sem que haja qualquer segregação, ou seja, uma blenda miscível é aquela que apresenta uma única fase [80]. As interações específicas que podem ser de origem física ou química são responsáveis pela miscibilidade entre polímeros por contribuírem para que o calor de mistura seja negativo. Entretanto, a maior parte dos polímeros é imiscível termodinamicamente, o que significa que o processo de mistura produz um aumento da energia livre do sistema. Os polímeros imiscíveis quando misturados formam um produto não homogêneo, que apresenta duas ou mais fases distintas, de fraca adesão entre os componentes. Em muitas aplicações este fato não representa problema, já que a miscibilidade não é uma condição desejável. Na presença de duas ou mais fases, pode-se controlar melhor as propriedades da mistura, monitorando-se a evolução da sua morfologia que, por sua vez, condiciona as propriedades das mesmas [81]. Num sistema polimérico imiscível é possível através da adição de um terceiro componente (agente compatibilizante) ou ainda através de uma reação interfacial entre os componentes, melhorar a adesão entre os polímeros resultando em uma blenda polimérica compatível, que é aquela que possui propriedades de engenharia satisfatórias. A compatibilidade entre os componentes de um sistema polimérico imiscível é um fator fundamental nas propriedades físico-mecânicas do produto final. A compatibilidade representa os estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Sendo assim, pode-se ter um sistema polimérico imiscível, porém, compatível. Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades estão bem abaixo dos valores dos polímeros puros. A miscibilidade, portanto, é um termo termodinâmico, enquanto a compatibilidade é um termo tecnológico/comercial. A compatibilização de blendas poliméricas será melhor discutida no decorrer desta revisão bibliográfica.

Maiores informações sobre blendas poliméricas podem ser encontrados em Utracki, Favis e Paul [82-84].

### b) *Blendas contendo PHB*

Blendas de PHB têm sido preparadas por vários pesquisadores com uma série de outros materiais poliméricos biodegradáveis ou não. As misturas a partir do copolímero PHBV e da forma atáctica do PHB, obtido sinteticamente através da polimerização da  $\beta$ -butirolactona, também têm sido largamente estudadas. Nesta revisão serão enfocadas as misturas feitas a partir do homopolímero bacteriano PHB.

As Tabelas 1 e 2 apresentam de forma esquemática os polímeros que já foram misturados ao PHB, destacando as suas diferenças quanto ao fato de serem ou não biodegradáveis e miscíveis com o PHB. Na Tabela 2 os polímeros naturais referem-se àqueles obtidos a partir de vegetais e de bactérias.

Tabela 1 - Misturas de PHB com um polímero não biodegradável

Miscíveis		Imiscíveis		Miscibilidade limitada	Miscibilidade desconhecida
		PEBD [30-32]	POM [45]		
PEG [7-11]		PPhomo [33-35]	PCHMA [46,47]	PMMA [33,46,47,52-57]	Nylon 6,6 [34]
PVAC [12-19]	PMA [27]	PGMA [36,37]	ENR [48,49]	EVA [58,59]	EBR [65]
PVPh [20-22]	P(VDC-co-AN) [28,29]	PPcopo [38-42]	PIR [50]	P(ECH-co-EO) [60,61]	PBA [66]
PVDF [23-26]		PVB [43,44]	PIR-g-PVAC [50]	PECH [46,61-64]	PUR [67]
		EPDM [44]	PPC [51]		

Tabela 2 - Misturas de PHB com um polímero biodegradável

Miscíveis		Imiscíveis		Miscibilidade limitada	Miscibilidade desconhecida
Natural	CP [85,86]	Quitina [93-94]	EtC [29,103,104]	PHBV [111 - 117]	Lignina [118,119] PHV [120]
	CAB [87 - 91]	Quitosana [93- 97]	Amido [105- 107]		
	CAP [92]	PHBHHx [98 - 102]	PHO [108,109]		
			P(6HHx) [110]		
Sintético			PCL [19,91,121,125,133- 139]	PVAL [34,141 - 146]	PBS [159]
	PEO [121 - 131]		PBSA [140]	PLA [91,138,147 - 151]	PELA [138,160]
	P(CL-co-LA) [132]		PBSC [140]	aPHB [152 - 158]	PECL [138]
			PPL [117]		AAC [161]

No que se refere à miscibilidade, algumas vezes dentro do próprio estudo os pesquisadores observaram diferença nesta propriedade em função da composição da blenda ou da composição do copolímero utilizado como um dos componentes da mistura. Por exemplo, nas blendas PHB/PHBV a miscibilidade diminuiu com o aumento do percentual de hidroxivalerato no PHBV [111], e o comportamento inverso foi observado em blendas PHB/EVA, em relação à quantidade de acetato de vinila contida no EVA [59]. Situações em que a miscibilidade é função da composição da blenda foram encontradas nas misturas de PHB com PVAL [145] e PMMA [47]. Existem também resultados contraditórios reportados em trabalhos diferentes sobre a miscibilidade de uma dada mistura. Apesar das blendas PHB/PECH já terem sido apontadas como miscíveis, um dos trabalhos reportou a sua imiscibilidade [61], o que foi atribuído à massa molar dos polímeros utilizados apresentar maior valor que nos trabalhos anteriores.

A imiscibilidade das blendas não representa um problema do ponto de vista ambiental. De fato, o aumento da miscibilidade do PHB com outros materiais não biodegradáveis pode diminuir a sua perda de massa em função da dificuldade de acesso das enzimas as suas cadeias. No caso de blendas miscíveis, o ataque enzimático às cadeias de PHB, que tem seu início na fase amorfa, só é efetivo se essa fase apresentar mobilidade [46].

As misturas imiscíveis de PHB com polímeros não biodegradáveis serão mais detalhadas a seguir, por ser o caso da blenda PP/PHB estudada neste trabalho.

Os objetivos dos estudos das blendas imiscíveis de PHB com polímeros não biodegradáveis são diversos. Muitos trabalhos empenharam-se em verificar a miscibilidade do sistema [37,43,46,47,49], em aumentar a estabilidade térmica do PHB [33,36,42], em tenacificar o PHB através da adição de um componente borrachoso [44,48,50], e em estudar as reações que ocorrem entre o PHB e os grupos epóxi de certos polímeros [36,49]. Existem também os trabalhos que estudaram várias propriedades simultaneamente, tais como térmicas, morfológicas, mecânicas e biodegradativas [31,38,44], e os que investigaram o uso de compatibilizantes [31,34,48,50,51].

Alguns trabalhos serão resumidos a seguir, sendo agrupados por tipo de propriedade investigada. Primeiramente serão tratados os estudos a respeito da composição e do método de preparação das misturas, seguidos dos estudos sobre a influência da mistura na cristalinidade do PHB e por fim as tentativas de compatibilização das blendas serão apresentadas.

Em relação à composição das misturas, a maioria dos trabalhos utilizou uma ampla gama de valores, que variou aproximadamente entre 20 a 80% de PHB [37,44,47,49,50]. Muitas

destas pesquisas visaram, dentre outros objetivos, o estudo da miscibilidade entre os dois componentes formadores da mistura [37,43,44,47,49]. Dentre os estudos que se focaram nas propriedades de engenharia das blendas, tais como a compatibilidade, as propriedades mecânicas e o potencial biodegradativo, como é o caso do presente trabalho, o teor de PHB costuma variar de 10 a 50% [31,34,38]. A taxa de biodegradação das blendas pode ser otimizada em composições com maior quantidade de PHB (>50%), entretanto, neste caso, torna-se difícil evitar a deterioração significativa das propriedades mecânicas do produto final.

Muitos trabalhos utilizaram como método de preparação das blendas a dissolução de seus componentes num solvente comum, seguido da evaporação do mesmo [36-38,49-51]. O solvente utilizado na maioria dos casos foi o clorofórmio [36,37,49,50]. Em alguns estudos as misturas foram obtidas a partir dos polímeros no estado fundido em misturadores [34,43,44] e em extrusoras [31,32,35,48]. Enquanto o método via solução evita a decomposição térmica do PHB, o processamento no estado fundido gera uma maior produtividade e é mais correto do ponto de vista ambiental, já que nele não ocorre descarte de solvente.

A formação da mistura geralmente causa a diminuição da cristalinidade do PHB [31,32,41,48]. Isto ocorreu, na maioria dos casos, quando as misturas foram preparadas através de extrusoras [31,32,48]. Os níveis de redução da cristalinidade do PHB nas blendas são bem significativos: de 70% para o PHB puro a 50% para o PHB contido na blenda PEBD/PHB 84/16 [32] e de 62% para o PHB puro a 3% para o PHB contido na blenda PEBD/PHB 80/20 [31]. No primeiro caso o PHB puro foi processado em condições idênticas às da blenda, já no segundo caso não foi informado se isto foi feito, gerando dúvidas se esta tão alta redução da cristalinidade ocorre devido ao processamento e/ou à presença do PEBD. A redução da cristalinidade do PHB pode ser interessante, visto que a sua degradação enzimática aumenta com a diminuição da sua cristalinidade.

A compatibilização das blendas foi avaliada através da adição de polibutadieno modificado com anidrido maleico às misturas PHB/borracha natural [48], de PVAC às misturas PHB/PPC [51], de óleo vegetal e estearato de alumínio às misturas PHB/PEBD [31], de PP-g-PHB às misturas PHB/PP [34], e através do uso do PIR-g-PVAC como segundo componente da blenda PHB/PIR [50]. A compatibilização foi alcançada em diferentes níveis nesses sistemas, em geral causando a redução do tamanho da fase dispersa [31,34,48,50,51], o aumento das propriedades mecânicas [31,48,50,51], uma maior homogeneidade de dispersão da fase dispersa sobre a matriz [31], e a obtenção de um único pico de fusão [31]. O PHB

tenacificado foi obtido nas blendas PHB/borracha natural compatibilizadas, através de um aumento de cerca de 440% na resistência ao impacto [48].

Blendas de PHB com PP foram muito pouco estudadas até o momento. Os estudos encontrados sobre o assunto, incluindo homopolímeros e copolímeros de PP (PPhomo e PPcopo), são mostrados na Tabela 3 a seguir. Os significados de todas as siglas utilizadas nesta tabela podem ser encontradas na lista de abreviaturas presente neste documento.

Tabela 3 - Estado da arte das blendas PP/PHB

Componentes da blenda	Composição	Preparação	Objetivo do estudo	Principais resultados	Revista e ano	Ref.
PPhomo/PHB Compatibilizante: PP-g-PHB	Teor de PHB: 5-50% Teor de PP-g- PHB: 5%	Obtenção do PP-g-PHB: 1) Alcólise do PHB; 2) Grafitação do anidrido maleico no PP; 3) Reação entre PHB-OH e PP-g- MAN na presença de piridina (catalisador)  Obtenção das blendas: Mixer T = 170°C Tempo = 15 min	Síntese do PP-g-PHB e seu uso como compatibilizante da blenda PPhomo/PHB	-A existência do copolímero PP-g-PHB foi confirmada por FTIR; -O PP-g-PHB atuou como agente interfacial na blenda PPhomo/PHB, reduzindo os domínios de PHB dispersos na matriz de PPhomo; -As blendas compatibilizadas apresentaram maior tensão de escoamento e menores valores de alongamento no escoamento e tensão e alongamento na ruptura do que as blendas não compatibilizadas; -Segundo os autores, a síntese do PP-g-PHB pode ser otimizada, visto que o copolímero devia conter poucas cadeias laterais de PHB devido à baixa reatividade entre o grupo álcool do PHB com o grupo anidrido maleico do PP-g-MAN. Além disso, como não foi possível eliminar completamente o PP-g-MAN não reagido, a quantidade de PP-g-PHB de fato adicionada deve ter sido menor que 5%; -Para a otimização da síntese do PP-g-PHB, foi sugerido o uso de um diferente tipo de catalisador, bem como a modificação do PHB com grupos mais reativos, tais como as amins.	Polymer-Plastics Technology and Engineering 1994	34
PPhomo/PHB	PHB/PPhomo 90/10, 75/25 e 50/50	Extrusora mono- rosca T = 140 – 193°C	Estudo das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação dos materiais após o processamento	-O PHB apresentou um pico de cristalização no seu aquecimento em torno de 55°C, que é a acomodação de segmentos de cadeia que não puderam se cristalizar anteriormente. Este pico não foi observado nas blendas, o que indicou que o PPhomo reduziu a força de atração molecular entre as cadeias de PHB, aumentando a sua mobilidade e permitindo que todas as cadeias se cristalizassem durante o resfriamento;	Materials Research 2009	35

				<p>-O PHB e o PPhomo possuem temperaturas de fusão muito próximas, e as suas misturas apresentaram um pico amplo de fusão nesta região, o que impediu a determinação da miscibilidade entre estes dois polímeros por ensaios de DSC;</p> <p>-As análises de MEV mostraram que o PPhomo e o PHB formaram duas fases em todas as composições estudadas;</p> <p>-A dureza da blenda diminuiu com o aumento do teor de PPhomo;</p> <p>-A resistência ao impacto aumentou nas blendas PHB/PPhomo 75/25 e 50/50 em relação ao PHB puro, sendo este aumento foi maior para a composição 75/25 (32% de aumento);</p> <p>-As blendas PHB/PPhomo 75/25 e 50/50 apresentaram menor módulo e resistência a tração e maior alongamento do que o PHB puro (o alongamento aumentou em 80% para a composição 50/50). Já a blenda 90/10 apresentou menor alongamento em relação ao PHB;</p> <p>-A perda de massa do PHB puro foi elevada com o aumento do pH do solo de 7 a 11 (o valor de perda de massa após 90 dias em pH 11 foi de 5,3%). Já a blenda PHB/PPhomo 90/10 apresentou maior perda de massa após 90 dias de biodegradação em pH 9 (3,2%);</p> <p>-O fato dos materiais terem sido mais degradados em pH mais elevados se deve ao aumento na taxa de degradação hidrolítica do PHB, que é catalisada em meio alcalino;</p> <p>-O PHB e a blenda PHB/PPhomo 90/10 apresentaram uma redução no seu módulo e resistência a tração e um aumento no seu alongamento após 90 dias de biodegradação.</p>		
--	--	--	--	--	--	--

PPcopo/PHB	PPcopo/PHB 90/10, 70/30 e 50/50	<p>O PHB foi obtido sinteticamente através da polimerização da <math>\beta</math>-butirolactona</p> <p>O PPcopo foi previamente oxidado na presença de <math>H_2O_2</math></p> <p>O PHB sintético e o PPcopo oxidado foram preparados através de dissolução em xileno, seguido de evaporação do solvente</p>	Estudo das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação dos materiais	<p>-A oxidação do PPcopo resultou num decréscimo da viscosidade, cristalinidade, entalpia de fusão e resistência a tração do polímero. Entretanto, o PPcopo modificado praticamente não foi biodegradado, mostrando que a oxidação não foi suficiente para produzir grupos hidrofílicos como carbonilas e hidroxilas, que iriam facilitar as interações entre o PPcopo e as enzimas;</p> <p>-No entanto, a oxidação do PPcopo foi eficaz em promover interações com o PHB, através de forças de van der Waals ou pontes de hidrogênio entre os grupos carbonila e hidroxila dos componentes da blenda;</p> <p>-Os resultados mostraram que, a medida que se aumentou o teor de PHB na blenda, a biodegradação da mesma foi elevada enquanto as propriedades mecânicas decresceram. Os valores máximos de cristalinidade e de propriedades mecânicas, assim como o menor potencial biodegradativo, foram obtidos para a composição PPcopo/PHB 90/10;</p> <p>-Os microrganismos tiveram dificuldade em atacar o PPcopo nas blendas, mas análises de MEV revelaram que os mesmos puderam destruir parte da superfície do filme;</p> <p>-Foi feita uma comparação entre a biodegradação do PHB sintético e do PHB bacterial, mostrando que no primeiro caso a perda de massa foi muito menor.</p>	Polymer International 2006	38
PPcopo/PHB	PPcopo/PHB 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 contendo ou não 1% de aditivo pró-oxidante e 3% de compatibili-	Extrusora	Estudo das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação dos materiais	<p>-O aumento do teor de PPcopo nas blendas causou o aumento do alongamento da ruptura e da resistência ao impacto, e a diminuição da resistência a tração, do módulo e da temperatura de distorção térmica dos materiais;</p> <p>-Após 180 dias de biodegradação as blendas PPcopo/PHB 56/40 e 36/60 apresentaram uma queda de cerca de 30% na sua resistência a tração,</p>	Congresso Plastshow 2010	39

	zante			15% no seu alongamento e 14% na sua massa. No caso da resistência a tração e da perda de massa, estas reduções foram maiores na blenda 56/40 do que no PHB puro; -A redução nas mesmas propriedades após 180 dias de biodegradação da blenda PPcopo/PHB 56/40 foi maior quando o material foi previamente exposto numa estufa a 90°C por 10 dias.		
PPcopo/PHB	PHB/PPcopo 85/15 e 70/30  Razão etileno/propileno no PPcopo: 2,0	Solução em clorofórmio	Influência da adição de um 2º componente borrachoso (que não se cristaliza) na miscibilidade, morfologia, cristalização e propriedades térmicas de blendas baseadas em PHB	-O PHB e o PPcopo mostraram-se imiscíveis; -A taxa de crescimento radial dos esferulitos de PHB não se alterou com o aumento do teor de PPcopo nas blendas; -Durante o crescimento dos cristais de PHB as partículas de PPcopo foram inicialmente rejeitadas posteriormente se localizando nas regiões intraesferulíticas.	Polymer 1989	41
PPcopo/PHB	NC	NC	Estudo das propriedades térmicas	-A temperatura de cristalização do PHB diminui nas blendas em torno de 4-6°C; -A constante da taxa de cristalização do PHB nas blendas foi reduzida em relação ao PHB puro; -Sugeriu-se que a nucleação do PHB nas blendas foi suprimida pela adição do PPcopo.	Journal of the Balkan Tribological Association 2003	40
PPcopo/PHB	NC	NC	Estrutura e propriedades térmicas	-Ocorreu inversão de fase na blenda contendo 50% de PHB; -A cristalinidade do PHB diminuiu com o aumento do teor de PPcopo contido nas blendas; -A taxa de degradação térmica do PHB aumentou nas blendas em relação ao PHB puro, e a do PPcopo diminuiu em relação ao PPcopo puro.	Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites 2002	42
PPhomo/PHB	NC <sup>a</sup>	NC	Decomposição dos polímeros por termogravimetria	-Quantidades residuais da decomposição térmica do PHB afetaram a decomposição subsequente do PPhomo em produtos voláteis.	Iranian Journal of Polymer Science & Technology 1995	33

a: NC: Informação não conhecida

### *c) Compatibilização de blendas poliméricas*

A compatibilização é uma ferramenta muito importante para a obtenção de uma blenda com propriedades de engenharia satisfatórias quando os dois componentes da mistura são imiscíveis, como é o caso da blenda PP/PHB estudada neste trabalho. A adição de um compatibilizante contribui para a existência de uma “miscibilidade parcial” entre dois componentes imiscíveis de uma mistura (é importante frisar que esta “miscibilidade parcial” não envolve a miscibilidade termodinâmica dos polímeros, o que resultaria num material homogêneo). A “miscibilidade parcial” se traduz por uma interpenetração das moléculas de ambos os polímeros na interface e por um aumento da espessura da mesma, assim como por uma diminuição da tensão interfacial entre os dois componentes formadores da mistura [79]. As principais implicações morfológicas da adição de um compatibilizante são a redução do tamanho da fase dispersa e a redução da coalescência entre as gotas, o que causa uma estabilização na morfologia obtida. A redução do tamanho da fase dispersa está diretamente relacionada com a diminuição da tensão interfacial, conforme quantifica a relação obtida por Wu para uma morfologia de dispersão de gotas [162]:

$$D = \frac{4\Gamma \eta_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (1)$$

Onde:  $D$  é o diâmetro da gota da fase dispersa,  $\Gamma$  é a tensão interfacial entre a gota e matriz,  $\eta_r$  é a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz (o sinal positivo do expoente se aplica quando  $\eta_r > 1$ , e o sinal negativo se aplica quando  $\eta_r < 1$ ),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e  $\eta_m$  é a viscosidade da fase matriz. A redução da coalescência, por sua vez, está relacionada com o impedimento estérico trazido pelas moléculas do compatibilizante, conforme ilustra a Figura 1. A interface ilustrada nesta figura consiste de uma ou mais camadas do compatibilizante. Quando o fluido da matriz tenta ser drenado a medida que as gotas se aproximam, este compatibilizante impede que as mesmas se encontrem. Como a viscosidade na interface aumenta com a adição de um compatibilizante, torna-se difícil movê-lo desta região. Se há compatibilizante suficiente na interface, uma “interfase” é formada, que tem de ser vencida para que a coalescência ocorra [163].

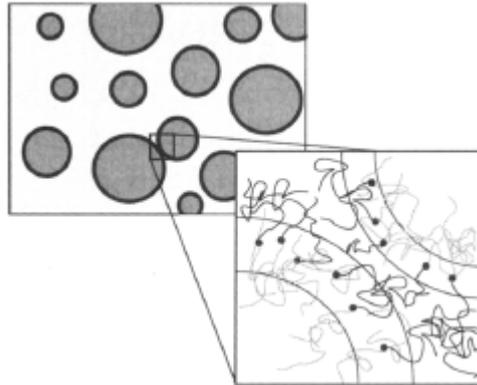


Figura 1 - Mecanismo da estabilização da morfologia, através da supressão da coalescência trazida pelo uso de compatibilizantes [163]

Existe uma série de estratégias disponíveis para se compatibilizar blendas poliméricas. Uma revisão sobre o tema foi elaborada por Koning e colaboradores [164]. As principais estratégias utilizadas residem na adição de um terceiro componente na mistura, tais como copolímeros em bloco e grafitizados, polímeros reativos, compostos de baixa massa molar, ionômeros, agentes de reticulação, cargas inorgânicas e catalisadores. Existe também a opção de se induzir a reação entre os dois componentes da mistura através de degradação mecânica ou através da modificação química de um ou de ambos polímeros, fazendo-se surgir interações específicas entre os mesmos. Dentre essas alternativas, as mais utilizadas são a adição de copolímeros em bloco, copolímeros grafitizados e polímeros reativos às misturas.

Os copolímeros em bloco ou grafitizados normalmente são aplicados em misturas de homopolímeros que possuam unidades repetitivas idênticas ou similares quimicamente a cada segmento do copolímero utilizado. No caso de copolímeros dibloco existem, basicamente, três possíveis sistemas: mistura A/B onde é utilizado o copolímero A-B; mistura A/B onde é utilizado o copolímero A-C, sendo C miscível com B; e mistura A/B, onde é utilizado o copolímero C-D, sendo C miscível com A e D miscível com B. Este tipo de compatibilização é denominada de compatibilização física, pois não ocorre reação química entre os componentes da blenda, sendo normalmente utilizada em misturas de polímeros apolares que não possuam grupos funcionais reativos.

Os polímeros reativos são utilizados quando são miscíveis com um dos componentes da blenda e reativos com os grupos funcionais do segundo componente da blenda, resultando na formação *in-situ* de copolímeros em bloco ou grafitizados. Neste caso, a compatibilização é conhecida como compatibilização reativa. Esta técnica apresenta algumas vantagens sobre a compatibilização física, já que normalmente os polímeros reativos são materiais de massa

molar mais baixa que podem se difundir de forma mais rápida até a interface. Esta difusão mais rápida é de extrema importância em vista dos baixos tempos de processamento normalmente aplicados durante a formação das misturas. Um par de polímeros A e B, dado que somente B possua grupos funcionais reativos (X), pode ser compatibilizado por um polímero reativo A-Y ou C-Y, sendo Y um grupo que apresente reatividade com X, e C miscível com A. Existem diversas configurações possíveis para este sistema, em função do componente B e do polímero reativo apresentarem os grupos funcionais X e Y no fim ou ao longo da cadeia, o que ocasiona a formação de copolímeros em bloco, grafitizados ou ramificados, conforme ilustra a Figura 2. Segundo Macosko e colaboradores, a presença do grupo funcional no fim da cadeia do componente reativo da blenda é mais favorável à compatibilização do que quando este está presente no meio da cadeia, devido ao menor impedimento estérico para o encontro deste grupo com a funcionalidade do compatibilizante [165]. Maiores informações sobre compatibilização reativa podem ser encontradas em Baker, Scott e Hu [166].

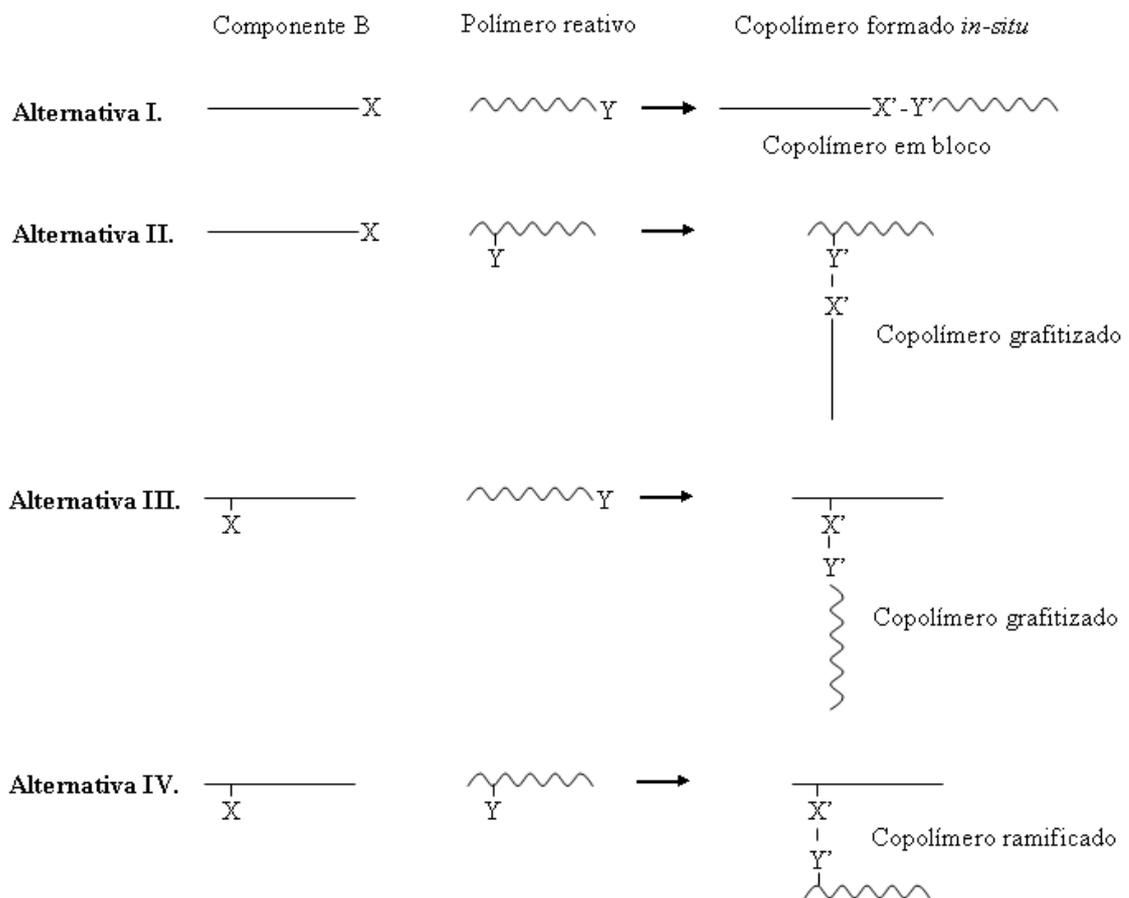


Figura 2 - Possíveis configurações na compatibilização de uma mistura contendo um polímero B com um grupo funcional X através da adição de um polímero reativo contendo um grupo funcional Y [adaptado de 164]

*d) Compatibilização de blendas de poliésteres com poliolefinas*

A mistura PP/PHB foi muito pouco estudada até o momento, tendo-se encontrado apenas dois trabalhos que se empenharam em tentar compatibilizá-la [34,39]. Assim sendo, foi realizada uma pesquisa na literatura sobre a compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres, análogas ao sistema PP/PHB estudado neste trabalho. Como existe uma série de estudos sobre blendas de poliolefinas (em particular o PP) com o PET e o PBT, a pesquisa foi focada para estes dois tipos de poliésteres. Os trabalhos consultados encontram-se sumarizados na Tabela 4. Sabendo-se que as poliolefinas são polímeros apolares e os poliésteres são polímeros funcionais, as blendas formadas por estes materiais tornam-se ótimas candidatas para a compatibilização reativa. De fato, a Tabela 4 mostrará que esta é a principal estratégia adotada para a compatibilização desse tipo de mistura. Uma discussão mais detalhada a respeito dos trabalhos apresentados na tabela encontra-se logo após a mesma. Novamente destaca-se aqui que os significados de todas as siglas utilizadas na tabela podem ser encontradas na lista de abreviaturas.

Tabela 4 - Resumo dos trabalhos que estudaram a compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres

Componentes da blenda	Compatibilizante	Composição	Preparação da blenda	Principais resultados	Ref.
PPgrafitizado/ PBT	PP-g-GMA preparado pelos pesquisadores	PP/PBT 70/30 GMA: 1,4-7% (em relação ao PP) Estireno (auxilia a grafitação do GMA no PP): 1,4 vezes a concentração inicial do GMA (em mol) Peróxido: 0,20% (em relação ao PP)	Extrusão reativa numa única etapa de duas maneiras: 1) Numa 1ª alimentação foram adicionados o PP, o GMA, o estireno e o peróxido, e numa 2ª alimentação foi adicionado o PBT 2) Alimentação única de todos os reagentes (PP, GMA, estireno, peróxido e PBT)	-O uso do PP-g-GMA causou a diminuição da tensão no escoamento e o aumento do módulo, do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto do material final; -O alongamento na ruptura e a resistência ao impacto aumentaram mais quando o PBT foi alimentado numa segunda etapa, pois quando adicionado junto com os demais reagentes pode interferir na grafitação do GMA no PP; -Quando o PBT foi alimentado numa segunda etapa, a devolatilização (retirada do GMA não grafitado) antes da sua alimentação gerou um aumento muito maior nas propriedades mecânicas do que quando a devolatilização ocorreu depois da sua alimentação (eliminação do GMA residual é feita antes que possa competir com a reação do PP-g-GMA com o PBT).	167
PP/PBT	P(E-co-GMA) (6 e 12%GMA)	PP/PBT/P(E-co-GMA) 70/30/0, 70/30/5, 50/50/0, 50/50/2, 50/50/5, 50/50/10, 50/50/20, 30/70/0, 30/70/5, 30/70/20 Catalisador: brometo de etil trifetil fosfônio (50 e 200 ppm)	Extrusora dupla-rosca	-O desaparecimento no FTIR das bandas em 909 e 995 cm <sup>-1</sup> característicos da função epóxi do grupo GMA indicaram a abertura do anel epóxi e conseqüentemente a ocorrência de reação com o PBT; -Os dados de torque mostraram que a curva da blenda com o compatibilizante situou-se acima da adição das curvas dos polímeros puros, o que evidencia o aumento da massa molar causado pela reação interfacial; -Este aumento da massa molar foi confirmado pela redução do índice de fluidez e pelo aumento da viscosidade na presença do P(E-co-GMA); -A presença do P(E-co-GMA) ocasionou a redução do tamanho da fase dispersa (verificada tanto por MEV como por MET);	168

				<p>-O aumento do teor de GMA no P(E-co-GMA) reduziu ainda mais o tamanho da fase dispersa;</p> <p>-A resistência ao impacto foi melhorada com o aumento do teor de compatibilizante adicionado (exceto para 20%) e com o aumento do teor de GMA no mesmo. Estas mesmas tendências foram observadas para a resistência a tração e o alongamento;</p> <p>-Quando o catalisador foi adicionado a compatibilização ocorreu de maneira ainda mais eficiente (as mudanças vistas no torque, no índice de fluidez, no tamanho da fase dispersa e nas propriedades mecânicas foram mais acentuadas);</p> <p>-Os autores concluíram que os copolímeros PE-g-PBT formados que residem na interface agem diminuindo a tensão interfacial e resultando em domínios mais finos. A adesão interfacial é melhorada, o que resulta num aumento das propriedades mecânicas do material final.</p>	
PP/PET	PP-g-GMA preparado pelos pesquisadores (0,2 e 1,2%GMA)	PET/PP/PP-g-GMA 90/10/0, 90/8/2, 70/30/0 e 70/24/6 Catalisador: óxido de antimônio (0,5%)	Extrusora dupla-rosca	<p>-A adição de 2% de PP-g-GMA foi suficiente para impedir a coalescência e gerar uma morfologia mais fina e homogênea;</p> <p>-O diâmetro volumétrico médio da fase dispersa com o uso do PP-g-GMA contendo 1,2% de GMA foi maior do que com o PP-g-GMA contendo 0,2% de GMA, porque o primeiro continha uma maior quantidade de GMA não grafetizado que compete com o PP-g-GMA pelos grupos terminais do PET;</p> <p>-Enquanto a mistura PET/PP é frágil, a mistura PET/PP/PP-g-GMA mostrou-se dúctil. A tensão no escoamento e o alongamento chegaram a valores maiores que do PET puro. O alongamento aumentou em 10 e 20 vezes;</p> <p>-As propriedades de tração foram semelhantes com o PP-g-GMA contendo 0,2 ou 1,2% de GMA, entretanto a resistência ao impacto foi maior com o copolímero contendo 0,2% de GMA, chegando a valores mais elevados que do PP e PET puros;</p> <p>-A melhora nas propriedades mecânicas obtida se deve à dispersão mais fina da blenda e à melhor adesão no estado sólido, fazendo com que ocorra maior transferência de tensão da matriz para a fase dispersa.</p>	169
PP/PET	PP-g-GMA preparado pelos pesquisadores (5,2%GMA)	PET/PP e PET/PP-g-GMA 80/20 e 50/50	Mixer	<p>-As blendas contendo o PP-g-GMA apresentaram: morfologia mais homogênea, dispersão mais fina, forte adesão interfacial, aumento no torque e na temperatura de cristalização do PP, bem como uma redução</p>	170

				na temperatura e na entalpia de fusão dos polímeros puros; -Os dados obtidos evidenciaram a ocorrência de reações entre o PP-g-GMA e o PET, levando a formação de um copolímero grafitizado que age como um compatibilizante.	
PP/PET	P(E-co-GMA) (8%GMA)	PP/PET/P(E-co-GMA) 60/40/0, 59/40/1, 57/40/3, 54/40/6, 51/40/9	Extrusora dupla- rosca	-O uso do P(E-co-GMA) ocasionou a redução do tamanho da fase dispersa em cerca de 2 a 3 vezes e a redução da coalescência; -A resistência ao impacto aumentou com o teor de compatibilizante adicionado.	171
PP/PET	P(E-co-GMA) (8%GMA)	PP/PET/P(E-co-GMA) 60/40/0, 59/40/1, 54/40/6, 51/40/9	Extrusora dupla- rosca	-O uso do P(E-co-GMA) ocasionou a redução do tamanho das fibras de PET e a redução da coalescência; -A resistência ao impacto e a tração diminuíram com o teor de compatibilizante adicionado, o que foi atribuído às baixas propriedades mecânicas do P(E-co-GMA) e ao fato da sua adição ter reduzido a razão de aspecto das fibras.	172
PEBD/PET	P(E-co-BA-co-GMA)	PEBD/PET/ P(E-co-BA-co-GMA) 90/10/0, 80/20/0, 70/30/0, 90/10/5, 80/20/10, 70/30/15	Extrusora mono- rosca	-O uso do P(E-co-BA-co-GMA) causou: a redução do tamanho da fase dispersa e do módulo, o aumento da adesão interfacial e do alongamento na ruptura e um incremento muito pronunciado da resistência ao impacto (o material passou de frágil a dúctil com teores de 5 e 10% do compatibilizante); -Segundo os autores o P(E-co-BA-co-GMA) interage com os dois componentes da blenda (o GMA interage com o PET e a parte olefínica do compatibilizante interage com o PE).	173
PP/PBT	P(E-co-GMA) (8%GMA) e P(E-co-MA-co-GMA) (28%MA e 8%GMA)	PP/PBT/compatibilizante 95/5/0, 90/10/0, 80/20/0, 87,5/10/2,5 e 75/20/5	Extrusora dupla- rosca	-O uso dos compatibilizantes gerou a redução do tamanho da fase dispersa de PBT; -Segundo os autores, como o PP tem menor $T_m$ que o PBT, o compatibilizante deve residir principalmente na fase PP durante as etapas iniciais de mistura, enquanto que as reações de acoplamento posteriores entre os grupos epóxi dos compatibilizantes com os grupos terminais do PBT devem ocorrer ao longo da interface PP-PBT; -Os copolímeros PE-g-PBT formados <i>in-situ</i> tendem a se ancorar na interface reduzindo a tensão interfacial e estabilizando o tamanho de partícula. Ocorre também a redução da coalescência; -A adição dos compatibilizantes gerou a diminuição da resistência a tração e do módulo devido a sua natureza borrachosa, além de um aumento do alongamento na ruptura;	174

				<p>-Houve um atraso no processo de cristalização da fase PBT com a adição dos compatibilizantes (redução da temperatura de cristalização);</p> <p>-O P(E-co-MA-co-GMA) foi mais eficiente em aumentar o alongamento do que o P(E-co-GMA).</p>	
PEAD/PET	<p>P(E-co-GMA) (8% GMA), P(E-co-EA-co-GMA) (28% EA e 2,5% GMA), P(E-co-MA-co-GMA)1 (29% MA e 1% GMA) e P(E-co-MA-co-GMA)8 (24% MA e 8% GMA)</p>	PEAD/PET 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 contendo ou não 5% dos compatibilizantes	Extrusão seguida de injeção e apenas injeção	<p>-As misturas binárias PEAD/compatibilizante em geral apresentaram um aumento no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto e um decréscimo no módulo;</p> <p>-A morfologia das misturas binárias PEAD/compatibilizantes mostrou que o PEAD é miscível com o P(E-co-GMA), sendo as demais misturas imiscíveis. A maior distinção entre as duas fases foi observada na mistura PEAD/P(E-co-MA-co-GMA)8;</p> <p>-Um teste com o P(E-co-EA-co-GMA) mostrou que melhores propriedades mecânicas foram obtidas quando o material foi somente injetado quando comparado com a extrusão seguida de injeção. Sendo assim, as demais misturas foram obtidas num processo único de injeção;</p> <p>-A adição dos copolímeros às misturas PEAD/PET causaram um decréscimo no módulo e na resistência a tração na ruptura, e um aumento no alongamento e na resistência ao impacto. Os maiores valores de alongamento e resistência ao impacto foram obtidos para a mistura contendo o P(E-co-MA-co-GMA)1;</p> <p>-As morfologias das blendas PEAD/PET 60/40 contendo os compatibilizantes mostraram que as misturas contendo o P(E-co-EA-co-GMA) e o P(E-co-MA-co-GMA)8 apresentaram pobre adesão interfacial, ao contrário das misturas contendo o P(E-co-MA-co-GMA)1 e o P(E-co-GMA), que apresentaram melhor adesão. As misturas com o P(E-co-MA-co-GMA)1 mostraram a presença de nódulos deste copolímero dentro da fase PET, o que ajudou a explicar as melhores propriedades mecânicas deste material. A presença destes nódulos não pôde ser observada com o uso do P(E-co-GMA);</p> <p>-O compatibilizante mais efetivo foi o P(E-co-MA-co-GMA) com menor teor de GMA (1%). Este material se localizou preferencialmente na interface, garantindo uma melhor ancoragem da fase dispersa e conseqüentemente melhores propriedades. Já o P(E-co-GMA), sendo miscível com o PEAD, não se localizou preferencialmente na interface.</p>	175

PP/PET	PP-g-MAn (1%MAn)	PP/PET e PP-g-MAn/PET 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90	Reator de polimerização	<p>-Nas blendas contendo PP-g-MAn houve maior dispersibilidade e quase não se pôde notar a fase matriz;</p> <p>-A resistência a tração no escoamento mostrou a boa adesão entre o PET e o PP-g-MAn. O módulo foi maior para o sistema PET/PP-g-MAn;</p> <p>-Devido ao aparecimento de uma 3ª transição vítrea nas blendas PET/PP-g-MAn, os autores concluíram que ocorreu reação entre os grupos ésteres do MAn contidos no PP-g-MAn com o PET durante a mistura no fundido. Este efeito só ocorreu nas misturas contendo maior teor de PET (70 e 90%);</p> <p>-Não foram observadas diferenças no grau de cristalinidade entre os dois tipos de mistura obtidos, o que indicou que a diferença entre as propriedades mecânicas foi devida à reação entre o PP-g-MAn e o PET.</p>	176
PP/PET	PP-g-MAn (teor de MAn não informado)	PP/PET/PP-g-MAn 95/5/0, 95/5/3	Extrusora	<p>-A presença do PP-g-MAn ocasionou a diminuição do tamanho da fase dispersa, a formação de contornos de fase mais suaves e a diminuição da cristalinidade do PET;</p> <p>-Mudanças nos espectros FTIR e Raman também evidenciaram a eficácia da compatibilização.</p>	177
PP/PET	PP-g-MAn (teor de MAn não informado)	PP/PET/PP-g-MAn 90/10/0, 50/50/0, 30/70/0, 90/10/2, 50/50/2, 30/70/2, 90/10/6, 50/50/6 e 30/70/6	Extrusora moro- rosca	<p>-O uso do PP-g-MAn ocasionou um aumento da resistência a tração e do módulo, entretanto quase nenhuma mudança foi observada no alongamento na ruptura;</p> <p>-Houve uma diminuição da viscosidade com a adição do PP-g-MAn;</p> <p>-Segundo os autores, o PP-g-MAn não é um compatibilizante ideal para este sistema, entretanto o mesmo pôde agir como um lubrificante melhorando o processamento da blenda.</p>	178
PP/PET	POE-g-MAn (1%MAn) preparado pelos pesquisadores	PET/PP/ POE-g-MAn 80/20/0, 80/20/5, 80/20/10, 80/20/15 e 80/20/20	Extrusora dupla- rosca	<p>-A adição do POE-g-MAn gerou um aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto, bem como uma diminuição da resistência a tração, da flexão e do módulo, o que ocorreu devido à natureza elastomérica do compatibilizante;</p> <p>-Ocorreu também a formação de uma morfologia estável com dispersão muito fina e com maior adesão entre o PP e o PET;</p> <p>-A temperatura de transição vítrea do PET se aproximou da do PP e houve um aumento da viscosidade com o uso do POE-g-MAn;</p> <p>-Segundo os autores, a eficácia da compatibilização se deve a boa mistura do segmento olefínico do POE-g-MAn com a fase PP, e a possível interação dipolo-dipolo entre o grupo carbonila do PET com o</p>	179

				grupo anidrido do POE- <i>g</i> -MAN.	
PP/PET	SEBS- <i>g</i> -MAN (0,5, 1, 2 e 4%MAN)	PET/PP 99/1e 90/10 SEBS- <i>g</i> -MAN: 0-17,5% em relação ao teor de PP	Mixer	-O compatibilizante causou a redução do tamanho da fase dispersa, que é igualmente ocasionada pela redução da tensão interfacial e pela redução da coalescência; -A emulsificação máxima ocorreu com o SEBS- <i>g</i> -MAN contendo 2% de MAN; -A saturação da interface (ponto a partir do qual não há mais redução do tamanho da fase dispersa) ocorreu nas concentrações críticas de compatibilizante adicionado de 2,5% para o SEBS- <i>g</i> -MAN contendo 1% de MAN e 5% para o SEBS- <i>g</i> -MAN contendo 2 e 4% de MAN.	180
PP/PET	SEBS- <i>g</i> -Man (1,84%MAN), PEBDL- <i>g</i> -MAN (0,25%MAN), PP- <i>g</i> -MAN (0,32%MAN) e PP- <i>g</i> -MAN + (PPhomo/PPcopo 50/50)	PP/PET/compatibilizante 60/30/10, 56,7/28,3/15, 42,5/42,5/15, 28,3/56,7/15, 0/70/30 e 0/30/70	Mixer	-Uma mistura poliolefínica (PPhomo/PPcopo) foi adicionada ao PP- <i>g</i> -MAN em alguns casos para melhorar a compatibilização; -A eficácia da compatibilização seguiu a ordem: SEBS- <i>g</i> -MAN $\approx$ PP- <i>g</i> -MAN + (PPhomo/PPcopo) $\gg$ PEBDL- <i>g</i> -MAN $\geq$ PP- <i>g</i> -MAN; -Segundo os autores, a melhor eficácia do SEBS- <i>g</i> -MAN e da mistura PP- <i>g</i> -MAN + (PPhomo/PPcopo) se deve a: melhor emulsificação, atraso da cristalização do PET, presença de compatibilizantes elastoméricos que absorvem com mais eficiência as tensões desenvolvidas na interface PP/PET e redução da migração do compatibilizante para a fase PP, evitando assim a sua perda na interface; -O protocolo de mistura na eficácia da compatibilização foi testado para a blenda PP/PET/SEBS- <i>g</i> -MAN 60/30/10. A mistura dos 3 componentes numa única etapa foi um pouco mais eficaz do que a mistura em duas etapas do PET/SEBS- <i>g</i> -MAN com o PP, que por sua vez foi melhor do que a mistura em duas etapas do PP/SEBS- <i>g</i> -MAN com o PET. A pré-mistura PP/SEBS- <i>g</i> -MAN poderia ter diluído o compatibilizante na fase PP, reduzindo assim a sua disponibilidade para reagir com o PET na segunda etapa da mistura.	181
PP/PET	PP- <i>g</i> -MAN (0,15; 0,3 e 0,8%MAN) e PP- <i>g</i> -MAN/epóxi	PP/PBT/PP- <i>g</i> -MAN/epóxi 50/50/0/0, 50/50/0/0,3, 60/30/10/0, 40/50/10/0, 20/70/10/0, 60/30/10/0,1, 60/30/10/0,3, 60/30/10/0,5, 40/50/10/0,1, 40/50/10/0,3, 40/50/10/0,5, 20/70/10/0,1,	Extrusora dupla- rosca	-A viscosidade da blenda PP/PBT/PP- <i>g</i> -MAN sem a presença de epóxi praticamente não se alterou. A adição de 0,3% de epóxi fez com que a viscosidade aumentasse significativamente, indicando que ocorreram reações entre o epóxi, o PBT e o PP- <i>g</i> -MAN (formação do copolímero PP- <i>g</i> -MAN- <i>co</i> -epóxi- <i>co</i> -PBT); -As propriedades mecânicas (resistência ao impacto, alongamento e resistência a flexão) aumentaram com o teor de epóxi adicionado. Para	182

		20/70/10/0,3 e 20/70/10/0,5		<p>as blendas ricas em PBT as propriedades foram melhoradas até 0,3% de epóxi. A presença de 0,5% de epóxi pode levar à reticulação da fase PBT, ou à formação de copolímeros PBT-epóxi, o que reduz o efeito da compatibilização;</p> <p>-Houve um decréscimo do tamanho da fase dispersa do PBT até 0,3% de epóxi adicionado;</p> <p>-A blenda PP/PBT/epóxi mostrou que o epóxi não compatibiliza a mistura sem a presença do PP-g-MAn, embora o epóxi seja capaz de reagir com o PBT;</p> <p>-Nas blendas PP/PBT/PP-g-MAn/epóxi, para 50% de PBT e 0,3% de epóxi adicionados, a quantidade ótima de PP-g-MAn adicionado foi de 10%.</p>	
PP/PET	SEBS, SEBS-g-MAn (2% MAn) e SEBS-g-GMA (produto em desenvolvimento)	PP/PET/compatibilizante 80/20/0, 20/80/0, 77,5/17,5/5, 17,5/77,5/5	Extrusora dupla-rosca	<p>-O uso dos compatibilizantes ocasionou: melhora da morfologia, aproximação entre as <math>T_g</math> do PET e do PP, aumento da viscosidade no fundido e da resistência ao impacto, e redução da tensão de flexão e do módulo devido à natureza elástica dos compatibilizantes;</p> <p>-A eficiência da compatibilização seguiu a ordem: SEBS-g-GMA &gt; SEBS-g-MA &gt; SEBS;</p> <p>-Segundo os autores o uso dos copolímeros grafitizados foi uma boa opção neste sistema devido à boa mistura entre os blocos etileno/butileno dos compatibilizantes com a fase PP e às fortes interações entre os grupos funcionais dos compatibilizantes com os grupos terminais do PET.</p>	183
PEAD/PET	SEBS-g-Man (1,7% MAn) e P(E-co-GMA) (6% GMA)	PEAD/PET/SEBS-g-MAn 75/25/0, 25/75/0, 75/25/2, 75/25/5, 75/25/10, 25/75/2, 25/75/5, 25/75/10 PEAD/PET/P(E-co-GMA) 75/25/0, 25/75/0, 75/25/3, 75/25/5, 25/75/5, 25/75/10	Extrusora dupla-rosca	<p>-O uso dos compatibilizantes foi muito efetivo em melhorar a dispersão da fase dispersa;</p> <p>-O P(E-co-GMA) foi mais efetivo em reduzir o tamanho da fase dispersa do que o SEBS-g-MAn (tanto para as blendas ricas em PEAD como para as ricas em PET);</p> <p>-Os compatibilizantes interagem com o PET;</p> <p>-O teor ótimo de compatibilizante adicionado foi de 5%.</p>	184
PP/PET	SEBS, SEP, SEPSEP, SEBS-g-MAn comercial (1,7% MAn),	PET/PP/compatibilizante 75/25/0, 75/25/2,5, 75/25/5, 75/25/10	Mixer e extrusora dupla-rosca	<p>-As misturas PP/SEBS e PP/SEPSEP apresentaram boa afinidade (morfologia homogênea com gotas finamente dispersas);</p> <p>-A morfologia obtida no mixer foi similar à obtida na extrusora;</p> <p>-O tamanho da fase dispersa foi reduzido com a adição dos compatibilizantes, principalmente quando os mesmos são os</p>	185

	SEBS- <i>g</i> -GMA (4%GMA), SEP- <i>g</i> -GMA (3,3 e 5,2%GMA) e SEPSEP- <i>g</i> -GMA (5,8%GMA) preparados pelos pesquisadores			grafitizados; -Só ocorreu o aumento na viscosidade e no torque quando os copolímeros adicionados foram os grafitizados; -O uso dos compatibilizantes gerou a redução no módulo devido a sua natureza elastomérica e o aumento no alongamento na ruptura, na resistência a tração e na resistência ao impacto. A resistência a tração aumentou com o teor de compatibilizante adicionado; -As propriedades mecânicas com o SEBS- <i>g</i> -GMA foram maiores que com o SEBS- <i>g</i> -MAN; -Segundo os autores, a eficiência dos copolímeros funcionalizados se deve à boa mistura dos blocos elastoméricos com a fase PP e às fortes interações entre o grupo GMA com os grupos terminais do PET.	
PPgrafitizado/ PBT	PP- <i>g</i> -GMA, PP- <i>g</i> -MAN e PP- <i>g</i> -AA preparados pelos pesquisadores	PP/PBT 70/30, 50/50 e 70/30 Monômero funcional (GMA ou MAN ou AA): 0-7% (em relação do PP) Peróxido: 0,14-0,7% (em relação do PP) Estireno (auxilia a grafitização do GMA no PP): 1,4 vezes a concentração inicial do monômero funcional (em mol)	Extrusão reativa numa única etapa. Numa 1ª alimentação foram adicionados o PP, o monômero funcional, o estireno e o peróxido, e numa 2ª alimentação o PBT foi adicionado	-Efeito da natureza dos monômeros funcionais: quando foram utilizados o MAN e o AA não houve melhora das propriedades mecânicas e da morfologia das blendas, o que ocorreu apenas quando o GMA foi utilizado; -As blendas preparadas com o GMA apresentaram melhores propriedades mecânicas do que as blendas não compatibilizadas para todos os teores de PBT testados; -O módulo dinâmico G' da blenda preparada com o GMA foi maior que da blenda PP/PBT, mostrando que houve aumento da massa molar devido à reação interfacial; -Uma comparação entre a extrusão numa etapa única e em duas etapas (preparação do PP- <i>g</i> -GMA que posteriormente é adicionado à mistura PP/PBT numa segunda etapa) revelou que o processamento numa etapa única foi mais efetivo em melhorar as propriedades mecânicas da mistura. Entretanto, ambos os métodos foram capazes de promover o aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto do material final.	186
PEAD/PET	P(E- <i>co</i> -GMA) (8%GMA), P(E- <i>co</i> -EA- <i>co</i> -GMA) (33%EA e 8%GMA), P(E- <i>co</i> -MA)- <i>g</i> -MAN (1,4%MAN) e	PET/PEAD/compatibilizante 70/20/10 PET/P(E- <i>co</i> -GMA) 90/10 e 70/30	Extrusora dupla-rosca	-Os resultados de MEV e do ensaio de tração indicaram que a eficácia da compatibilização seguiu a ordem: P(E- <i>co</i> -GMA) > P(E- <i>co</i> -EA- <i>co</i> -GMA) > SEBS- <i>g</i> -MAN >> P(E- <i>co</i> -MA)- <i>g</i> -MAN; -A maior eficácia da compatibilização no caso dos copolímeros contendo GMA se deve à maior reatividade deste grupo com o PET em relação ao grupo anidrido maleico;	187

	SEBS- <i>g</i> -MAn (1,84%MAn)			-A ausência da absorção do grupo epóxi do GMA (912 cm <sup>-1</sup> ) nas blendas PET/P(E- <i>co</i> -GMA) evidenciaram a ocorrência da reação entre estes polímeros.	
PEAD/PET	PEAD- <i>g</i> -MAn (4%MAn), PPcopo- <i>g</i> -MAn (1%MAn), SEBS- <i>g</i> -MAn (1,7% MAn), P(E- <i>co</i> -AA) (6,2%AA) e P(E- <i>co</i> -GMA) (8%GMA)	PET/PEAD/compatibilizante 75/25/0, 25/75/0, 75/25/5, 75/25/10	Mixer e extrusora dupla- rosca	-O uso dos compatibilizantes gerou uma melhora da dispersão e da adesão, uma redução do tamanho da fase dispersa, e um aumento da viscosidade e do alongamento na ruptura; -O tamanho da fase dispersa foi reduzido com o aumento do teor de P(E- <i>co</i> -GMA) adicionado; -O aumento da viscosidade, do módulo, da tensão no escoamento e da resistência ao impacto foram mais pronunciados quando o P(E- <i>co</i> -GMA) foi utilizado; -O ensaio RMN da parte poliolefínica extraída das misturas mostrou a presença de sinais de PET e de P(E- <i>co</i> -GMA), o que demonstrou as reações de grafitação entre estes materiais; -O teor ótimo de P(E- <i>co</i> -GMA) adicionado foi de 10%; -O compatibilizante contendo o grupo GMA foi o mais eficiente, devido a maior reatividade do grupo epóxi do GMA com as terminações COOH e OH dos poliésteres em comparação com as funções MAn e AA.	188
PP/PBT	PPhomo- <i>g</i> -OXA (1,9%OXA), PPcopo- <i>g</i> -OXA (1,4%OXA) e SEBS- <i>g</i> -OXA (1,4%OXA) preparados pelos pesquisadores	PP/PBT/compatibilizante 70/30/0 e 60/30/10	Extrusora dupla- rosca	-O uso dos compatibilizantes ocasionou a redução do tamanho da fase dispersa; -A resistência ao impacto aumentou com a adição dos compatibilizantes; -O módulo e a resistência a tração diminuíram quando o PPcopo- <i>g</i> -OXA e o SEBS- <i>g</i> -OXA foram adicionados, devido à natureza elastomérica destes polímeros. Já o uso do PPhomo- <i>g</i> -OXA promoveu o aumento da tenacidade sem comprometer a resistência e a rigidez do material final.	189
PP/PBT	PP- <i>g</i> -OXA (0,4-2,1%OXA) preparado pelos pesquisadores	PP/PBT/PP- <i>g</i> -OXA 70/30/0, 30/70/0, 0/30/70, 65/30/5, 60/30/10, 55/30/15 e 50/30/20	Extrusora dupla- rosca	-O PP- <i>g</i> -OXA e o PP mostraram-se miscíveis; -A medida que se aumentou o teor de OXA no PP- <i>g</i> -OXA e o teor de PP- <i>g</i> -OXA adicionado, ocorreu uma elevação na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura das misturas; -A resistência ao escoamento e o módulo não foram muito alterados com a compatibilização, enquanto que ocorreu uma melhora do alongamento no escoamento; -As propriedades mecânicas obtidas não foram boas quando a matriz da blenda foi constituída pelo PP- <i>g</i> -OXA. Isto ocorreu devido à baixa	190

				<p>massa molar deste polímero, à alta quantidade de monômero OXA livre que pode reagir com os grupos COOH do PBT e à baixa viscosidade do PP-g-OXA, que faz a razão de viscosidade da blenda ser maior do que a unidade, o que dificulta a obtenção de uma boa dispersão do PBT;</p> <p>-O tamanho da fase dispersa foi reduzido com o aumento do teor de OXA grafiteado no PP-g-OXA. No entanto, o tamanho da fase dispersa não foi alterado com o aumento da quantidade de compatibilizante adicionado mantendo-se o teor de OXA constante;</p> <p>-O uso do PP-g-OXA reduziu as temperaturas de transição vítrea e de cristalização da fase PBT.</p>	
PP/PBT	PP-g-OXA (0,5-1,5%OXA) preparado pelos pesquisadores	PP/PBT/PP-g-OXA 70/30/0, 0/30/70 e 60/30/10	Mixer	<p>-O uso do PP-g-OXA reduziu o tamanho da fase dispersa e tornou os contornos de fase menos visíveis;</p> <p>-Sob as condições estudadas, a reação entre o grupo oxazolina e o grupo ácido carboxílico do PBT é muito rápida. A conversão atingiu o equilíbrio em 3-5 minutos, entretanto a máxima conversão obtida foi de 28% (a conversão teórica é de 63%).</p>	191
PP/PBT	LCI preparado pelos pesquisadores	PBT/PP/LCI 50/50/0, 49,5/49,5/1, 49/49/2, 48/48/4, 47/47/6, 46/46/8 e 45/45/10	Mixer	<p>-O aumento do teor de LCI adicionado causou uma redução nas temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização da fase PBT. A taxa de cristalização da fase PBT também foi reduzida com a adição de LCI. Já as temperaturas de fusão e de cristalização da fase PP não sofreram alteração com a adição de LCI. O grau de cristalinidade das blendas aumentou com o teor de LCI, pois este material atuou como um agente nucleante;</p> <p>-Os ensaios de FTIR mostraram que a adição de LCI reduziu a frequência de vibração do grupo carbonila do PBT, evidenciando a presença de interações específicas entre os grupos ésteres do PBT com os grupos sulfonatos do LCI;</p> <p>-Para baixos teores de LCI adicionados as imagens de MEV mostraram uma diminuição do tamanho da fase dispersa e melhor adesão entre os materiais. Já para teores mais altos de LCI (maiores que 6%) observou-se um aumento do tamanho de partícula, o que segundo os autores pode ocorrer em função da blenda estar supersaturada de LCI;</p> <p>-A resistência a tração e o alongamento foram maiores nas blendas contendo LCI, entretanto essas propriedades foram reduzidas com o aumento do teor de LCI, o que também foi atribuído ao alcance da</p>	192

				<p>saturação;</p> <p>-Os autores concluíram que o LCI é um bom compatibilizante para o sistema PP/PBT pois as suas partes polares (grupos iônicos) interagem com os grupos carbonila do PBT e as suas partes apolares interagem com o PP e com as regiões não polares do PBT. A compatibilização é favorecida quando baixos teores de LCI são adicionados.</p>	
PP/PBT	SLCP e SLCI preparados pelos pesquisadores	PBT/PP 80/20 contendo 4, 8 e 12% de SLCP ou 2, 4, 6, 8 e 12% de SLCI	Mixer	<p>-Os dados de temperatura de cristalização mostraram que o SCLI compatibilizou a blenda, pois o ácido sulfônico promove interações intermoleculares entre o SCLI e as fases PP e PBT;</p> <p>-O tamanho da fase dispersa aumentou com o uso do SLCP. Segundo os autores, o SLCP se uniu à fase PBT, em razão da polaridade destes dois materiais (ambos possuem anel aromático e a função éster);</p> <p>-Já com o uso do SLCI o tamanho da fase dispersa foi reduzido. Com 12% deste material, os domínios da fase dispersa praticamente desapareceram;</p> <p>-Os dados de FTIR mostraram que só houve interação intermolecular com a blenda PP/PBT no caso do SLCI;</p> <p>-As propriedades de tração foram melhoradas para a blenda contendo 4% de SLCI.</p>	193
PP/PBT	EPDM EEPDM (EPDM epoxidado) preparado pelos pesquisadores	<p>PP/PBT/EEPDM 70/30/0, 70/30/5, 70/30/10, 70/30/15, 70/30/20, 50/50/0, 50/50/5, 50/50/10, 50/50/15</p> <p>PP/PBT/EPDM 70/30/0, 70/30/5, 70/30/10, 70/30/15, 70/30/20, 50/50/15</p>	Mixer	<p>-FTIR mostrou a formação do EEPDM e do copolímero PBT-g-EPDM;</p> <p>-O torque aumentou com o teor de EEPDM, devido à elevação da massa molar gerada pela reação química entre os componentes da blenda;</p> <p>-A temperatura de mistura aumentou na presença do EEPDM devido ao copolímero formado que é altamente viscoso (aquecimento viscoso) e ao calor exotérmico da reação química;</p> <p>-O tamanho da fase dispersa foi reduzido com o teor de EEPDM, em razão da formação do copolímero PBT-g-EPDM na interface que age reduzindo a tensão interfacial;</p> <p>-A resistência ao impacto aumentou com o teor de EPDM e de EEPDM, sendo este aumento maior no segundo caso, devido ao efeito somatório da adição de um material borrachoso e da compatibilização;</p> <p>-A resistência a tração diminuiu com o teor de EPDM e EEPDM, apresentando valores mais altos no segundo caso;</p> <p>-A superfície de fratura da mistura PP/PBT/EPDM mostrou uma fratura frágil, enquanto a mistura PP/PBT/EEPDM mostrou uma fratura dúctil,</p>	194

				com escoamento da matriz.	
PP/PBT	PP-g-FF preparado pelos pesquisadores	PP/PBT/PP-g-FF 89/10/1, 87/10/3, 85/10/5, 81,5/17,5/1, 79,5/17,5/3, 74/25/1, 70/25/5	Extrusora dupla-rosca	-Os ensaios mecânicos e de MEV mostraram que a compatibilização foi eficiente com o uso do PP-g-FF; -Os grupos COOH terminais do PBT podem reagir com os grupos OH primários terminais da parte fenol do PP-g-FF.	195
PP/PET	PP-g-HI (1,79%HI) preparado pelos pesquisadores	PP/PET e PP-g-HI/PET 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90	Mixer	-O uso do PP-g-HI gerou os seguintes resultados: dispersão mais fina, estrutura mais homogênea, aumento da resistência a tração e a flexão, diminuição da absorção de água e atraso da cristalização do PET; -Segundo os autores, ocorre reação dos grupos OH ou COOH terminais do PET com o grupo NCO do PP-g-HI formando <i>in-situ</i> o copolímero PP-g-PET.	196
PP/PET	PP-g-MMI (0,7%MMI) e PP-g-DMI (0,7%DMI) preparados pelos pesquisadores	PET/PP/compatibilizante 85/15/0, 70/30/0, 85/10/5, 70/25/5	Extrusora mono-rosca	-O uso dos compatibilizantes causou uma dispersão mais fina e um aumento na resistência a tração, na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura; -O PP-g-MMI foi ainda mais eficaz na obtenção de uma dispersão mais fina e no aumento do alongamento na ruptura; -Segundo os autores, ocorrem interações específicas e/ou reação química entre os grupos funcionais dos compatibilizantes com os componentes da blenda.	197
PEBD/PBT	BMI (pequena molécula)	PBT/PEBD 83/17 BMI: 0,3; 1,2 e 2,5%	Mixer	-O tamanho da fase dispersa diminuiu 10 vezes com a adição de 1,2% de BMI. O aumento do teor de BMI adicionado não causou uma redução progressiva do tamanho da fase dispersa; -As curvas de torque mostraram que a adição de BMI levou a um aumento significativo da viscosidade, devido à reação química que ocorreu. O aumento do torque ocorreu muito rapidamente e foi completado em 2 minutos, o que indicou que a reação é muito rápida. Um teor de 0,1% de BMI adicionado ao PEBD puro pode levar a 50% de aumento do torque e este aumento é proporcional ao teor de BMI adicionado; -O mecanismo da reação envolve a quebra de ligação dos polímeros pelo processamento gerando macrorradicais livres que reagem com o BMI, formando copolímeros <i>in-situ</i> PBT-BMI-PEBD. Este mecanismo via radicais livres é reforçado pelo fato da adição de estabilizante não causar mais o aumento do torque registrado. O BMI é capaz de reagir com o PEBD e com o PBT, entretanto testes com o PP mostraram que não	198

				houve reações com este polímero, o que talvez ocorra pela presença de estabilizantes na amostra de PP comercial utilizada.	
PP/PET	Silano	PP/PET 80/20, 60/40, 50/50 e 40/60 Silano: 2% em relação ao teor de PET	Extrusora mono-rosca	-A presença do silano causou o aumento da resistência a tração, do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto das blendas; -Uma morfologia com melhor adesão entre as fases foi obtida quando o silano foi utilizado; -Segundo os autores, estes resultados se devem a existência de fortes interações entre o PP e o PET na presença do silano.	199

Conforme já foi citado anteriormente, a Tabela 4 mostra que a principal estratégia adotada na compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres é a compatibilização reativa. A grande maioria dos trabalhos emprega como agentes compatibilizantes polímeros contendo grupos funcionais que apresentam reatividade com os ácidos carboxílicos (COOH) e as hidroxilas (OH) terminais dos poliésteres PET e PBT. Neste caso, a configuração da compatibilização é a Alternativa II ilustrada na Figura 2, na qual ocorre a formação *in-situ* de copolímeros grafitizados na interface.

Os grupos funcionais mais utilizados são as funções metacrilato de glicidila (GMA) [167-174,183-188] e anidrido maleico (MAn) [176-188] grafitizadas em polímeros como o PP, o PE e o SEBS. Alguns trabalhos utilizaram também a função oxazolina grafitizada no PP e no SEBS [189-191]. O grupo GMA possui a função epóxi no final da sua cadeia, que é altamente reativa com o grupo COOH terminal dos poliésteres, como ilustra a Figura 3. O grupo epóxi também pode reagir com o grupo OH terminal dos poliésteres, entretanto, a reação com o grupo COOH ocorre primeiramente e é cerca de 10 a 20 vezes mais rápida [186], sendo normalmente a reação considerada nos trabalhos que utilizam o GMA. A Figura 3 também mostra a reação que pode ocorrer entre os grupos oxazolina e ácido carboxílico. O grupo anidrido maleico é capaz de reagir com os grupos OH dos poliésteres, entretanto, esta reação é reversível e o seu equilíbrio é altamente deslocado para o lado dos reagentes com o aumento da temperatura [180,186]. Em contrapartida, a reação do epóxi com os grupos COOH tem o seu equilíbrio deslocado para o lado dos produtos com o aumento da temperatura [186]. Esta é a razão da função anidrido maleico não ser tão eficaz na compatibilização de blendas de poliésteres, entretanto, esta função é extremamente eficiente no caso das poliamidas. A Tabela 5 mostra a conversão e as taxas de reação dos principais grupos utilizados em compatibilização reativa. Esta tabela mostra que o par anidrido cíclico (como é o caso do anidrido maleico) e amina alifática (como é o caso das poliamidas) apresenta uma reatividade extremamente elevada, definitivamente sendo a melhor opção neste tipo de sistema. Já no caso dos poliésteres, as melhores alternativas são o grupo epóxi, como o contido no GMA, e o grupo oxazolina, sendo que o grupo epóxi apresenta maior taxa de conversão e de reação frente ao grupo ácido carboxílico. Todavia, alguns trabalhos que utilizaram o grupo oxazolina apontam que a sua molécula é menos tóxica que a do GMA [189].

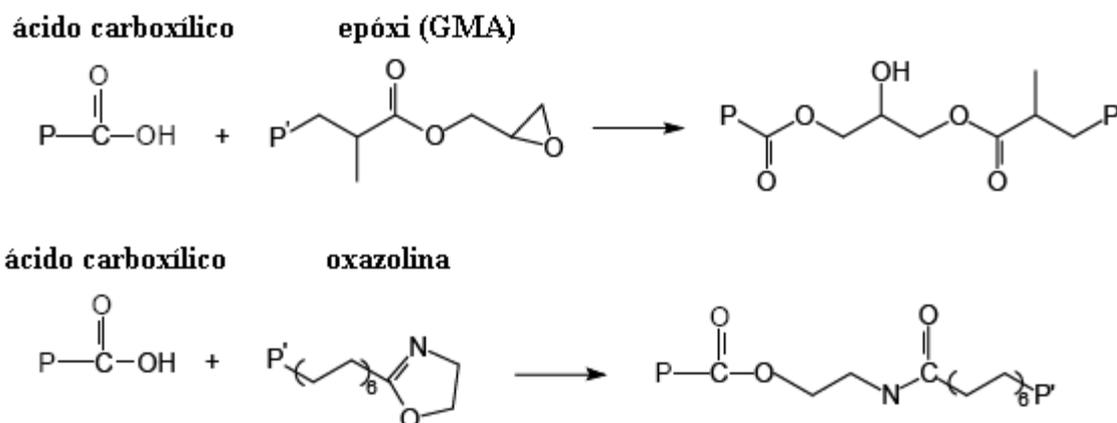


Figura 3 - Reações entre os grupos ácido carboxílico terminais de poliésteres e os grupos epóxi e oxazolina contidos em compatibilizantes reativos [adaptado de 165]

Tabela 5 - Conversão e taxas de reação (k) dos principais grupos utilizados em compatibilização reativa [adaptado de 165]

Grupo 1	Grupo 2	Conversão em 2 minutos a 180°C	k (kg/mol.min)
ácido carboxílico	epóxi (GMA)	9,0%	2,1
ácido carboxílico	oxazolina	2,1%	0,92
amina alifática	anidrido cíclico	99%	$\sim 10^3$

Alguns trabalhos também utilizam copolímeros contendo somente funções acrilato, como o PP-g-AA [186] e o P(E-co-AA) [188], e copolímeros contendo as funções acrilato e GMA ou MAn, tais como o P(E-co-EA-co-GMA) [187], o P(E-co-BA-co-GMA) [173], o P(E-co-MA-co-GMA) [174] e o P(E-co-MA)-g-MAn [187]. Sabe-se que reações de transesterificação podem ocorrer entre os grupos acrilatos e os grupos terminais dos poliésteres. No entanto, essas reações são muito lentas cineticamente e podem ser negligenciadas a não ser que sejam empregados catalisadores ou um longo período de mistura [174,179,186]. Desta maneira, a reatividade de copolímeros contendo simultaneamente as funções acrilato e GMA se deve predominantemente à função GMA. Além disso, a reatividade do próprio GMA é atribuída a sua função epóxi e não à função acrilato que também está presente em sua estrutura. De fato, um trabalho consultado a respeito das misturas PET/P(E-co-MA-co-GMA) e PET/P(E-co-MA) comprovou que apenas o P(E-co-MA-co-GMA) é capaz de reagir com o PET pois, somente neste caso, houve um incremento de torque no sistema, o que é um indicativo do aumento de massa molar gerado pela reação química (Figura 4). Apesar da reação do grupo epóxi com o grupo COOH terminal não chegar a ter uma conversão completa, esta reação

predomina sobre a reação com o grupo OH terminal, e também sobre a reação de transesterificação dos grupos acrilatos com os poliésteres [200].

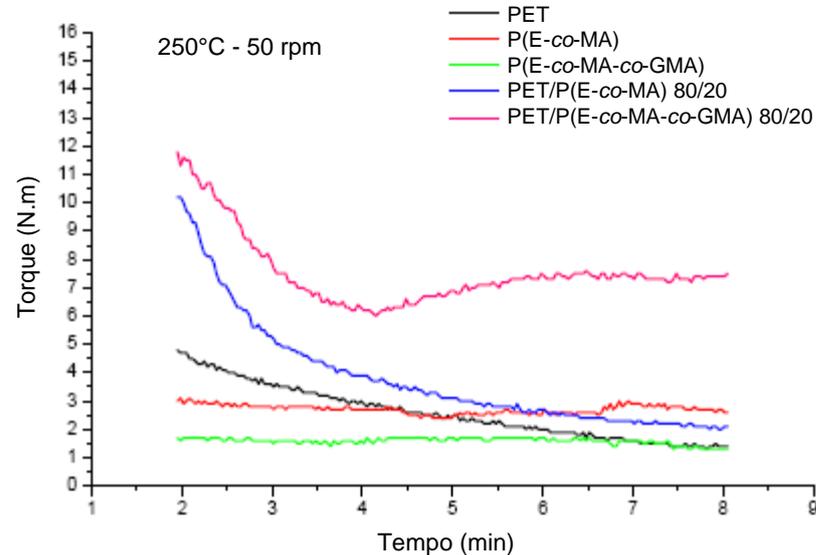


Figura 4 - Curvas de torque da literatura para o PET, P(E-co-MA), P(E-co-MA-co-GMA) e para as suas misturas na composição 80/20 [adaptado de 201]

Os resultados apresentados na Tabela 4 confirmam os dados de reatividade expostos. Todos os trabalhos que compararam a eficiência do grupo metacrilato de glicidila com outros grupos, como o anidrido maleico e o ácido acrílico, são convergentes em apontar a maior eficácia do grupo GMA [183-188]. Porém, vale salientar que a maioria dos estudos pôde observar alguma eficiência dos compatibilizantes contendo o grupo anidrido maleico [176,177,179-181,183-185,187,188], com apenas algumas exceções [178,182,186]. Apesar da reação química anidrido/hidroxila se deslocar para o lado dos reagentes com o aumento da temperatura, a reação ainda pode ocorrer e tem a sua velocidade aumentada com a temperatura. Além disso, é apontado que interações físicas também podem ocorrer no sistema, tais como: ligação de hidrogênio entre os átomos oxigênio do anidrido maleico com os átomos hidrogênio dos grupos OH terminais dos poliésteres, ou entre os átomos hidrogênio dos grupos OH do anidrido maleico hidrolisado com os átomos oxigênio dos grupos carbonila (C=O), presentes na unidade repetitiva dos poliésteres [178,179]. Dentre um dos trabalhos em que não foi possível verificar a eficácia do grupo anidrido maleico, a compatibilização foi atingida após a adição de uma pequena quantidade de epóxi ao sistema PP/PBT/PP-g-MAN [182].

Alguns trabalhos utilizaram ainda outros compatibilizantes, tais como os copolímeros grafitizados PP-*g*-FF [195], PP-*g*-HI [196], PP-*g*-MMI e PP-*g*-DMI [197], os iônomeros e polímeros líquido-cristalinos [192,193], o EPDM epoxidado [194], e as moléculas de BMI [198] e de silano [199]. Estes estudos também apontaram a existência de interações específicas entre estes materiais e o PET ou PBT, causando uma compatibilização eficiente das misturas.

Por fim, a análise dos estudos apresentados na Tabela 4 destaca a versatilidade presente na compatibilização de misturas de poliolefinas com poliésteres, em virtude da alta reatividade dos grupos terminais dos poliésteres com uma série de funções químicas. Dentre os diversos possíveis compatibilizantes, os que são utilizados com maior frequência e que exibem a maior eficácia são aqueles contendo o grupo GMA em sua estrutura. Por este motivo, estes foram os escolhidos para a compatibilização reativa da blenda PP/PHB estudada no presente trabalho, já que o PHB, como o PET e o PBT, também possui os grupos terminais ácido carboxílico. Para fins de comparação, polímeros contendo os grupos metacrilato (MA) e anidrido maleico também foram estudados.

## 2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo para compor a blenda PP/PHB foram o copolímero randômico poli(propileno-*co*-etileno) (PPcopo) contendo baixo teor de etileno e o homopolímero poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Os compatibilizantes testados foram o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-*g*-MAN) e os seguintes copolímeros randômicos de etileno: poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-GMA)), poli(etileno-*co*-acrilato de metila) (P(E-*co*-MA)) e poli(etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). Todos os materiais foram utilizados sem qualquer purificação prévia. As principais propriedades dos materiais utilizados são listadas na Tabela 6. As fórmulas químicas do PHB e dos compatibilizantes testados encontram-se na Figura 5.

Tabela 6 – Principais propriedades do PHB, PPcopo, P(E-*co*-MA), P(E-*co*-GMA), P(E-*co*-MA-*co*-GMA) e PP-*g*-MAN

Polímero	Código	Fornecedor	Teor (% em peso)	Índice de fluidez (g/10 min) <sup>a</sup>	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>d</sup>
PPcopo	RP200L	Quattor	Etileno: 2,5% <sup>e</sup>	6	0,903	2,6	150
PHB	B1000	Biocycle	-	13	1,22	14,8	175
P(E- <i>co</i> -GMA)	430862	Sigma Aldrich	GMA: 8%	5	0,94	1,7	99
P(E- <i>co</i> -MA)	Lotryl <sup>®</sup> 29MA03	Arkema	MA: 29%	2 - 3,5	0,95	-21,4	61
P(E- <i>co</i> -MA- <i>co</i> -GMA)	Lotader <sup>®</sup> AX8900	Arkema	MA: 24% GMA: 8%	6	0,94	-20,9	65
PP- <i>g</i> -MAN	Orevac <sup>®</sup> PPC	Arkema	MAN: até 2%	2	0,89	2,3	151

a: Medido a 2,16 kg e 230°C para o PPcopo e PP-*g*-MAN, e a 2,16 kg e 190°C para o PHB, P(E-*co*-MA), P(E-*co*-GMA) e P(E-*co*-MA-*co*-GMA). Valores fornecidos pelos fabricantes.

b: Medida a 23°C. Valores fornecidos pelos fabricantes.

c: Temperatura de transição vítrea, medida neste trabalho por DMA (Anexo A).

d: Temperatura de fusão, medida por DSC. Os valores do PPcopo e PHB foram medidos neste trabalho e os dos demais materiais foram fornecidos pelos fabricantes.

e: O teor de etileno foi medido neste trabalho pela técnica de <sup>13</sup>C-RMN segundo método da literatura [202].

As massas molares ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) e numérica média ( $\overline{M}_n$ ) do PPcopo e do PHB foram medidas por GPC neste trabalho e os valores encontrados foram de 260.000 e 43.000 g/mol para o PPcopo, e 420.000 e 210.000 g/mol para o PHB, respectivamente.

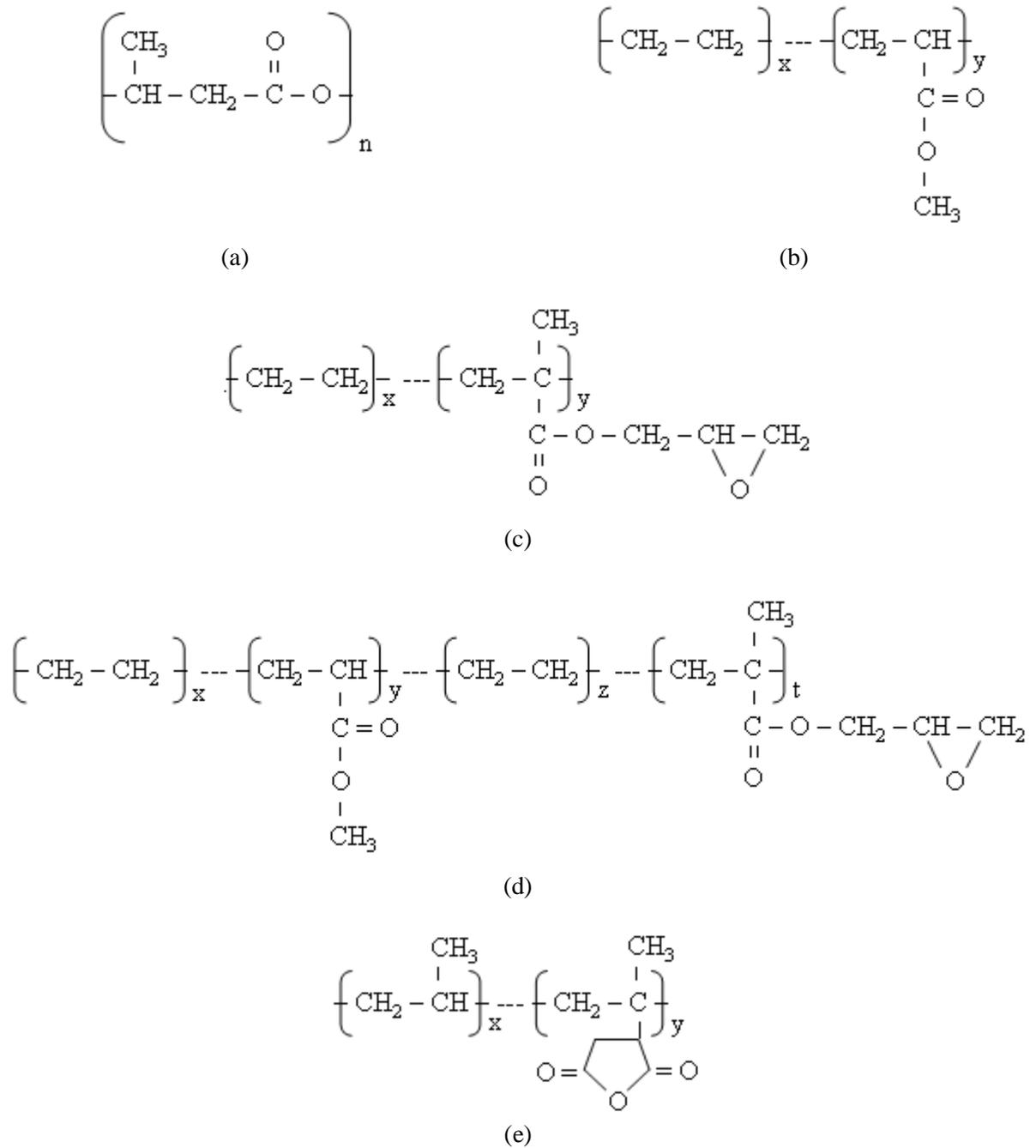


Figura 5 - Estrutura química dos polímeros: (a) PHB, (b) P(E-co-MA), (c) P(E-co-GMA), (d) P(E-co-MA-co-GMA) e (e) PP-g-MAn

### 2.3.2 Métodos

#### a) *Processamento das blendas e dos polímeros puros*

Os polímeros puros e as blendas foram processados em extrusora de dupla-rosca Haake, modelo Rheomix PTW 16, acoplada ao reômetro de torque, modelo Haake Polylab 900. Neste equipamento, primeiramente o material passa por um funil de alimentação, de onde é transportado através de uma rosca até a entrada do canhão da extrusora. A partir dali, o material é encaminhado pelas roscas principais da extrusora até uma matriz capilar. Após a saída da matriz, o material é resfriado numa banheira de água e finalmente cortado na forma de *pellets* através de um granulador contendo uma faca rotativa. A Figura 6 ilustra o funcionamento do equipamento.

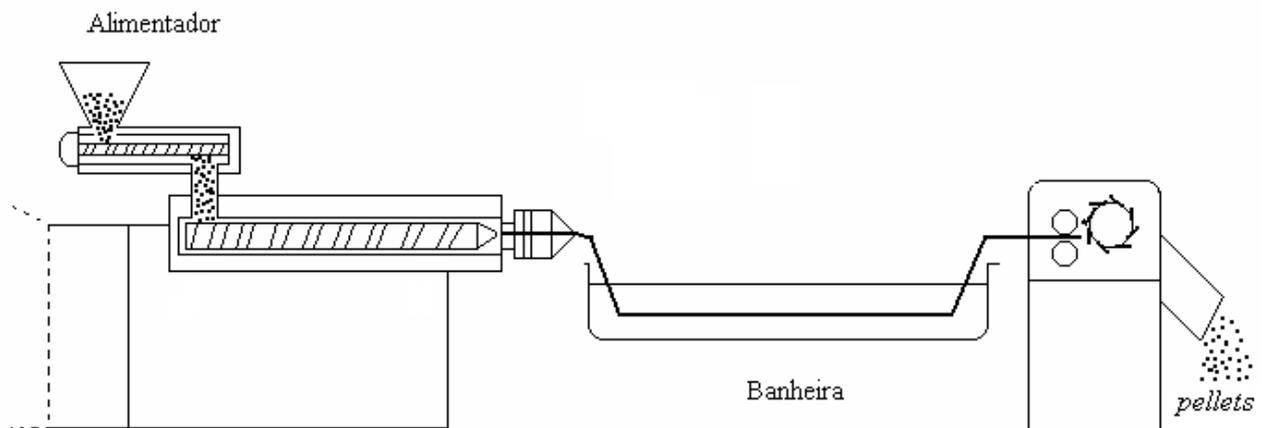


Figura 6 - Esquema do funcionamento da extrusora [P.S. Calvão]

Como o PHB inicialmente estava na forma de um pó muito fino, antes da produção das blendas, este material foi previamente transformado em *pellets* para facilitar a sua incorporação nas misturas. Este procedimento foi feito através de processamento na extrusora a 110 rpm de rotação da rosca da máquina, 50 rpm de rotação da rosca do alimentador e temperatura de 160°C. Nesta etapa foi utilizado um vibrador no funil de alimentação para que o escoamento do pó até a rosca do alimentador fosse facilitado.

As condições de processamento utilizadas nas etapas de mistura foram as seguintes: rotação da rosca da máquina de 50 rpm, rotação da rosca do alimentador de 10 rpm e temperatura de 160°C. Esta temperatura foi escolhida como a mínima em que o PHB pôde ser completamente fundido, visando-se, assim, minimizar a sua decomposição térmica. Os

materiais foram pesados de acordo com a proporção da blenda e misturados manualmente antes da alimentação na extrusora.

Numa primeira etapa deste estudo, avaliou-se o efeito do protocolo de mistura na morfologia e nas propriedades de resistência ao impacto das blendas contendo o compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA). Para tal, as blendas PPcopo/PHB e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) foram obtidas nas composições 80/20 e 80/20/10 em peso, respectivamente (10% refere-se ao peso total da blenda 80/20), utilizando-se três métodos diferentes de mistura: 1) Mistura em uma única etapa do PPcopo, PHB e P(E-co-MA-co-GMA); 2) Pré-mistura do PPcopo e do P(E-co-MA-co-GMA), seguida de uma segunda etapa de adição desta pré-mistura ao PHB; 3) Pré-mistura do PHB e do P(E-co-MA-co-GMA), seguida de uma segunda etapa de adição desta pré-mistura ao PPcopo. Para efeitos de comparação, as blendas sem compatibilizante PPcopo/PHB 80/20 foram obtidas através de três maneiras análogas: 1) Mistura do PPcopo e do PHB sem pré-processamento dos polímeros puros; 2) Mistura do PHB com o PPcopo previamente processado uma vez; 3) Mistura do PPcopo com o PHB previamente processado uma vez. Ao longo do texto essas blendas serão simplesmente designadas como Misturas 1, 2 e 3. O número de processamentos do PHB leva em conta apenas o processamento dos *pellets* e não a pré-etape de transformação do material em pó para *pellets*. Com o intuito de se padronizar a história termo-mecânica dos materiais, os polímeros puros foram processados o mesmo número de vezes do que nas blendas e sob as mesmas condições citadas.

Já na segunda etapa deste estudo todas as blendas PPcopo/PHB/compatibilizante na mesma composição 80/20/10 foram obtidas utilizando-se o método de mistura tipo 2. O PHB e as blendas PPcopo/PHB e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) foram obtidos novamente com o intuito de se padronizar o envelhecimento a temperatura ambiente do PHB, já que é conhecido que este material tende a se cristalizar progressivamente mesmo após o seu resfriamento [203,204]. As pré-misturas PPcopo/compatibilizante e as misturas PHB/compatibilizante também foram testadas nas mesmas concentrações contidas nas blendas (8:1 e 2:1, respectivamente).

### ***b) Injeção das blendas e dos polímeros puros***

A confecção dos corpos-de-prova foi feita através da injetora Demag Ergotech pro 35-115, com diâmetro de rosca de 25 mm e L/D de 20. Foram injetados corpos-de-prova de

tração e de impacto cujas dimensões encontram-se detalhadas mais adiante. A temperatura utilizada no processo de injeção foi de 170°C e a rotação da rosca foi de 160 rpm.

#### ***c) Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV***

As análises de MEV foram efetuadas num microscópio Philips, modelo XL 30, com imagem formada por elétrons secundários e voltagem de 20 kV. Foi realizada uma fratura criogênica da seção transversal das amostras injetadas, que foi recoberta com ouro antes da sua observação no microscópio. Em alguns casos foi realizada extração da fase dispersa através de dissolução em clorofórmio a aproximadamente 55°C por 2 horas e meia.

#### ***d) Ensaio de tração***

As propriedades de tração foram medidas segundo a norma ASTM D 638 [205] numa Máquina Universal de Ensaios Kratos K10.000MP com célula de carga de 2000 kgf. Os corpos-de-prova utilizados seguiram as dimensões da amostra Tipo I da referida norma (aproximadamente 165 mm de comprimento, 19 mm de largura e 3 mm de espessura). Os testes foram realizados a uma velocidade de 1 mm/min até 0,5% de deformação para o cálculo do módulo de elasticidade, sendo o restante do ensaio realizado a 20 mm/min para o PHB e as blendas PPcopo/PHB contendo ou não os compatibilizantes, e a 50 mm/min para o PPcopo, os compatibilizantes puros e as pré-misturas PPcopo/compatibilizante. A distância entre as garras utilizada foi de 100 mm. Foram realizados cerca de dez ensaios para cada tipo de amostra.

#### ***e) Ensaio de impacto***

A resistência ao impacto Izod foi determinada numa máquina Tinius Olsen modelo 104 a temperatura ambiente. Foram utilizados corpos-de-prova entalhados segundo a norma ASTM D 256 [206] e pêndulo contendo energia de 2,82 J. Foram realizados cerca de quinze ensaios para cada tipo de amostra. Os corpos-de-prova utilizados seguiram as dimensões da referida norma (aproximadamente 60 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura).

***f) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR***

Esta análise foi realizada num Espectrofotômetro Nicolet modelo Magna 560 em filmes finos obtidos através da prensagem de um *pellet* dos diversos materiais. O espectro foi coletado no modo transmissão e consistiu de um acúmulo de 64 varreduras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

***g) Ensaio de reologia***

Ensaio para o estudo do comportamento reológico das pré-misturas PP/compatibilizante foram realizados num reômetro rotacional de deformação controlada da TA Instruments, modelo ARES-LSII, utilizando a geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância entre as placas de 0,900 mm, temperatura de  $160^\circ\text{C}$  e atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Os corpos-de-prova utilizados para este ensaio foram discos (25 x 1,5 mm) obtidos através de prensagem numa prensa uniaxial à pressão de  $180 \text{ kgf/cm}^2$  por 7 minutos.

Primeiramente, determinou-se a região de viscoelasticidade linear dos materiais varrendo-se a taxa de deformação numa faixa de 1 a 20% para duas frequências diferentes (0,1 e 100 rad/s). A região de viscoelasticidade linear corresponde ao comportamento no qual os módulos dinâmicos de armazenamento e de perda são independentes da deformação ou tensão aplicada. Dentro da região de viscoelasticidade linear, fixou-se uma deformação de 3% para os ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS), que foram realizados em duplicata. Neste ensaio, foi monitorada como propriedade de interesse a viscosidade complexa dos materiais em função da frequência, que variou de 300 a 0,1 rad/s. A viscosidade complexa ( $|\eta^*|$ ) pode ser definida através da seguinte equação:

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (2)$$

Onde:  $G'$  é o módulo dinâmico de armazenamento (Pa),  $G''$  é o módulo dinâmico de perda (Pa), e  $\omega$  é a frequência (rad/s).

## **2.4 RESULTADOS**

### **2.4.1 Efeito do protocolo de mistura nas propriedades da blenda PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA)**

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao estudo inicial sobre o efeito do protocolo de mistura nas propriedades morfológicas e de impacto das blendas PPcopo/PHB contendo ou não 10% do copolímero P(E-co-MA-co-GMA). As blendas foram obtidas através de três métodos de mistura diferentes, denominados de Misturas 1, 2 e 3, conforme explicitado no ítem 2.3.2.a) desta tese.

Neste momento, será abordada apenas uma breve discussão a respeito do efeito do protocolo de mistura sobre as propriedades das blendas. Uma maior explicação sobre o resultado decorrente da adição dos compatibilizantes na morfologia e na resistência ao impacto das blendas, bem como uma comparação com a literatura constarão no ítem 2.4.2 deste texto.

#### **2.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

As morfologias das blendas PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/0 e 80/20/10 obtidas através dos métodos de Mistura 1, 2 e 3 são mostradas na Figura 7.

As imagens das blendas sem a presença do P(E-co-MA-co-GMA) evidenciam a total imiscibilidade e falta de adesão interfacial entre o PPcopo e o PHB. Já as blendas contendo o P(E-co-MA-co-GMA) apresentaram uma morfologia mais fina e homogênea, onde quase não se nota a separação de fases. Os três tipos de mistura empregados foram capazes de emulsificar a mistura em níveis semelhantes.

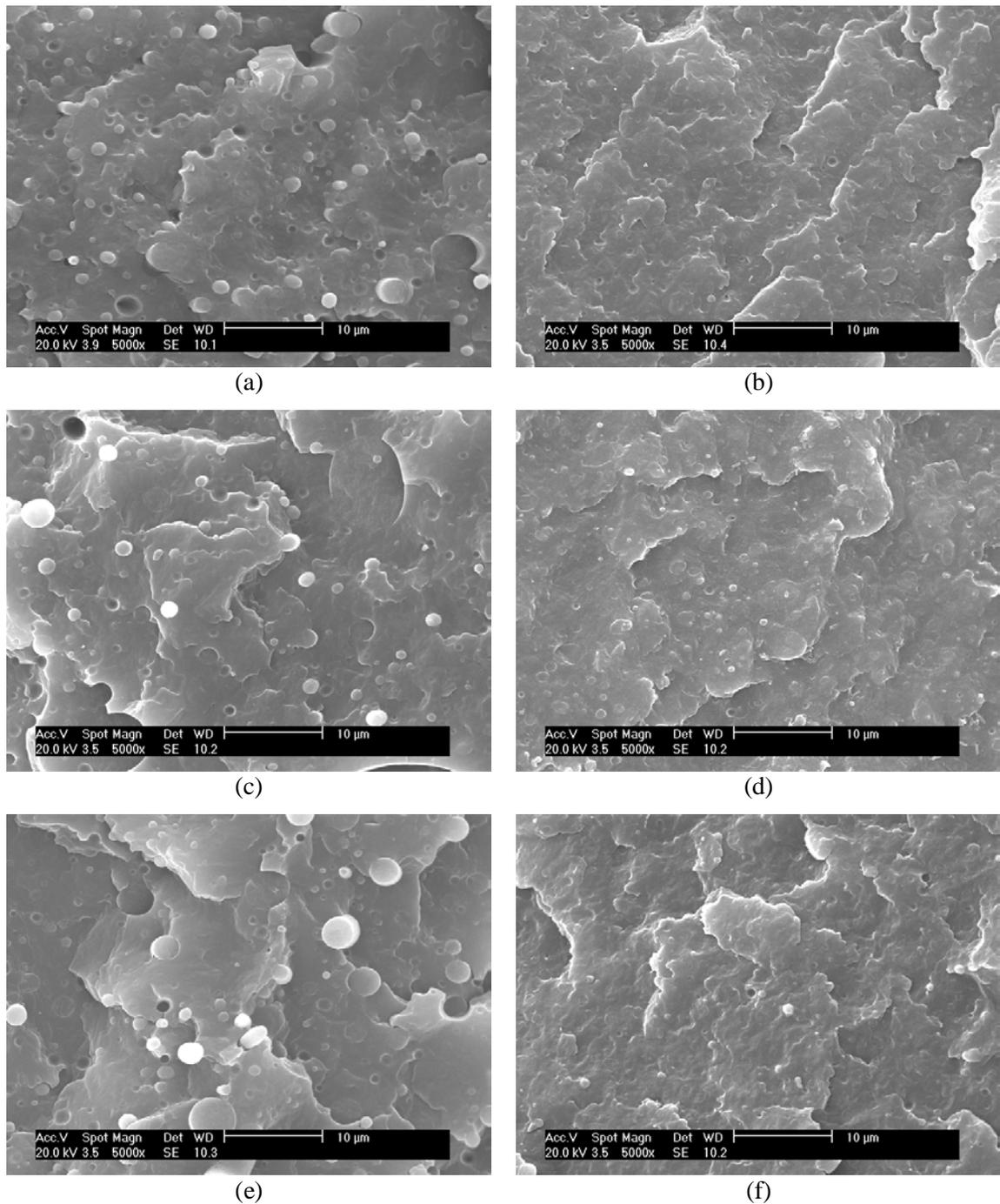


Figura 7 - Micrografias obtidas por MEV das blendas: (a) PPcopo/PHB 80/20, (b) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10: obtidas pela Mistura 1; (c) PPcopo/PHB 80/20, (d) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10: obtidas pela Mistura 2, (e) PPcopo/PHB 80/20, (f) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10: obtidas pela Mistura 3. Aumento de 5000X

#### 2.4.1.2 Ensaio de impacto

Foram realizados ensaios de impacto Izod com entalhe para os polímeros puros e para as blendas. Para cada amostra o ensaio foi repetido vinte vezes. Um ajuste dos dados foi feito

considerando-se os valores situados entre a média  $\pm$  o desvio-padrão. Os valores reportados representam uma média de aproximadamente catorze ensaios.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 8. O P(E-co-MA-co-GMA) puro não foi testado em razão de ser um polímero borrachoso que não rompeu nas condições de ensaio utilizadas, mesmo contendo o entalhe. O PPcopo e o PHB foram testados após um e dois pré-processamentos (1 e 2x), com o fim de se elucidar se alguma diferença existente entre as propriedades das Misturas 1, 2 e 3 poderia ter advindo das diferentes histórias térmicas geradas pelos métodos de mistura.

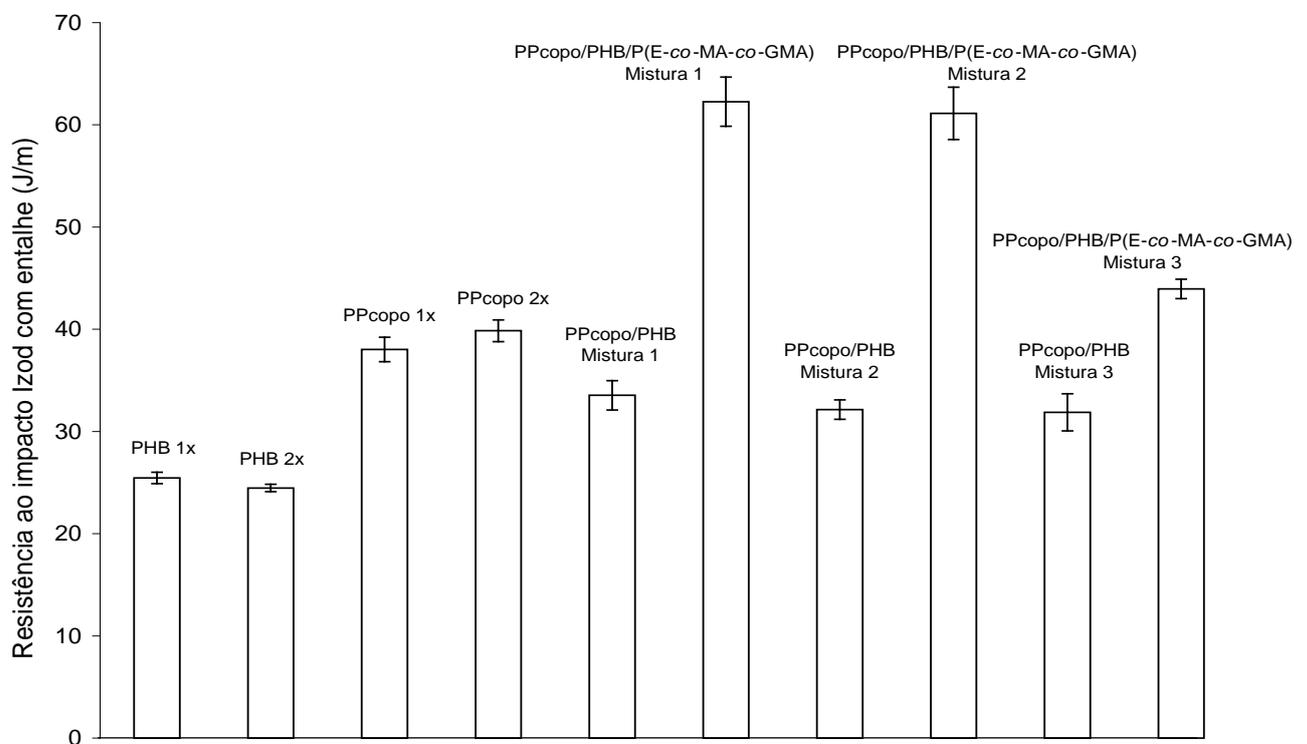


Figura 8 - Resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) nas composições 80/20/0 e 80/20/10 obtidas por três métodos de mistura diferentes

Os valores de resistência ao impacto dos polímeros puros processados uma e duas vezes são muito semelhantes, o que sugere que o número de extrusões não influenciou as propriedades individuais destes materiais e das misturas formadas por eles. As misturas sem a presença do P(E-co-MA-co-GMA) mostraram valores de resistência ao impacto praticamente idênticos entre si e intermediários entre o PPcopo e o PHB. Os três tipos de mistura contendo o P(E-co-MA-co-GMA) foram capazes de aumentar a energia absorvida pelas blendas, chegando a valores maiores que do PPcopo puro, o que será melhor discutido quando

apresentados os dados de resistência ao impacto dos demais compatibilizantes testados. As Misturas 1 e 2 compatibilizadas tiveram suas propriedades quase dobradas em relação às não compatibilizadas (aumento de 85 e 90%, respectivamente), enquanto a Mistura 3 apresentou uma melhora menos acentuada (aumento de 38%).

O efeito do protocolo de mistura também foi avaliado por outros pesquisadores que estudaram blendas PP/PET/SEBS-*g*-MAN 60/30/10 obtidas pelos mesmos métodos de Mistura 1, 2 e 3 empregados na presente tese [181]. No trabalho citado, a eficácia da compatibilização avaliada pelo alongamento na ruptura obedeceu à seguinte ordem: Mistura 1 > Mistura 3 >> Mistura 2. Segundo os autores, a pré-mistura que ocorre do PP com o SEBS-*g*-MAN na Mistura tipo 2 poderia ter diluído o compatibilizante na fase PP e reduzido a sua disponibilidade para reagir com o PET na segunda etapa do processamento. Os resultados encontrados nesta tese divergem um pouco destes, já que neste caso a eficácia da compatibilização segundo os valores de incremento na resistência ao impacto seguiu a ordem: Mistura 2 ≥ Mistura 1 >> Mistura 3. Isto sugere que a pré-mistura PPcopo/P(E-*co*-MA-*co*-GMA) não deve ter diluído o P(E-*co*-MA-*co*-GMA) a ponto de impedir a sua presença na interface com o PHB. De fato, os resultados mostrados no item a seguir confirmarão isto.

Como os dados coletados nesta etapa do trabalho mostraram que o método de mistura mais eficaz em se aumentar a resistência ao impacto do material final foi a Mistura tipo 2, este foi o protocolo de mistura utilizado para a obtenção das blendas contendo os demais compatibilizantes a serem testados, que serão apresentadas a seguir.

#### **2.4.2 Comparação entre a eficácia dos compatibilizantes**

Neste item serão apresentados os resultados comparativos entre a eficácia dos compatibilizantes P(E-*co*-MA), P(E-*co*-GMA), P(E-*co*-MA-*co*-GMA) e PP-*g*-MAN quando presentes numa concentração de 10% em relação à blenda PPcopo/PHB 80/20. Neste caso, todas as blendas foram obtidas através da Mistura tipo 2 (pré-mistura do PPcopo com os compatibilizantes, seguido da adição desta pré-mistura ao PHB). A eficiência da compatibilização foi testada através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura, de propriedades mecânicas (tração e impacto) e de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

### 2.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As morfologias das blendas PPcopo/PHB 80/20 contendo ou não 10% dos compatibilizantes são mostradas na Figura 9. A blenda PPcopo/PHB sem a presença dos compatibilizantes apresentou uma morfologia típica de uma blenda imiscível e incompatível, com fraca adesão entre as fases, onde parece haver um total descolamento do PHB disperso em partículas de diferentes tamanhos na matriz de PPcopo. Este comportamento já era esperado em razão da diferença existente entre as estruturas químicas destes dois polímeros. Estudos anteriores sobre blendas PHB/PP 90/10, 75/25 e 50/50 [35], e blendas PEBD/PHB 90/10, 80/20 e 70/30 [31] já mostraram a imiscibilidade e a falta de adesão interfacial entre o PHB e as poliolefinas.

Todas as blendas contendo os compatibilizantes revelaram uma diferença na sua morfologia em relação à blenda binária, e o grau desta mudança depende fortemente do tipo de compatibilizante empregado. As misturas contendo o PP-g-MAn e o P(E-co-GMA) apresentaram um ligeiro decréscimo no tamanho da fase dispersa de PHB, entretanto esta fase parece estar mais aderida à matriz no caso do P(E-co-GMA). Já o P(E-co-MA) foi mais eficaz do que estes últimos na obtenção de uma morfologia mais fina e homogênea. Por fim, o P(E-co-MA-co-GMA) foi o material que apresentou o melhor desempenho dentre todos os compatibilizantes testados. As morfologias das misturas contendo este material apresentaram domínios de tamanho regular e contendo uma forte adesão com a matriz, os quais podem ser melhor visualizados através de um maior aumento (Figura 9f). A redução do tamanho da fase dispersa em blendas de poliolefinas com poliésteres já foi observada em diversos estudos que utilizaram compatibilizantes contendo o grupo MAn [177,179-181,183-185,188], compatibilizantes contendo somente o grupo GMA [168-172,174,175,183-185,187,188], e compatibilizantes contendo o grupo GMA juntamente com outros tipos de acrilatos (MA, EA, BA) [173-175,187]. Uma morfologia mais homogênea [169,170] e com melhor adesão interfacial [170,173,175,179,188] também é comumente observada nestes mesmos trabalhos. A redução do tamanho da fase dispersa com a adição de um agente compatibilizante pode ser atribuída a dois fatores: redução da tensão interfacial e redução da coalescência das partículas da fase dispersa, conforme foi discutido na seção 2.2.1 (item c) da presente tese.

Uma discussão acerca da ordem de eficácia de compatibilização sugerida pelos resultados de morfologia apresentados neste item será realizada mais adiante.

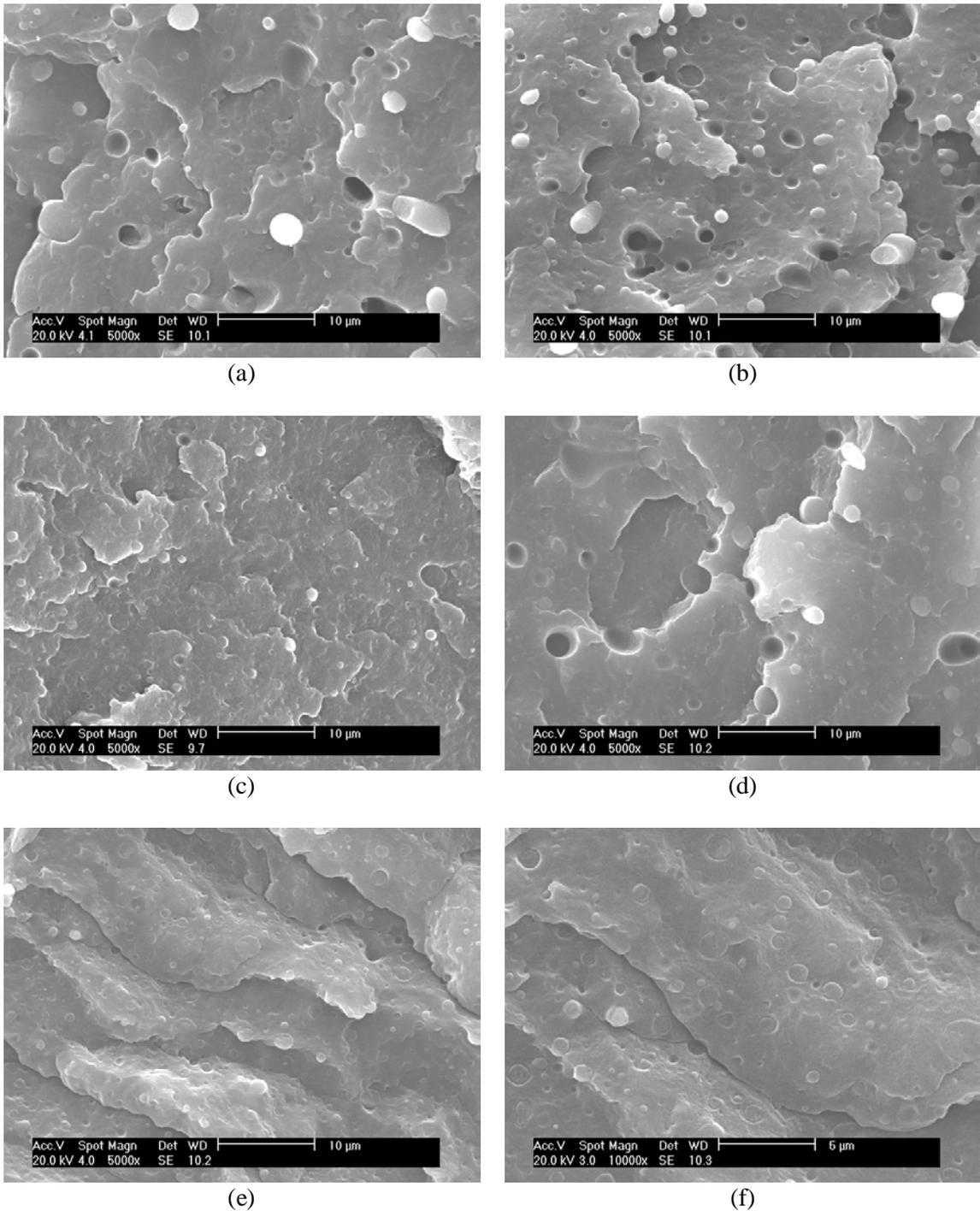


Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV das blendas: (a) PPcopo/PHB 80/20 (5000X), (b) PPcopo/PHB/PP-g-MAn 80/20/10 (5000X); (c) PPcopo/PHB/P(E-co-MA) 80/20/10 (5000X), (d) PPcopo/PHB/P(E-co-GMA) 80/20/10 (5000X), (e) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 (5000X), (f) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 (10000X)

#### 2.4.2.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas (resultados de ensaios de tração e de impacto) dos polímeros puros, das pré-misturas PPcopo/compatibilizante (8:1) e das blendas PPcopo/PHB 80/20 contendo ou não 10% dos compatibilizantes são apresentadas na Tabela 7.

Pode-se observar na Tabela 7, primeiramente, as diferenças de propriedades mecânicas entre o PPcopo, o PHB e os compatibilizantes utilizados. O PPcopo e o PHB apresentaram comportamentos típicos de polímeros dúcteis e frágeis, respectivamente. Todos os copolímeros randômicos de etileno possuem caráter elastomérico, apresentando valores muito baixos de módulo de elasticidade e valores muito altos de alongamento. Estes materiais não romperam no ensaio de impacto realizado a temperatura ambiente, mesmo com a presença de entalhe nas amostras. Este comportamento se deve ao alto teor de copolimerização destes materiais, que acaba por conferir uma cristalinidade muito baixa aos mesmos. O P(E-co-GMA) possui um caráter menos elastomérico que o P(E-co-MA) e o P(E-co-MA-co-GMA), o que possivelmente ocorre pelo maior teor de copolimerização destes dois últimos. Já o PP-g-MAn, apesar de não ser um material borrachoso, também apresentou um comportamento dúctil, que situou-se acima do PPcopo.

A blenda PPcopo/PHB apresentou um comportamento intermediário entre o PPcopo e o PHB em todas as propriedades analisadas. Para todas as blendas PPcopo/PHB/compatibilizante foi observado um decréscimo no módulo e na resistência a tração, bem como um aumento no alongamento e na resistência ao impacto, em relação à blenda PPcopo/PHB. O decréscimo no módulo e na resistência a tração está relacionado com a adição de materiais de natureza elastomérica ao sistema, especialmente no caso dos copolímeros contendo os grupos MA e/ou GMA. O mesmo comportamento é observado na literatura com o uso de compatibilizantes elastoméricos contendo os grupos acrilatos [173-175,185] e o grupo anidrido maleico (POE-g-MAn e SEBS-g-MAn) [179,185] nas blendas poliolefinas/poliésteres. Esta tendência de queda no módulo e na resistência a tração também é vista nas pré-misturas PPcopo/compatibilizante, quando comparadas com o PPcopo.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas (tração e impacto) dos polímeros puros, das pré-misturas PPcopo/compatibilizante (8:1) e das blendas PPcopo/PHB 80/20 contendo ou não 10% dos compatibilizantes

<b>Material</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>	<b>Resistência a tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m)</b>
PPcopo	0,75 ± 0,03	27,0 ± 0,5	71,5 ± 6,5	50,0 ± 3,0
PHB	1,95 ± 0,04	29,0 ± 1,0	2,0 ± 0,2	18,0 ± 2,0
PP-g-MAn	0,50 ± 0,01	18,5 ± 0,5	118,0 ± 3,0	não rompeu
P(E-co-GMA)	0,080 ± 0,004	8,5 ± 0,5	120,0 ± 5,0	não rompeu
P(E-co-MA)	0,015 ± 0,002	5,0 ± 0,1	423,0 ± 26,0	não rompeu
P(E-co-MA-co-GMA)	0,010 ± 0,003	3,0 ± 0,1	327,0 ± 17,5	não rompeu
PPcopo/PP-g-MAn	0,70 ± 0,02	27,0 ± 0,5	58,5 ± 5,5	62,0 ± 4,0
PPcopo/P(E-co-GMA)	0,65 ± 0,02	24,0 ± 0,5	100,5 ± 6,5	62,5 ± 3,0
PPcopo/P(E-co-MA)	0,70 ± 0,03	25,0 ± 0,5	69,0 ± 5,5	74,5 ± 4,0
PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA)	0,65 ± 0,02	25,0 ± 0,5	80,0 ± 5,0	76,5 ± 5,0
PPcopo/PHB	0,95 ± 0,02	23,0 ± 0,5	13,0 ± 1,5	33,5 ± 1,5
PPcopo/PHB/PP-g-MAn	0,85 ± 0,01	20,5 ± 1,0	16,0 ± 1,5	39,0 ± 2,0
PPcopo/PHB/P(E-co-GMA)	0,80 ± 0,03	21,0 ± 0,5	28,5 ± 5,5	42,0 ± 2,5
PPcopo/PHB/P(E-co-MA)	0,80 ± 0,02	22,5 ± 1,0	60,5 ± 2,5	58,5 ± 4,5
PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA)	0,75 ± 0,02	22,0 ± 0,5	81,0 ± 5,5	73,5 ± 5,0

O alongamento na ruptura e a resistência ao impacto são as grandezas comumente utilizadas como parâmetros para a avaliação da eficácia da compatibilização. A grande maioria dos trabalhos apresentados na Tabela 4 também reporta um aumento no alongamento na ruptura e/ou na resistência ao impacto das misturas finais, através da adição de materiais elastoméricos [168,171,173-175,179,183,185,188] ou não elastoméricos ao sistema [167,169,186]. No primeiro caso, entretanto, raramente leva-se em conta o fato de adicionar-se à mistura um material tenaz. De fato, as pré-misturas PPcopo/compatibilizante mostraram que na maioria dos casos a adição dos compatibilizantes por si só já é bastante eficiente para elevar a performance do sistema. A Tabela 8 traz o aumento na resistência ao impacto adquirida pelas pré-misturas após a adição dos compatibilizantes ao PPcopo. Pode-se observar que em todos os casos houve um aumento nesta propriedade.

Tabela 8 - Aumento na resistência ao impacto após a adição dos compatibilizantes ao PPcopo

<b>Pré-mistura</b>	<b>Aumento da resistência ao impacto após a adição dos compatibilizantes ao PPcopo</b>
PPcopo/PP- <i>g</i> -MAn	23,3%
PPcopo/P(E- <i>co</i> -GMA)	24,9%
PPcopo/P(E- <i>co</i> -MA)	48,8%
PPcopo/P(E- <i>co</i> -MA- <i>co</i> -GMA)	52,0%

Desta forma, o aumento na tenacidade observado nas blendas PPcopo/PHB/compatibilizante poderia estar relacionado a dois fatores: adição de polímeros dúcteis ao sistema e/ou compatibilização efetiva. Com o intuito de separar-se estas duas variáveis, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto das blendas finais PPcopo/PHB/compatibilizante foram comparadas com as pré-misturas PPcopo/compatibilizante. Especificamente, foi calculada a queda nestas propriedades após a adição de 20% de PHB às pré-misturas. No caso da blenda PPcopo/PHB sem compatibilizante, o cálculo foi efetuado em relação ao PPcopo puro. Sabe-se que, na maioria das vezes, as propriedades adquiridas em blendas poliméricas não seguem uma lei de misturas linear. Além disso, a presença do PHB pode afetar a maneira como os compatibilizantes tenacificam a matriz de PP. A análise quantitativa realizada aqui, portanto, trata-se apenas de uma aproximação. Estes resultados, apresentados na Tabela 9, mostram que para o PP-*g*-MAn e o P(E-*co*-GMA) a queda nas propriedades apresentadas com a adição do PHB foi semelhante à blenda sem compatibilizante, evidenciando a baixa eficiência de

compatibilização com o uso destes polímeros . A queda foi um pouco menor para os sistemas contendo o PP-*g*-MAN e o P(E-*co*-GMA) apenas no caso do alongamento da ruptura, indicando algum nível de compatibilização pela adição destes materiais. Quando o P(E-*co*-MA) foi empregado, a queda no alongamento e na resistência ao impacto foi significativamente menor, demonstrando uma maior eficiência de compatibilização com a utilização deste copolímero. Já no caso do P(E-*co*-MA-*co*-GMA), não houve queda nas propriedades analisadas após a adição de 20% de PHB à pré-mistura PPcopo/P(E-*co*-MA-*co*-GMA), considerando-se os desvios inerentes às medidas. Isto significa que este material pôde compatibilizar de maneira extremamente eficiente a blenda PPcopo/PHB. Estes resultados, juntamente com os de morfologia apresentados anteriormente, serão discutidos com maiores detalhes no item a seguir.

Tabela 9 - Queda nas propriedades mecânicas das blendas após a adição de 20% de PHB

Material	Queda nas propriedades mecânicas após a adição de 20% de PHB	
	Alongamento na	Resistência ao impacto
	ruptura	Izod com entalhe
PPcopo/PHB	82,0%	33,0%
PPcopo/PHB/PP- <i>g</i> -MAN	72,5%	37,0%
PPcopo/PHB/P(E- <i>co</i> -GMA)	71,5%	33,0%
PPcopo/PHB/P(E- <i>co</i> -MA)	12,5%	22,0%
PPcopo/PHB/P(E- <i>co</i> -MA- <i>co</i> -GMA)	não houve queda	não houve queda

#### 2.4.2.3 Discussão dos resultados

Os dados de morfologia e de propriedades mecânicas mostrados até o momento apresentaram uma ótima concordância entre si, pois as melhores propriedades mecânicas foram obtidas para as misturas que apresentaram uma morfologia mais fina. Estes resultados permitiram classificar a eficácia dos compatibilizantes testados na seguinte ordem: P(E-*co*-MA-*co*-GMA) >> P(E-*co*-MA) > P(E-*co*-GMA) ≥ PP-*g*-MAN.

O pior desempenho do PP-*g*-MAN já era esperado tendo em vista o exposto na revisão bibliográfica deste capítulo, devido a menor reatividade do grupo anidrido maleico frente às terminações dos poliésteres quando comparado com os demais grupos funcionais [183-188].

Entretanto, uma pequena melhora na morfologia e no alongamento na ruptura foi atingida na mistura contendo este material, o que está de acordo com os trabalhos que puderam verificar algum nível de compatibilização com o uso deste grupo [176,177,179-181,183-185,187,188]. Esta melhora possivelmente está relacionada com a ocorrência de algum nível de reação e/ou de ligação de hidrogênio no sistema, conforme já foi apontado anteriormente ser possível no caso do anidrido maleico.

A eficiência do P(E-co-MA) não seria muito esperada, já que é bem estabelecido que as possíveis reações de transesterificação entre os grupos acrilatos e os grupos terminais dos poliésteres são muito lentas cineticamente e só se tornam significativas com o uso de catalisadores ou de um longo período de mistura [174,179,186]. Um estudo sobre a blenda PBT/P(E-co-MA) não pôde encontrar a existência de PBT grafitizado após ensaios sucessivos de fracionamento das fases, o que foi uma evidência da ausência de reação na mistura [207]. No entanto, ainda assim, os autores puderam observar a redução do diâmetro da fase dispersa com o tempo de mistura com o uso do P(E-co-MA), só que a valores superiores do que quando utilizou-se o P(E-co-MA-co-GMA). Além disso, o gráfico retirado da literatura e mostrado na Figura 4 comprova que de fato não ocorrem reações entre os poliésteres e os grupos acrilatos. A maior eficiência do P(E-co-MA) em relação ao PP-g-MAn possivelmente se deve ao maior teor do grupo acrilato de metila frente ao grupo anidrido maleico contido no PP-g-MAn.

Interações físicas como ligação de hidrogênio podem ter ocorrido na presença dos grupos anidrido maleico (MAn) e acrilato de metila (MA). A ligação de hidrogênio pode ser detectada através de mudanças nas bandas dos grupos participantes dessas interações. Normalmente se observa a redução da frequência de vibração e o aumento de amplitude dos grupos OH que estejam participando destas ligações. Entretanto, as blendas PPcopo/PHB/PP-g-MAn, PPcopo/PHB/P(E-co-MA) e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) apresentaram a banda referente ao grupo hidroxila do PHB na mesma posição ( $3436\text{ cm}^{-1}$ ) e com a mesma amplitude do que a blenda sem os compatibilizantes. A Figura 10 mostra os espectros obtidos para o caso da blenda PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) e os demais gráficos encontram-se no Anexo B. O ombro visto na banda do grupo OH em torno de  $3456\text{ cm}^{-1}$  possivelmente se deve a vibração nesta região contida no espectro do P(E-co-MA-co-GMA) puro. Como as cadeias do PHB sofrem ligações de hidrogênio entre elas [208], torna-se difícil observar alguma diferença nos espectros após o PHB estabelecer as mesmas interações com outros tipos de moléculas. Desta maneira, não foi possível concluir a respeito da existência de ligação de hidrogênio através dos espectros FTIR. Todavia, os resultados obtidos neste

trabalho e a literatura indicam que devem ter ocorrido interações desta natureza nos sistemas contendo os grupos anidrido maleico e acrilato de metila.

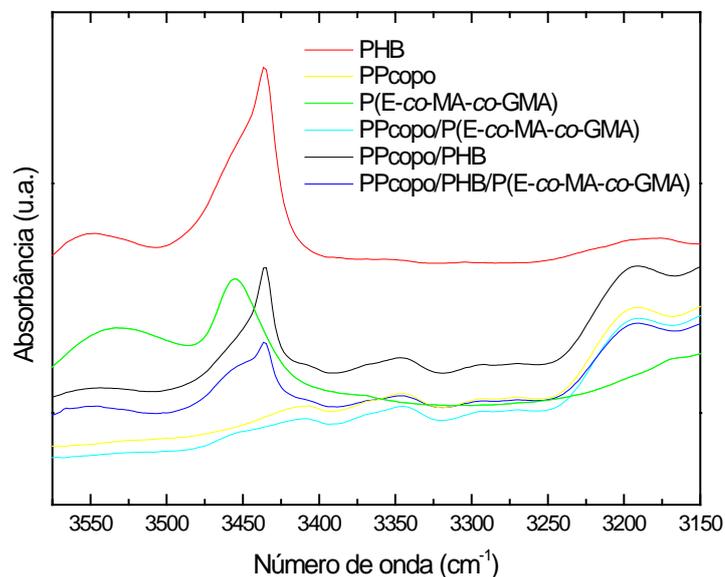


Figura 10 - Espectro FTIR da região OH do PHB, PPcopo, P(E-co-MA-co-GMA), e misturas PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) 8:1, PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10

O melhor desempenho do P(E-co-MA-co-GMA) em relação aos demais compatibilizantes se deve ao fato deste copolímero unir as possibilidades de compatibilização física pela presença do grupo MA, bem como de compatibilização reativa pela presença do grupo GMA. A ocorrência da reação entre os grupos epóxi do GMA com os grupos terminais do PHB foi investigada através de ensaios de FTIR. Artigos apontam que, quando esta reação (ilustrada na Figura 3) ocorre, as vibrações características do grupo epóxi ( $995$ ,  $909/912$  e  $846$   $\text{cm}^{-1}$ ) desaparecem nas blendas, em decorrência da abertura do anel [168,187]. No presente trabalho estas bandas foram observadas em  $997$ ,  $911$  e  $847$   $\text{cm}^{-1}$ , tanto para o P(E-co-MA-co-GMA) como para o P(E-co-GMA) puros. Não foi possível concluir a respeito do desaparecimento destas bandas nas blendas PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA), pois as mesmas já não podem ser bem detectadas na pré-mistura PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) 8:1 devido à diluição do compatibilizante e sobreposição com os picos do PPcopo, conforme pode ser visualizado na Figura 11. Tendo isso em vista, a afirmação a respeito do desaparecimento destas bandas nas misturas finais poderia ser equivocada. Por este motivo, a análise foi focada na mistura PHB/P(E-co-MA-co-GMA) com a mesma proporção contida na blenda (2:1), cujo espectro é mostrado na Figura 12. Nesta figura, primeiramente, é importante apontar que a banda de  $720$

$\text{cm}^{-1}$ , que tem uma forte intensidade no espectro do P(E-co-MA-co-GMA) e uma intensidade mais fraca no espectro do PHB, permanece com intensidade forte no espectro da mistura PHB/P(E-co-MA-co-GMA), evidenciando que as bandas do P(E-co-MA-co-GMA) não estão sendo diluídas nestas misturas. Sendo assim, o desaparecimento das vibrações do grupo epóxi que foi notado nas misturas PHB/P(E-co-MA-co-GMA) são uma prova de que este grupo é capaz de reagir com o PHB. Um trabalho sobre a compatibilização de blendas PET/PEAD também se focou na análise por FTIR da mistura binária (que neste caso foi PET/P(E-co-GMA)), devido a sua estrutura mais simples [187]. Os autores também puderam notar o desaparecimento da banda referente ao grupo epóxi, apontando a reação do GMA com o PET.

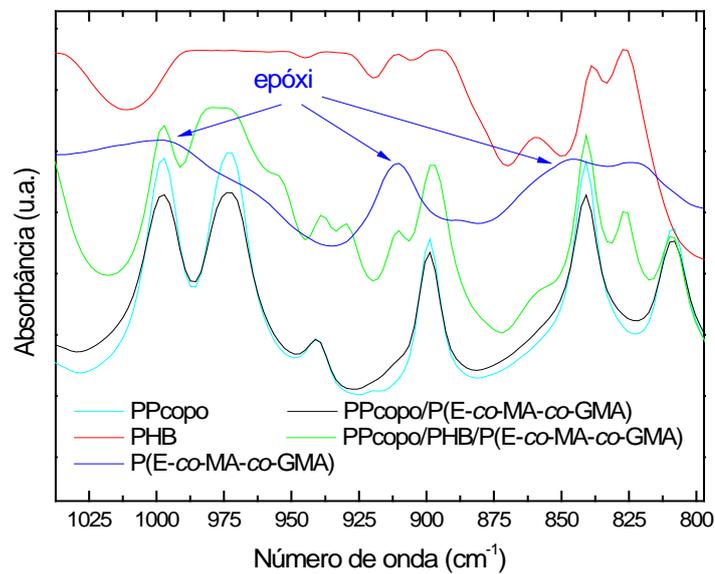


Figura 11 - Espectro FTIR do PPcopo, PHB, P(E-co-MA-co-GMA) e misturas PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) 8:1 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10

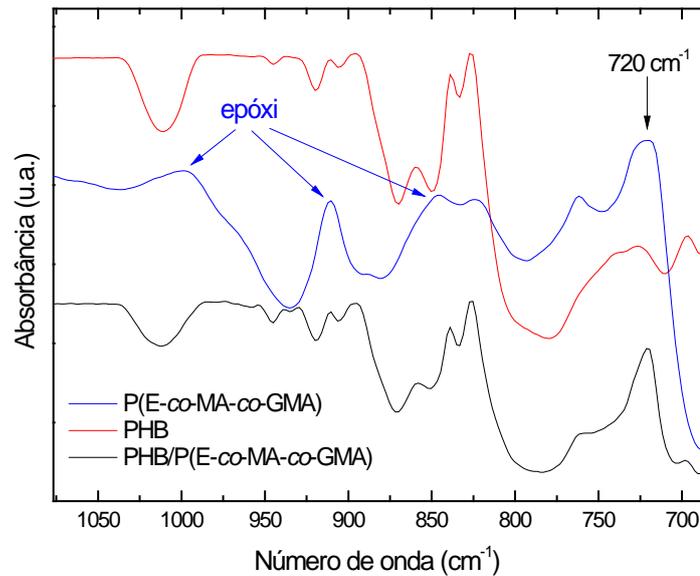


Figura 12 - Espectro FTIR do PHB, P(E-co-MA-co-GMA) e misturas PHB/P(E-co-MA-co-GMA) na composição 2:1

A ocorrência de reação entre o PHB e os compatibilizantes também foi investigada através de ensaios de reometria de torque, entretanto os mesmos não foram conclusivos, conforme mostram os resultados e as discussões apresentados no Anexo C.

Dentre os resultados de compatibilização apresentados, o comportamento mais intrigante foi o do P(E-co-GMA). Seria esperado que este material se situasse entre o P(E-co-MA-co-GMA) e o P(E-co-MA) na ordem da eficácia de compatibilização adquirida em virtude da presença do grupo GMA reativo, entretanto, o mesmo apresentou um desempenho inferior ao do P(E-co-MA). Foram levantadas várias hipóteses para explicar este comportamento, as quais são explicitadas e discutidas nos tópicos seguintes.

### 1) Propriedades reológicas dos compatibilizantes

Sabe-se que a morfologia de uma blenda polimérica está diretamente relacionada com quatro fatores principais: características reológicas dos componentes que a formam, compatibilidade entre seus componentes, condições de processamento e composição da blenda [79]. Dentre os fatores reológicas, a razão de viscosidade exerce um papel essencial na formação da morfologia das misturas. A razão de viscosidade é dada por  $\eta_r = \eta_d/\eta_m$ , onde  $\eta_d$  é a viscosidade da fase dispersa e  $\eta_m$  é a viscosidade da fase matriz.

Duin e colaboradores reportaram a influência da viscosidade da fase matriz na morfologia das misturas PBT/P(E-co-MA) e PBT/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20 [200,209]. Foi notado que

o tamanho da fase dispersa e o tempo de estabilização da morfologia foram reduzidos com o aumento da viscosidade do PBT [209]. Como a reação entre os grupos epóxi e ácido carboxílico é relativamente lenta, os autores postularam que o desenvolvimento da morfologia nestas misturas pode ser dividido em duas etapas sucessivas. Nas etapas iniciais de mistura, a morfologia da blenda é governada essencialmente por fatores físicos, tais como a viscosidade das fases, a composição da blenda, a taxa de cisalhamento e a tensão interfacial. Neste estágio, o diâmetro da fase dispersa é reduzido com o aumento da viscosidade da fase matriz, como ilustrou a Eq.(1). Conforme o tempo de mistura aumenta, as reações começam a ocorrer progressivamente, levando ao refinamento da morfologia e a sua subsequente estabilização.

Tendo em vista o exposto decidiu-se investigar se algum fator físico, tal como a diferença de viscosidade entre os compatibilizantes elastoméricos, poderia existir e ter influenciado os resultados obtidos. Como o PHB foi adicionado às pré-misturas PPcopo/compatibilizante, foram realizados ensaios de reologia para determinar a viscosidade das misturas PPcopo/P(E-co-MA), PPcopo/P(E-co-GMA) e PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) 8:1. As curvas coletadas encontram-se na Figura 13.

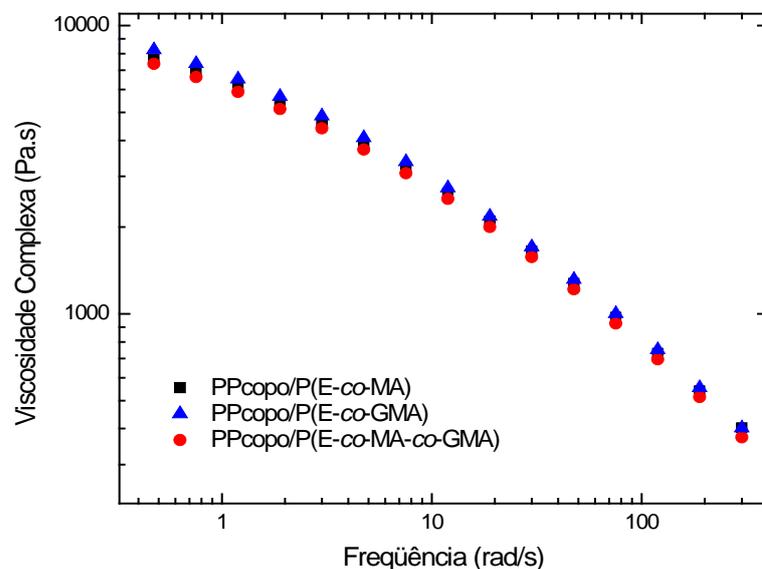


Figura 13 - Viscosidade complexa em função da frequência para as misturas PPcopo/P(E-co-MA), PPcopo/P(E-co-GMA) e PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA) na composição 8:1

Os dados apontados na Figura 13 revelam que não existe nenhuma diferença significativa nos valores de viscosidade das pré-misturas analisadas. Com isso, foi concluído que as propriedades reológicas dos materiais não foram aquelas que influenciaram a ordem de compatibilização adquirida.

## 2) Composição dos compatibilizantes

Uma das hipóteses consideradas para o menor desempenho do P(E-co-GMA) em relação ao P(E-co-MA) foi a diferença no teor de copolimerização destes materiais. Enquanto o P(E-co-GMA) possui 8% de GMA, o P(E-co-MA) possui 29% de MA, o que poderia ter feito a compatibilização física provida pelo grupo MA superar a compatibilização reativa oriunda do grupo GMA. Para averiguar esta possibilidade, foram consideradas as energias das ligações formadas nas misturas em questão. A reação química entre o grupo epóxi do GMA e o grupo COOH terminal do PHB forma uma ligação covalente C-O (Figura 3) de energia 358 kJ/mol [213]. O grupo MA deve formar uma ligação de hidrogênio com o PHB. A energia da ligação de hidrogênio varia muito conforme o tipo de ligação e costuma situar-se entre 1 e 20 kJ/mol. Neste caso, a ligação seria a C-H...O, que também pode ser de vários tipos. Artigos citam que esta ligação contém energia menor que 4 kJ/mol para as moléculas de PHB (ligação CH<sub>3</sub>...O=C) [208], e um valor de 16 kJ/mol no caso das moléculas de poli(n-isopropilacrilamida) (ligação OH...O=C) [210].

Considerando-se que todos os grupos funcionais dos compatibilizantes interagissem com os grupos do PHB, uma conta aproximada mostra que a energia total gerada pelas interações químicas no caso do P(E-co-GMA) seria mais elevada que a energia total gerada pelas interações físicas no caso do P(E-co-MA), não podendo explicar os resultados obtidos no presente trabalho. Entretanto, a maior frequência de interações no caso do P(E-co-MA) pode ter contribuído para o melhor desempenho deste copolímero em relação ao P(E-co-GMA).

## 3) Temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos compatibilizantes

Ensaio de DMA realizados neste trabalho (Anexo A) mostraram que os materiais utilizados possuem uma grande diferença em sua temperatura de transição vítrea. Em particular, dentre os compatibilizantes testados, o P(E-co-MA-co-GMA) e o P(E-co-MA) possuem uma T<sub>g</sub> muito baixa, enquanto o P(E-co-GMA) e o PP-g-MAn possuem uma T<sub>g</sub> próxima da temperatura ambiente (valores mostrados na Tabela 6). Sabe-se que, um dos requisitos envolvidos para alcançar uma boa tenacificação no caso da adição de uma fase borrachosa a uma matriz, é que o elastômero adicionado possua uma temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente [211]. Apesar da presente pesquisa não se tratar de tenacificação e sim de compatibilização, considerou-se o efeito que a adição de

compatibilizantes elastoméricos contendo diferentes  $T_g$  poderia causar na tenacidade, em particular na resistência ao impacto da blenda final.

A Tabela 8 e a Tabela 9 mostram que os compatibilizantes P(E-co-MA) e P(E-co-MA-co-GMA), cujas temperaturas de transição vítrea são negativas, foram os materiais mais capazes de aumentar a resistência ao impacto da pré-mistura PPcopo/compatibilizante e da mistura final. Desta maneira, é possível que a baixa eficiência de compatibilização do P(E-co-GMA) quando comparado com o P(E-co-MA) e o P(E-co-MA-co-GMA) esteja relacionada com a sua maior  $T_g$ . No entanto, é importante salientar que a  $T_g$  dos compatibilizantes influenciaria as propriedades mecânicas dos materiais finais, mas não as suas morfologias. Sendo assim, os valores de temperatura de transição vítrea não são suficientes para explicar o fraco desempenho apresentado pelo P(E-co-GMA). A seguir são consideradas algumas outras possibilidades.

#### **4) Incapacidade do P(E-co-GMA) de reagir com o PHB**

Apesar dos resultados obtidos para o P(E-co-MA-co-GMA) terem comprovado a capacidade do grupo GMA de reagir com o PHB, esta investigação foi feita especificamente para o P(E-co-GMA). Novamente neste caso a análise foi focada na mistura PHB/P(E-co-GMA) 2:1, pois o espectro FTIR da pré-mistura PPcopo/P(E-co-GMA) também apresentou dificuldade de identificação dos grupos epóxi (Anexo B). A Figura 14 mostra que, da mesma maneira que no P(E-co-MA-co-GMA), as bandas do epóxi desapareceram após a mistura do compatibilizante com o PHB, evidenciando a capacidade do grupo epóxi do P(E-co-GMA) de reagir com os grupos terminais do PHB.

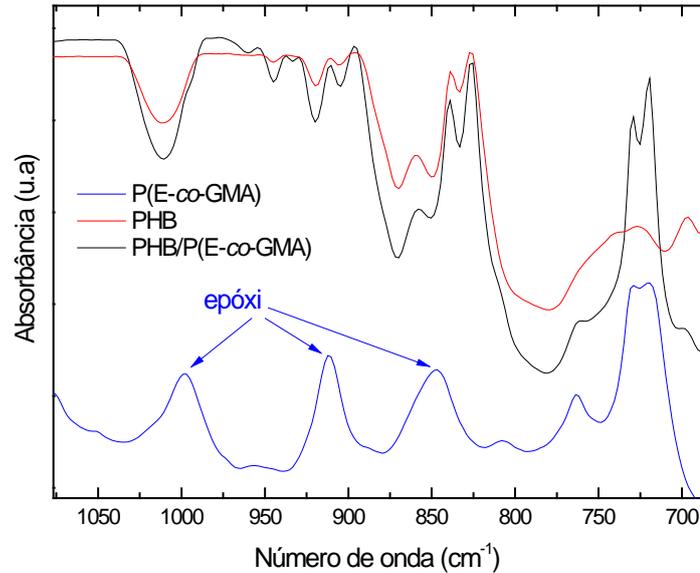
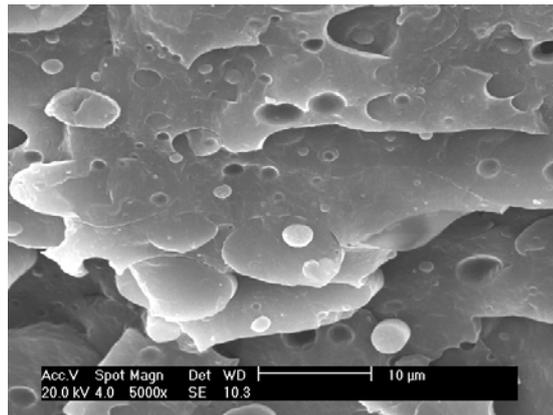


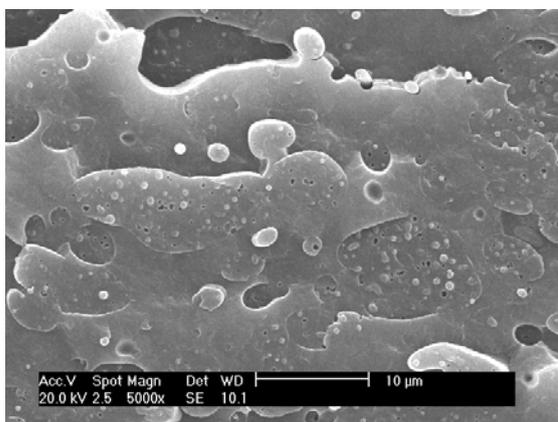
Figura 14 - Espectro FTIR do PHB, P(E-co-GMA) e misturas PHB/P(E-co-GMA) 2:1

Foram feitas também análises de microscopia eletrônica de varredura das misturas PHB/PPcopo e PHB/compatibilizante 2:1 para ajudar a elucidar os resultados obtidos. As imagens obtidas encontram-se na Figura 15.

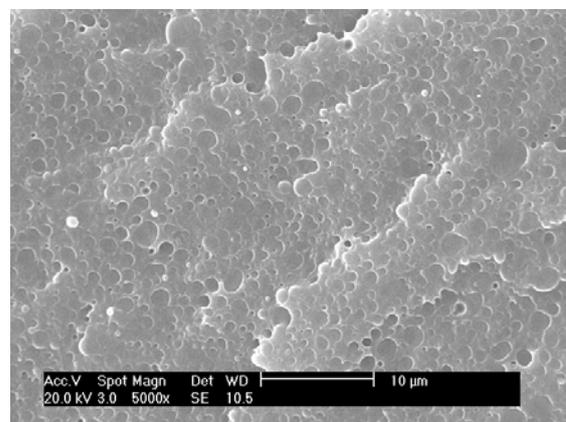
As imagens contidas na Figura 15 mostram o efeito que os copolímeros contendo os grupos MA e/ou GMA exercem na morfologia das misturas. As misturas contendo estes copolímeros apresentaram uma morfologia com um decréscimo muito significativo do tamanho da fase dispersa (que neste caso é composta dos compatibilizantes) e com uma forte adesão entre as fases. Novamente, o PP-g-MAn situou-se como o compatibilizante de menor desempenho, sendo capaz de realizar apenas um ligeiro refinamento da morfologia. A diferença nestas micrografias em relação às apresentadas anteriormente (Figura 9) é que, neste caso, o P(E-co-GMA) foi muito eficiente em causar uma melhora da morfologia em relação à blenda sem compatibilizante. Este resultado, em conjunto com o de FTIR, indica que o P(E-co-GMA) deveria ter tido um melhor desempenho como compatibilizante da blenda PPcopo/PHB. Um dos motivos disto não ter ocorrido poderia ter sido a dificuldade de contato entre o P(E-co-GMA) e o PHB nas blendas PPcopo/PHB/P(E-co-GMA). Esta hipótese é discutida a seguir.



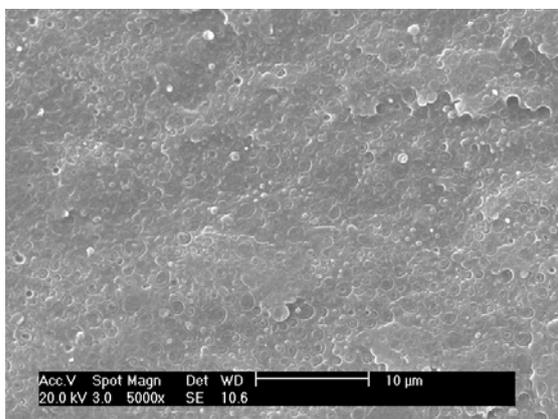
(a)



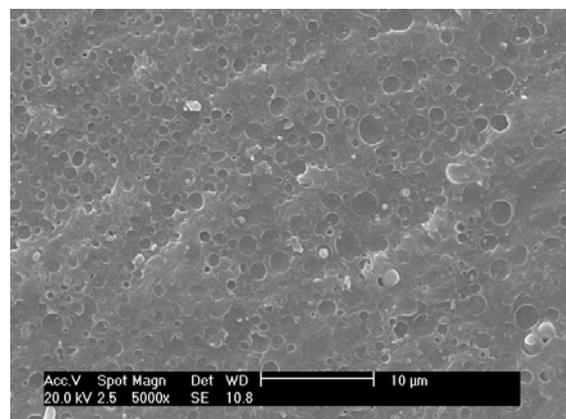
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 15 - Micrografias obtidas por MEV das misturas: (a) PHB/PPcopo , (b) PHB/PP-g-MAN; (c) PHB/P(E-co-MA), (d) PHB/P(E-co-GMA), (e) PHB/P(E-co-MA-co-GMA). A proporção de todas as misturas foi de 2:1. Aumento de 5000X.

### 5) Dificuldade de contato entre o P(E-co-GMA) e o PHB nas blendas PPcopo/PHB/P(E-co-GMA)

A morfologia das pré-misturas PPcopo/compatibilizante foram estudadas com o intuito de se avaliar a dispersão dos diversos compatibilizantes na matriz de PP. As micrografias obtidas

encontram-se na Figura 16. Neste caso as imagens correspondem às amostras que foram sujeitas a extração da fase dispersa em clorofórmio, pois este procedimento permitiu uma melhor visualização da morfologia.

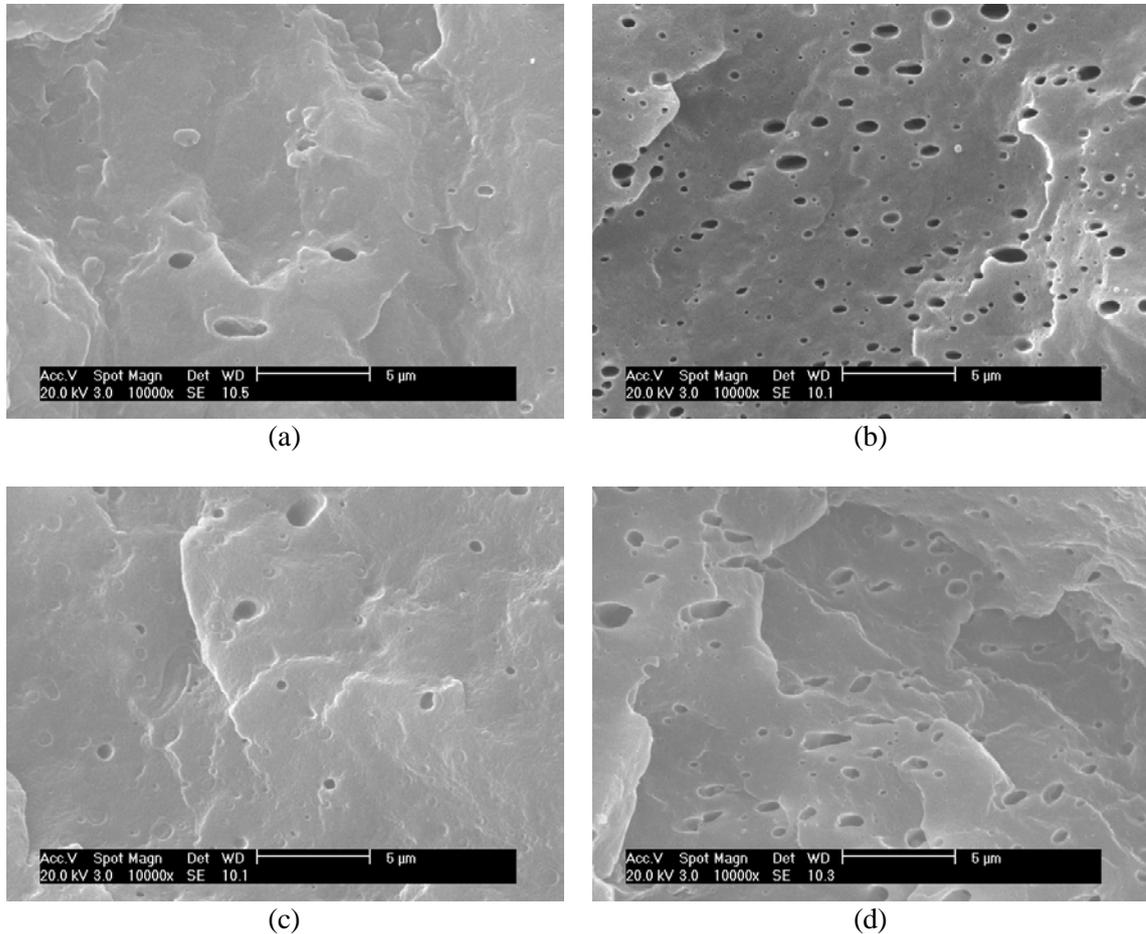


Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV após extração em clorofórmio da fase dispersa das pré-misturas: (a) PPcopo/PP-g-MAn, (b) PPcopo/P(E-co-MA), (c) PPcopo/P(E-co-GMA), (d) PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA). A proporção de todas as misturas foi de 8:1. Aumento de 10000X.

A morfologia da pré-mistura PPcopo/P(E-co-GMA) permite visualizar as gotas que puderam ou não ser retiradas no ensaio de extração, as quais possuem uma dispersão mais fina na matriz de PP do que no caso das pré-misturas PPcopo/P(E-co-MA) e PPcopo/P(E-co-MA-co-GMA). Este resultado sugere que o P(E-co-GMA) possui uma maior afinidade com a matriz de PP do que os demais copolímeros. Isto possivelmente se deve ao menor teor de copolimerização do P(E-co-GMA) (8%) frente ao P(E-co-MA) e ao P(E-co-MA-co-GMA) (29 e 32%, respectivamente). Portanto, é possível que o P(E-co-GMA) tenha tido uma maior preferência relativa pela matriz de PP, ocasionando uma maior dificuldade do PHB em interagir com as moléculas do compatibilizante neste caso. Esta hipótese ajudaria a explicar a

razão do P(E-co-GMA) não ter obtido um melhor desempenho como compatibilizante da blenda PPcopo/PHB.

Um estudo acerca de blendas PEAD/PET compatibilizadas com copolímeros de etileno com os grupos EA, MA e GMA encontrou resultados semelhantes [175]. Este trabalho reportou uma maior afinidade do PEAD com o P(E-co-GMA) (que segundo os autores são miscíveis neste caso), do que com os demais compatibilizantes contendo maior teor de copolimerização (P(E-co-EA-co-GMA) e P(E-co-MA-co-GMA)). Isto fez com que o P(E-co-GMA) não pudesse se localizar na interface, não compatibilizando a blenda de maneira eficiente. Além disso, existe o trabalho já citado sobre blendas PP/PET/SEBS-g-MAn que apontou que a pré-mistura PP/compatibilizante pode diluir o compatibilizante na fase PP, a ponto de reduzir a sua disponibilidade para reagir com o PET na segunda etapa da mistura [181]. O fato deste efeito não ter sido notado quando o protocolo de mistura foi testado para o P(E-co-MA-co-GMA) (conforme discutido no item 2.4.1.2 desta tese) pode estar relacionado com a menor afinidade deste copolímero com a matriz de PPcopo em relação ao P(E-co-GMA). Assim, no caso do P(E-co-GMA), a sua provável maior interação com o PPcopo pode ter gerado um efeito semelhante ao do estudo citado.

## 2.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi abordada a compatibilização da blenda PP/PHB. Particularmente, foi avaliada a mistura de um copolímero de propileno com etileno (PPcopo) misturado com o PHB na composição PPcopo/PHB 80/20. Foi apresentada uma revisão bibliográfica contendo diversos estudos sobre a compatibilização de blendas de poliolefinas com poliésteres. Na parte experimental, inicialmente testou-se o efeito do protocolo de mistura na morfologia e resistência ao impacto dos materiais. Tendo-se definido um tipo de mistura, blendas contendo diversos compatibilizantes com diferentes grupos funcionais foram preparadas e avaliadas através da sua morfologia, propriedades mecânicas (tração e impacto) e reatividade. Os compatibilizantes testados foram: polipropileno grafítico com anidrido maleico (PP-*g*-MAN), poli(etileno-*co*-acrilato de metila) (P(E-*co*-MA)), poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-GMA)) e poli(etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). As seguintes observações podem ser feitas a partir dos resultados expostos neste capítulo:

- O estudo do efeito do protocolo de mistura sobre a morfologia e a resistência ao impacto das blendas PPcopo/PHB/P(E-*co*-MA-*co*-GMA) 80/20/10 mostrou que os três tipos de mistura testados foram capazes de compatibilizar de maneira eficiente as blendas. O maior valor de incremento na resistência ao impacto em relação à blenda não compatibilizada foi obtido para a Mistura tipo 2 (pré-mistura do PPcopo com o compatibilizante, seguida da adição do PHB);
- Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e dos ensaios de tração e impacto seguiram a mesma tendência e permitiram classificar os compatibilizantes testados na seguinte ordem: P(E-*co*-MA-*co*-GMA) >> P(E-*co*-MA) > P(E-*co*-GMA) ≥ PP-*g*-MAN;
- O uso do PP-*g*-MAN resultou apenas num pequeno efeito morfológico de redução da fase dispersa de PHB, o que está de acordo com a literatura, frente à pouca reatividade do grupo anidrido maleico com os grupos terminais dos poliésteres;
- O nível de compatibilização intermediário obtido com o P(E-*co*-MA) se deve ao efeito físico do grupo acrilato de metila (possivelmente ocorrem interações tipo ligação de hidrogênio com o PHB);

- O fraco desempenho do P(E-co-GMA) provavelmente ocorre devido ao baixo teor de grupos funcionais deste compatibilizante e maior temperatura de transição vítrea em relação ao P(E-co-MA) e ao P(E-co-MA-co-GMA), e/ou a sua maior afinidade relativa com a matriz de PPcopo, o que pode ter dificultado a sua interação com o PHB na segunda etapa da mistura;
- O P(E-co-MA-co-GMA) mostrou-se um excelente compatibilizante para a blenda PPcopo/PHB, gerando uma morfologia muito fina com forte adesão entre as fases e impedindo a deterioração das propriedades mecânicas da blenda após a adição de 20% de um polímero frágil como o PHB. O ótimo desempenho deste copolímero se deve à união das possibilidades de compatibilização física e reativa trazidas pela presença dos grupos MA e GMA, respectivamente. Analogamente ao que acontece nas blendas de PET ou PBT com poliolefinas, possivelmente, neste caso, também ocorre a formação *in-situ* do copolímero grafitizado PP-g-PHB, que tende a se ancorar na interface, aumentando a adesão interfacial e melhorando as propriedades do material final.

## **CAPÍTULO 3. FOTODEGRADAÇÃO DO PHB**

### **3.1 INTRODUÇÃO**

Apesar da degradação enzimática e térmica do PHB ser extremamente conhecida, a sua fotodegradação ainda não foi alvo de muitas investigações. Sendo o PHB um material ainda em desenvolvimento de formulação e aplicação, o conhecimento acerca do seu comportamento frente à radiação ultravioleta é de fundamental importância para se prever sua durabilidade em aplicações externas e para fotoestabilizar o material caso seja necessário. O estudo da fotodegradação do PHB foi conduzido neste trabalho utilizando-se diversas técnicas de caracterização, primeiramente com o intuito de trazer esta contribuição para a literatura. Além disso, no caso particular deste trabalho, as informações sobre a influência da radiação UV sobre as propriedades do PHB são muito úteis para auxiliar o entendimento do comportamento do PHB e de suas blends frente à biodegradação após a fotodegradação.

Devido à falta de informações a respeito da fotodegradação do PHB, alguns resultados obtidos foram comparados com a energia de alta radiação do PHB (radiação gama e elétrica) e com a fotodegradação do PP e de outros poliésteres alifáticos possuindo estrutura química similar ao PHB, tais como o PCL e o PLLA. Os dados da fotodegradação do PP foram colhidos neste estudo e os demais foram retirados da literatura.

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre degradação de polímeros, dando enfoque à fotodegradação e aos estudos que já foram conduzidos a respeito da fotodegradação do PHB. Serão apresentados também os materiais e métodos, resultados e conclusões do estudo sobre a fotodegradação do PHB.

## 3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.2.1 Degradação de polímeros

#### a) *Generalidades*

A norma ABNT NBR 15448-1 define a degradação como sendo a alteração na estrutura química do polímero que leva a uma perda irreversível das propriedades de uso do material [212]. Durante o processo degradativo ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados à ocorrência de cisão da cadeia polimérica e à quebra da estrutura do retículo cristalino e, em alguns casos, podem ocorrer também reações de reticulação. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre o mesmo [5].

Os polímeros podem ser degradados por diversas maneiras, dependendo do ambiente em que se encontram, tais como: oxidação, fotodegradação, degradação térmica, degradação mecânica, hidrólise, biodegradação e através da combinação de alguns destes tipos de degradação, como ocorre na foto-oxidação, na oxidação térmica, etc. Esses tipos de degradação podem ser divididos em dois grupos: a degradação abiótica e a degradação biótica.

A degradação abiótica é aquela que ocorre sem a presença de seres vivos e inclui a degradação via radiação UV, temperatura, oxigênio e água. Em geral, o ataque biológico sobre os polímeros é precedido por processos abióticos. Há basicamente dois tipos de reações abióticas: as de hidrólise e as de oxidação.

A hidrólise é a reação que mais ocorre nos poliésteres, de acordo com a eq.(3). Os produtos dessa reação podem funcionar como catalisadores, reacelerando a hidrólise [5].



Já a oxidação consiste na introdução de átomos de oxigênio na estrutura do material e é a principal reação que ocorre nos polímeros com cadeias principais que possuam somente átomos de carbono e hidrogênio, tais como as poliolefinas [5].

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.

A degradação biótica, por sua vez, é aquela que ocorre na presença de seres vivos, tais como fungos e bactérias. Esse tipo de degradação é conhecida como biodegradação e será mais detalhada no Capítulo 4 deste documento.

A seguir tem-se um breve texto sobre fotodegradação, por ser o tipo de degradação utilizada neste estudo. Maiores informações sobre degradação de polímeros podem ser encontradas em De Paoli [213].

### ***b) Fotodegradação***

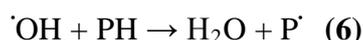
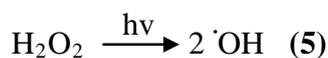
O termo fotodegradação refere-se a um processo que consiste em mudanças moleculares na cadeia de um polímero através de diversas reações que ocorrem quando o mesmo é exposto à luz ultravioleta em uma atmosfera contendo ou não oxigênio [5,214]. As reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado [213]. Este estado eletrônico excitado pode ocorrer quando o polímero absorver a radiação ultravioleta incidente sobre o mesmo. A radiação UV situa-se no campo da luz não visível, na faixa de comprimentos de onda de 200 a 400 nm e a sua fonte mais importante é a luz contida na radiação solar ( $\lambda > 290$  nm).

O grupo químico responsável pela absorção de luz é conhecido como cromóforo. O cromóforo é um grupo capaz de sofrer transição eletrônica ao absorver luz e, no caso dos polímeros, os grupos cromóforos mais comuns são as ligações duplas (C=C) conjugadas, os anéis aromáticos (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) e a ligação carbonila (C=O) [213]. Estes grupos podem ser tanto intrínsecos como extrínsecos ao polímero. Os grupos cromóforos intrínsecos são aqueles presentes na cadeia polimérica, como por exemplo, no caso do PHB e PET. Já os grupos cromóforos extrínsecos são aqueles constituídos de contaminações ou defeitos na cadeia polimérica, que podem ser provenientes da polimerização (resíduos de catalisadores e iniciadores) e/ou do processamento. No caso do polipropileno, por exemplo, as suas ligações C-C e C-H não produzem nenhuma transição eletrônica na região de luz do espectro solar, entretanto, os grupos cromóforos extrínsecos presentes neste polímero absorvem a radiação e agem como iniciadores do seu processo fotoquímico.

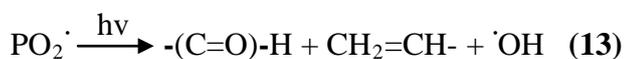
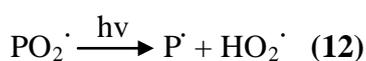
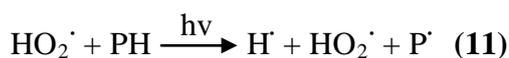
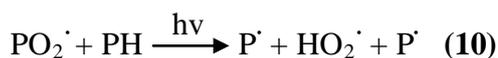
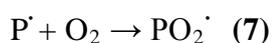
É importante citar que a energia contida na radiação UV é suficiente para causar a cisão de cadeia dos polímeros, através do processo conhecido como fotólise. Entretanto, a fotólise

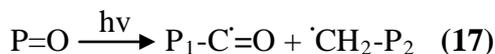
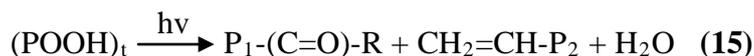
pura só ocorrerá numa atmosfera inerte (vácuo, nitrogênio, argônio). Quando ar (oxigênio) estiver presente, ocorrerá a degradação foto-oxidativa, através da introdução de átomos de oxigênio aos radicais livres formados pela cisão molecular. As cadeias geradas a partir deste processo entram num ciclo de sucessivas reações auto-catalíticas que incluem a abstração de hidrogênio de outras moléculas pelos radicais livres gerando novos radicais, a cisão dos radicais gerados, a recombinação dos radicais livres, etc. A seguir apresenta-se o mecanismo geral da degradação foto-oxidativa que ocorre para a maioria dos polímeros [215]. Nas reações apresentadas, o radical polimérico é representado pela letra *P*, os índices *s* e *t* referem-se aos radicais secundário e terciário, respectivamente, e a energia do fóton da radiação UV absorvida é representada pela sigla *hν* (*h* é a constante de Planck e *ν* é a frequência da radiação). A etapa de iniciação corresponde à formação de radicais livres. Na etapa de propagação, ocorre a reação dos radicais livres com o oxigênio e a produção de diversos radicais que sofrem cisão de cadeia. Por fim, a etapa de terminação compreende a reação dos radicais livres uns com os outros, resultando em ligações cruzadas (reticulação).

#### Iniciação

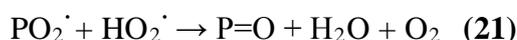
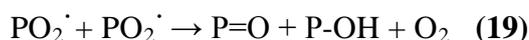


#### Propagação





### Terminação



O processo de fotodegradação é bem compreendido e tem permitido o desenvolvimento tanto de aditivos que visam prevenir a ocorrência da fotodegradação, conhecidos como fotoestabilizantes, como de polímeros mais sensíveis à ocorrência deste fenômeno, através da incorporação de grupos fotoativos à cadeia polimérica [5]. Durante a fotodegradação, normalmente as ligações da cadeia principal sofrem cisão molecular, o que é muito significativo já que as propriedades físicas dos polímeros dependem do tamanho de suas moléculas. Como exemplo, pode-se citar que uma média de uma cisão por molécula já é suficiente para uma amostra de PEAD perder totalmente a sua capacidade de alongamento [214].

As taxas de degradação foto-oxidativa dependem fortemente da natureza química do polímero, com a vida útil variando desde poucos meses para o PP, até alguns anos para o PET, o PMMA e o PTFE [216]. Os mecanismos da fotodegradação de diversos polímeros podem ser encontrados em Rabek [215]. Os estudos que já foram conduzidos a respeito da fotodegradação do PHB são sumarizados a seguir.

### ***c) Fotodegradação do PHB***

Apenas alguns trabalhos foram publicados sobre a fotodegradação do PHB até o momento, sendo muitos deles focados em copolímeros de PHB. Existe um trabalho que mostrou que a fotodegradação do PHB retarda a sua biodegradação e, as razões levantadas

para isso, foram a ocorrência de reticulação e o aumento da cristalinidade que poderiam ter sido gerados pela luz ultravioleta [217]. Semelhantemente, também foi observado que amostras de PHB e de compósitos PHB/madeira apresentaram menor perda de massa quando foram dispostas em solo ao ar livre (contato com luz e com microrganismos) do que quando foram imersas em água e enterradas em solo (contato somente com microrganismos) [218]. O comportamento do PHBV quando submetido à exposição natural e artificial aos raios ultravioleta foi estudado por Ikada [219,220]. O autor reportou um decréscimo na viscosidade e mudanças nas superfícies degradadas com o tempo de irradiação, enquanto nenhuma mudança significativa na região C=C do espectro infravermelho pôde ser observada após a exposição. Outra pesquisa foi capaz de determinar a energia de ativação da reação de fotodegradação do PHB [221]. Recentemente, o efeito da fotodegradação e o comportamento biodegradativo após a exposição à radiação UV foram estudados para copolímeros em bloco baseados no PHB e no PCL [222]. Este trabalho mostrou que a viscosidade intrínseca, a temperatura de fusão e a cristalinidade das amostras diminuíram com a radiação UV, enquanto que a biodegradação aumentou após a foto-oxidação.

Pode ser visto, portanto, que muito mais informação a respeito da fotodegradação do PHB é necessária para prever a performance deste material em aplicações externas e para fotoestabilizá-lo, caso seja necessário. Além disso, a controvérsia entre os resultados reportados sobre a biodegradabilidade do PHB após a exposição à radiação UV trouxe a necessidade de outras investigações sobre o tema.

## **3.3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.3.1 Materiais**

Os materiais utilizados neste estudo foram o PHB e o PPcopo, cujas propriedades já foram apresentadas no Capítulo 2 deste documento. O PPcopo foi exposto à radiação UV e ensaiado sob as mesmas condições do PHB com o intuito de se comparar os seus comportamentos, visto que a fotodegradação do polipropileno é extremamente conhecida. O PPcopo utilizado trata-se de um copolímero de propileno contendo teor muito baixo de etileno, tendo apresentado um comportamento diante da radiação UV muito semelhante ao de polipropilenos homopolímeros.

### **3.3.2 Métodos**

A maioria dos ensaios detalhados a seguir foi conduzida apenas para o PHB. Os ensaios de GPC, UV/VIS e testes mecânicos também foram realizados para o PPcopo. Quando as condições de ensaio do PPcopo foram diferentes das do PHB, as mesmas foram expostas. Nos demais casos, as condições de ensaio apresentadas foram as mesmas para o PPcopo e o PHB ou se referem apenas ao PHB.

Com o intuito de avaliar o perfil de degradação dos materiais, em alguns casos foram avaliadas duas seções das amostras injetadas contendo diferentes profundidades. Uma primeira camada, chamada de camada 1, de aproximadamente 0,10 mm de espessura, foi cuidadosamente retirada das amostras para análise. Em seguida, foi retirada uma segunda camada, denominada de camada 2, localizada imediatamente inferior à camada 1. Algumas análises foram conduzidas apenas para a camada 1, pois o efeito da degradação encontra-se mais concentrado quanto mais próximo o material estiver da superfície das amostras.

Todas as técnicas de caracterização descritas a seguir foram realizadas nos materiais expostos ou não à fotodegradação por diferentes tempos, com exceção das análises de UV/VIS no modo transmitância.

### ***a) Processamento dos materiais***

O PHB foi previamente transformado em *pellets* conforme procedimento apresentado no Capítulo 2. Antes da injeção, os *pellets* de PHB e do PPcopo foram processados uma vez na extrusora, também sob as mesmas condições apresentadas no referido capítulo.

### ***b) Injeção dos materiais***

A confecção dos corpos-de-prova para a exposição à radiação UV foi feita através da injetora Demag Ergotech. Foram injetados corpos-de-prova de tração e de impacto contendo as mesmas dimensões e sob as mesmas condições de injeção explicitadas no Capítulo 2.

### ***c) Fotodegradação***

Os materiais foram expostos numa câmara de envelhecimento acelerado QUV da Q-Panel contendo oito lâmpadas fluorescentes UVA, com irradiância total de  $0,89 \text{ W/m}^2$ . As lâmpadas utilizadas emitem luz com intensidade máxima no comprimento de onda de 340 nm. O espectro desta lâmpada apresenta uma boa concordância com o espectro solar incidente na superfície da Terra [223].

As amostras foram submetidas a dois ciclos alternados: um de lâmpada ligada a  $60^\circ\text{C}$  durante 8 horas e outro de lâmpada desligada e condensação ativada a  $50^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Foram expostos corpos-de-prova de tração e de impacto contendo 3 mm de espessura e os tempos de exposição empregados foram de 3, 6, 9 e 12 semanas. A Figura 17 mostra uma foto das amostras no interior da câmara de UV. As amostras do lado esquerdo são as de PHB e as do lado direito são as de PPcopo.

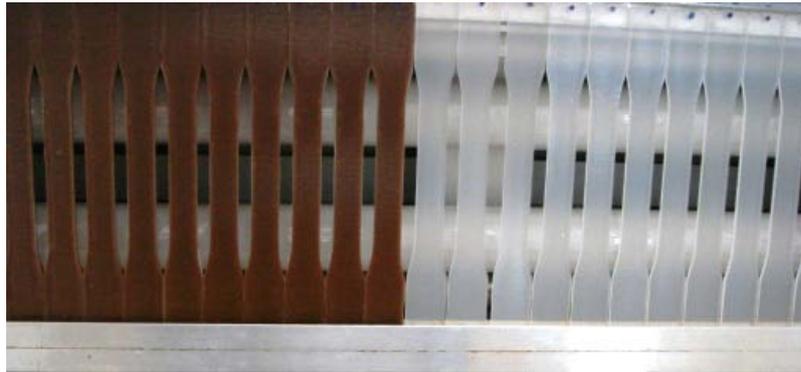


Figura 17 - Amostras no interior da câmara de UV

#### *d) Cromatografia de permeação em gel - GPC*

As amostras de PHB foram ensaiadas num equipamento Shimadzu (modelo LC-10AD) com uma série de colunas Progel modelo CTO-10A. As análises foram conduzidas a temperatura ambiente, utilizando-se um detector de UV (modelo SPD-10A) ajustado em 254 nm. O PHB (10 mg) foi dissolvido em clorofórmio grau HPLC (1 mL) em banho-maria a aproximadamente 55°C. As soluções contendo o PHB foram filtradas e injetadas no equipamento contendo como eluente o clorofórmio grau HPLC num fluxo de 1 mL/min. As colunas foram calibradas com amostras de poliestireno monodispersas.

Já as análises do PPcopo foram realizadas num cromatógrafo da Waters (modelo Alliance GPC2000) a temperatura de 150°C. O solvente utilizado foi o 1,2,4-triclorobenzeno (1 mL/min) e o termoestabilizante foi o 2,6-di(ter-butil)-4-metilfenol (BHT). Este equipamento é dotado de três colunas (PLgel Olexis 7,5x300mm), um detector de índice de refração diferencial e um detector viscosimétrico. Antes das análises foi realizada uma calibração universal do equipamento utilizando-se diversos padrões de diferentes polímeros.

O número médio de cisão de cadeia por macromolécula foi determinado utilizando-se a eq.(23):

$$\text{Número de cisões} = \frac{\overline{M}_{n_0}}{\overline{M}_{n_t}} - 1 \quad (23)$$

Onde:  $\overline{M}_{n_0}$  e  $\overline{M}_{n_t}$  se referem à massa molar numérica média do material não exposto e exposto à radiação UV por um tempo  $t$ , respectivamente.

As análises de GPC foram realizadas tanto numa seção transversal das amostras (contendo toda a espessura inicial), como nas camadas superficiais 1 e 2.

***e) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR***

Esta análise foi realizada no mesmo equipamento e sob as mesmas condições reportadas no Capítulo 2. Entretanto, no caso deste estudo, foram analisadas a superfície das amostras degradadas por diferentes tempos (camada 1), retirada dos corpos-de-prova e prensadas em discos de brometo de potássio (KBr) contendo a mesma concentração (0,5% de polímero numa pastilha contendo massa total de 200 mg).

***f) Ressonância Magnética Nuclear de Prótons -  $^1\text{H}$ -RMN***

Os ensaios de ressonância magnética nuclear de prótons ( $^1\text{H}$ -RMN) foram conduzidos num espectrômetro Bruker DPX 300. O equipamento foi operado a 300 MHz a temperatura ambiente e o solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). A varredura foi acumulada 1024 vezes. As amostras analisadas correspondem ao material retirado da camada 1.

***g) Espectroscopia no Ultravioleta/Visível - UV/VIS***

A espectroscopia no ultra-violeta/visível (UV/VIS) nos modos transmitância e refletância foi realizada utilizando-se os espectrofotômetros Shimadzu Multispec 1501 e Varian Cary 500, respectivamente. Os ensaios de UV/VIS no modo transmitância foram realizados em amostras sólidas de 0,80 mm de espessura e, em alguns casos, foram preparadas soluções de PHB em clorofórmio, dispostas em cubetas para a leitura no equipamento.

Para a análise de UV/VIS no modo refletância, a referência utilizada correspondente a 100% de reflexão foi uma amostra branca de PTFE. Foram realizadas medidas da refletância difusa da superfície dos materiais com o auxílio de uma esfera integradora. Uma lâmpada de deutério foi utilizada até 350 nm e uma incandescente de 350 a 800 nm.

### ***h) Calorimetria exploratória diferencial - DSC***

As curvas de DSC foram coletadas num equipamento TA Instruments Q10. Os materiais foram aquecidos da temperatura ambiente até 200°C a taxa de 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). Uma etapa única de aquecimento foi empregada, já que não havia interesse de se apagar a história das amostras e sim analisar diretamente o efeito da fotodegradação sobre as mesmas. A quantidade de amostra analisada foi cerca de 5 mg e o calorímetro foi previamente calibrado utilizando-se um padrão de índio. As análises foram empregadas nos materiais correspondentes às camadas superficiais 1 e 2. O grau de cristalinidade por DSC ( $w_{c,h}$ ) foi realizado através da eq.(24):

$$w_{c,h} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}} \quad (24)$$

Onde:  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão medida para uma dada amostra e  $\Delta H_{m,100\%}$  é a entalpia de fusão do material 100% cristalino (146 J/g para o PHB [224]).

### ***i) Difração de Raios-X - DRX***

As curvas de DRX foram obtidas num difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se o cobre como fonte geradora de raios-X (comprimento de onda de 1,5418 Å). A varredura de  $2\theta$  foi realizada na faixa de 4 a 90°, com velocidade de 3°/minuto, sendo que as reflexões principais da estrutura cristalina do PHB foram visualizadas entre 10 e 30°. As amostras testadas neste ensaio foram os corpos-de-prova contendo toda a sua espessura inicial. Entretanto, a análise se restringe apenas a superfície das amostras devido à baixa capacidade de penetração do feixe de raio-X. O grau de cristalinidade por DRX ( $w_{c,x}$ ) foi estimado subtraindo-se o halo amorfo das curvas e calculando-se a relação entre a área da curva resultante (contribuição cristalina) e a área da curva inicial (contribuições cristalina e amorfa).

### *j) Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV*

As análises de MEV foram efetuadas num microscópio Philips, modelo XL 30, com imagem formada por elétrons secundários e voltagem de 10 kV. Foi observada a superfície das amostras diretamente expostas à radiação UV após o seu recobrimento com ouro.

### *k) Ensaio de extração*

A fração de gel contida nas amostras foi estimada por extração em clorofórmio na sua temperatura de ebulição (60°C) durante 18 horas. O clorofórmio foi mantido sob refluxo através do uso de um extrator Soxhlet. A fração insolúvel foi seca numa estufa a vácuo por aproximadamente 48 horas e pesada numa balança analítica. Seis determinações foram feitas para cada tempo de exposição. As amostras utilizadas nos ensaios de extração correspondem à seção transversal dos corpos-de-prova. A fração de gel foi calculada através da seguinte equação:

$$\text{Fração de gel (\%)} = \left( \frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (25)$$

Onde:  $m_i$  e  $m_f$  se referem à massa das amostras ao início e ao final do ensaio de extração, respectivamente.

### *l) Ensaio de tração*

As propriedades de tração foram medidas na mesma máquina e segundo a mesma norma que o reportado no Capítulo 2. Entretanto, a célula de carga utilizada neste caso foi a de 500 kgf. Os testes foram realizados a uma velocidade de 1 mm/min até 0,4% de deformação para o cálculo do módulo de elasticidade, sendo o restante do ensaio realizado a 20 mm/min. A distância entre as garras utilizada foi de 100 mm. Os valores reportados representam uma média de seis determinações.

### ***m) Ensaio de impacto***

A resistência ao impacto Izod foi determinada no mesmo equipamento reportado no Capítulo 2. As análises também foram realizadas a temperatura ambiente. Entretanto, no caso deste estudo, optou-se por não entalhar as amostras. A realização do entalhe antes da exposição na câmara de UV poderia gerar um ponto concentrador da degradação e a realização do entalhe após a exposição na câmara de UV poderia gerar a quebra das amostras, devido à degradação sofrida pelas mesmas. Os ensaios foram conduzidos segundo a norma ASTM D 4812 [225], e foram realizadas oito medidas por tipo de amostra. O PPcipo e o PHB não expostos na câmara de UV foram ensaiados com energia do pêndulo de 22,6 e 5,65 J, respectivamente, e as amostras expostas com energia de 2,82 J. A energia do peso a ser utilizado no pêndulo é escolhida de tal forma que a energia registrada durante o ensaio se situe entre 10 a 85% da capacidade máxima do pêndulo [226]. Esse cuidado na escolha do peso a ser utilizado garante uma maior sensibilidade da medida.

### ***n) Biodegradação (Ensaio de perda de massa)***

As amostras expostas ou não à radiação UV foram enterradas em solo simulado contendo partes iguais (em massa) de terra preta (Alpha solo hortifrutí - Sítios e Jardins do Brasil Com. de Insumos para Jardinagem Ltda.), areia (Areia para jardim - Sítios e Jardins do Brasil Com. de Insumos para Jardinagem Ltda.) e esterco bovino (Esterco orgânico sem adição de produtos químicos - Portal Ind., Com., Imp. e Exp. de Produtos Pet e Garden Ltda.), conforme sugerido pela norma ASTM D 5988 [227]. O composto preparado apresentou um valor de pH de 6,8 e um teor de matéria orgânica de 15%.

Foram utilizadas amostras com as dimensões de 13 x 13 x 3 mm. As bandejas contendo o solo e as amostras foram incubadas isoladas da luz e a temperatura de 30°C no interior de uma estufa. Água destilada e deionizada num teor de 30% em relação à quantidade em massa de solo (base seca) foi adicionada ao composto semanalmente. Periodicamente as amostras foram retiradas das bandejas, cuidadosamente lavadas com água, secas numa estufa a vácuo a 55°C por aproximadamente 20 horas e pesadas numa balança analítica Shimadzu modelo AUW220D. Um número de dez medidas foi realizado para cada tipo de amostra. A perda de massa foi determinada de acordo com a eq.(26):

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left( \frac{m_0 - m_t}{m_0} \right) \times 100 \quad (26)$$

Onde:  $m_0$  e  $m_t$  são as massas das amostras antes e após o ensaio por um determinado tempo  $t$ , respectivamente.

### 3.4 RESULTADOS

#### 3.4.1 Mudanças estruturais

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à influência da radiação UV sobre a massa molar, a temperatura de fusão, a cristalinidade e a fração em gel do PHB.

A Figura 18 mostra a massa molar média e o número de cisões das amostras de PHB expostas ou não à radiação UV por diferentes tempos. Os dados contidos na Figura 18 correspondem à seção transversal das amostras. Os valores reportados demonstram que ambas as massas moleculares  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$  decresceram com a fotodegradação, o que gerou o aumento do número de cisões com o tempo de exposição. Entretanto, o número de cisões calculado não se encontra num valor muito elevado. A título de comparação, pode-se citar que a amostra do PPcoco exposta na mesma câmara de UV e sob as mesmas condições que o PHB apresentou um número de cisões de 9,8 após a exposição por 12 semanas (sob o mesmo tempo de exposição o PHB apresentou um valor de número de cisões de aproximadamente 0,7).

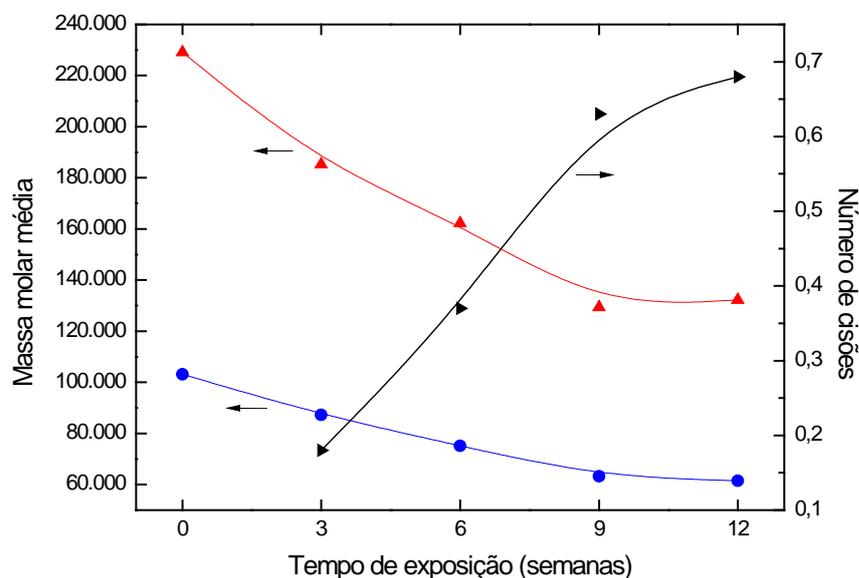


Figura 18 - Massa molar média e número de cisões do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos:  $\overline{M}_w$  (▲-),  $\overline{M}_n$  (●-) e número de cisões (▶-)

Com o intuito de estudar o perfil de degradação do PHB, também foram avaliadas camadas da sua superfície contendo diferentes profundidades (camadas 1 e 2), conforme foi detalhado

na seção experimental deste capítulo. A Tabela 10 mostra o número de cisões calculado após 12 semanas de exposição para as camadas 1 e 2 do PHB e para a amostra comparativa do PPcopo. Enquanto o PHB apresentou uma considerável queda no número de cisões da camada 1 para a camada 2 (aproximadamente 69% de queda), a amostra de PPcopo apresentou valores mais próximos entre as diferentes camadas (aproximadamente 6,4% de queda). Quando os polímeros são expostos à radiação UV, é notório ocorrer um perfil de degradação onde as camadas mais internas são menos afetadas [228-230], devido à menor intensidade da radiação que consegue atingir essas regiões e à dificuldade de difusão do oxigênio. Os resultados obtidos sugerem que este perfil de degradação seja bem pronunciado no caso das amostras de PHB estudadas, o que será mais discutido adiante.

Tabela 10 - Número de cisões de duas camadas com diferentes profundidades do PHB e do PPcopo após 12 semanas de exposição à radiação UV

Camada <sup>a</sup>	Número de cisões	
	PHB	PPcopo
1	4,5	17,2
2	1,4	16,1

a: Camada 1 é a camada estritamente superficial contendo aproximadamente 0,10 mm de espessura e camada 2 é a camada imediatamente inferior a camada 1.

A Figura 19 mostra a temperatura de fusão do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos. Os diferentes símbolos correspondem às camadas 1 e 2 com diferentes profundidades, como foi explicado anteriormente. Pode ser visto que o PHB apresentou um decréscimo na sua temperatura de fusão com o tempo de exposição. Como é bem estabelecido que os efeitos da radiação UV tendem a se confinar nas partes amorfas dos materiais devido à maior permeabilidade dessas regiões, uma mudança na temperatura de fusão com a fotodegradação não seria esperada. Entretanto, as reações de cisão também podem ocorrer na superfície das dobras dos cristais, causando um aumento na energia livre de superfície dos mesmos e um decréscimo na temperatura de fusão, conforme mostra a equação de Hoffman e Weeks [231,232]:

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_c} \right) \quad (27)$$

Onde:  $T_m$  é a temperatura de fusão,  $T_m^0$  é a temperatura de fusão no equilíbrio,  $\sigma_e$  é a energia livre de superfície dos cristais,  $l$  é a espessura dos cristais e  $\Delta H_c$  é a entalpia de fusão dos

cristais. Um decréscimo na  $T_m$  do PHB já foi observado quando este polímero foi exposto à radiação gama [233-235] e à radiação por elétrons [204].

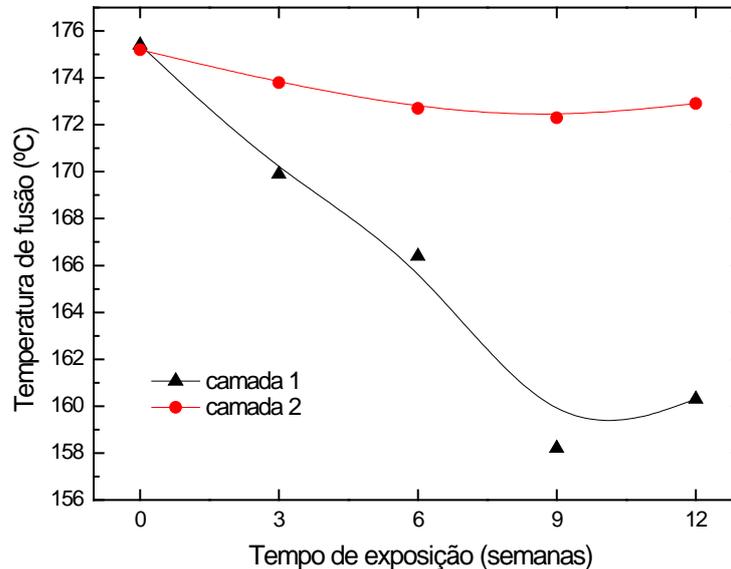


Figura 19 - Temperatura de fusão de duas camadas com diferentes profundidades do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos (camada 1 é a camada estritamente superficial contendo aproximadamente 0,10 mm de espessura, e camada 2 é a camada imediatamente inferior a camada 1).

Enquanto o PHB apresentou um decréscimo significativo na sua temperatura de fusão para a camada 1 (queda de 15°C após 12 semanas de exposição), a camada 2 apresentou apenas uma pequena variação na  $T_m$  (queda de 2°C após o mesmo tempo de exposição). Este resultado sugeriu o mesmo que os dados de massa molar: que a radiação UV afeta principalmente as camadas estritamente superficiais do PHB.

A evolução do grau de cristalinidade com a fotodegradação do PHB também foi investigada, pois este é um importante parâmetro que influencia fortemente as propriedades do material. A Tabela 11 reporta os dados de cristalinidade obtidos por DRX da superfície diretamente exposta na câmara, e por DSC das camadas 1 e 2 do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos. As diferenças nos valores de cristalinidade obtidos por DSC e por DRX são explicadas em função das condições de cada ensaio serem diferentes (no DSC há tratamento térmico e no DRX não), além da rotina de cálculos da cristalinidade ser totalmente distinta para cada uma das técnicas. Entretanto, pode-se comparar os valores obtidos por DRX com os de DSC da camada 1, pois ambos correspondem à região diretamente exposta à radiação UV. Estes resultados exibem a mesma tendência, revelando um aumento no grau de cristalinidade do PHB com a fotodegradação, o que ocorre devido a

um fenômeno conhecido como quimio-cristalização. Tal fenômeno acontece quando as cadeias degradadas pela ação da radiação ultravioleta possuem mobilidade suficiente para migrarem da região amorfa para a região cristalina, rearranjando-se na forma de cristais [236]. Como a temperatura no interior da câmara de UV (60°C) era maior que a temperatura de transição vítrea do PHB (15°C, conforme Tabela 6), as suas moléculas poderiam sofrer esta mobilidade. Os difratogramas de raios-X (Figura 20), entretanto, não mostraram alteração nos picos cristalinos do PHB com a fotodegradação, indicando que estes cristais formados provavelmente cresceram sobre os já existentes. A Figura 20 traz os dados da amostra exposta por 12 semanas, tendo sido observada a mesma tendência para os demais tempos de exposição. Resultados semelhantes (quimio-cristalização sem a formação de novos picos de difração) foram obtidos quando o PHB foi submetido à radiação gama [233]. A ocorrência da quimio-cristalização não pôde ser observada na camada 2, reforçando a hipótese do PHB possuir um pronunciado perfil de degradação.

Tabela 11 - Grau de cristalinidade obtido por DSC ( $w_{c,h}$ ) e por DRX ( $w_{c,x}$ ) do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos

Tempo de exposição (semanas)	$w_{c,h}$ (DSC,%)		$w_{c,x}$ (DRX,%)
	Camada 1 <sup>a</sup>	Camada 2 <sup>a</sup>	
0	57	57	34
3	59	58	39
6	61	59	40
9	66	59	41
12	65	56	41

a: Camada 1 é a camada estritamente superficial contendo aproximadamente 0,10 mm de espessura e camada 2 é a camada imediatamente inferior a camada 1.

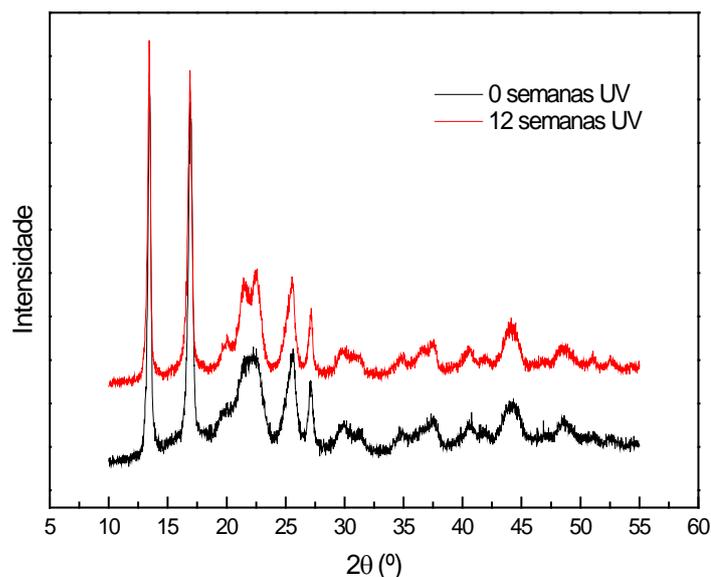


Figura 20 - Difratomogramas de raios-X do PHB exposto ou não à radiação UV por 12 semanas

Visando compreender os resultados obtidos até o momento, foram conduzidos ensaios de UV/Visível para elucidar como o PHB interage com a radiação UV. O PHB investigado, que inicialmente era um pó branco, adquiriu uma coloração marrom opaca após o seu processamento na extrusora (etapa de pelletização) sob as condições utilizadas neste trabalho, conforme ilustra a Figura 21. A coloração marrom deste PHB já foi observada por outros pesquisadores [237].

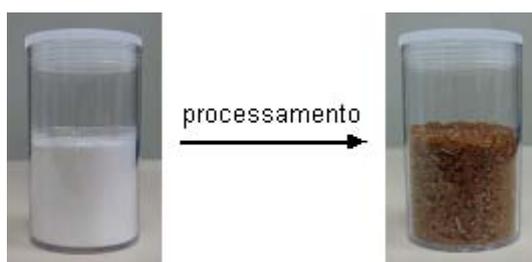


Figura 21 - PHB antes e após o processamento no fundido

A Figura 22 apresenta o espectro UV/VIS de uma amostra de PHB após o processamento na extrusora. Para fins de comparação, o espectro UV/VIS da amostra do PPcupo também é apresentado nesta figura. Pode ser notado que este PHB, diferentemente de polímeros transparentes como o polipropileno, permite a transmissão de apenas uma baixa fração da luz incidente sobre a amostra. É válido ressaltar que este ensaio foi feito com amostras contendo 0,80 mm de espessura, o que significa que os corpos-de-prova de PHB expostos na câmara de

UV contendo 3 mm de espessura restringiram ainda mais a transmissão da luz. Isto explica o motivo pelo qual o PHB apresentou um alto gradiente de degradação, visto que as suas camadas internas tiveram muito pouco contato com a radiação ultravioleta. Até uma camada que ainda pode ser considerada como sendo superficial, como a camada 2, apresentou apenas poucas variações na massa molar, temperatura de fusão e cristalinidade após a exposição à radiação UV.

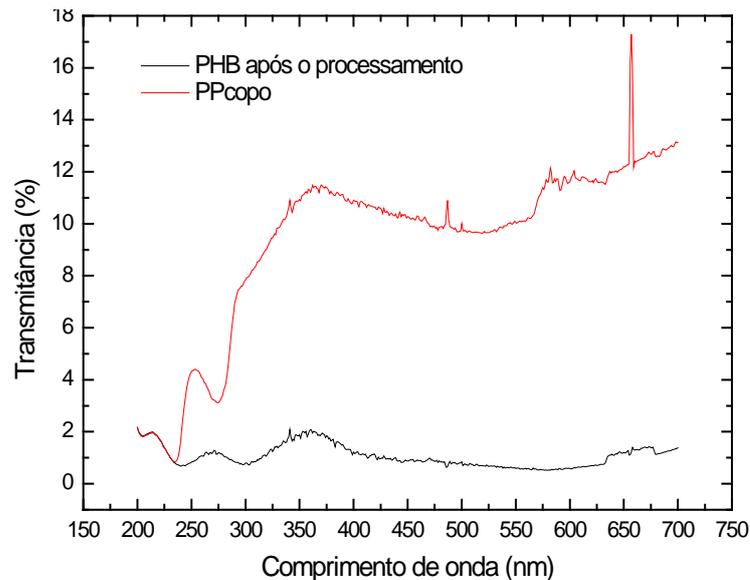


Figura 22 - Espectro UV/VIS do PHB após o processamento e de uma amostra comparativa de PPcopo

A baixa transmitância da radiação UV pelo PHB pode ser causada por dois fatores: a sua coloração e/ou seus grupos carbonila cromóforos que são capazes de absorver a radiação UV. No caso do PBT, por exemplo, foi visto que a fotodegradação se limitava apenas a sua superfície, devido a alta absorção da radiação UV pelos seus grupos cromóforos [238]. Com o intuito de separar estas duas contribuições, os testes de UV/VIS também foram conduzidos utilizando-se duas amostras em solução: o PHB na forma de pó branco (antes do processamento) e o PHB na forma de partículas amarronzadas (após o processamento). A Figura 23 traz estes resultados. Os dados mostram que o material após o processamento transmitiu menos luz do que o material antes do processamento, principalmente na região do espectro onde a câmara de UV possui a sua máxima irradiância (340 nm). Este resultado indica que a coloração do PHB contribuiu (mesmo não sendo o único fator) para o bloqueio da penetração da radiação UV ao longo deste material.

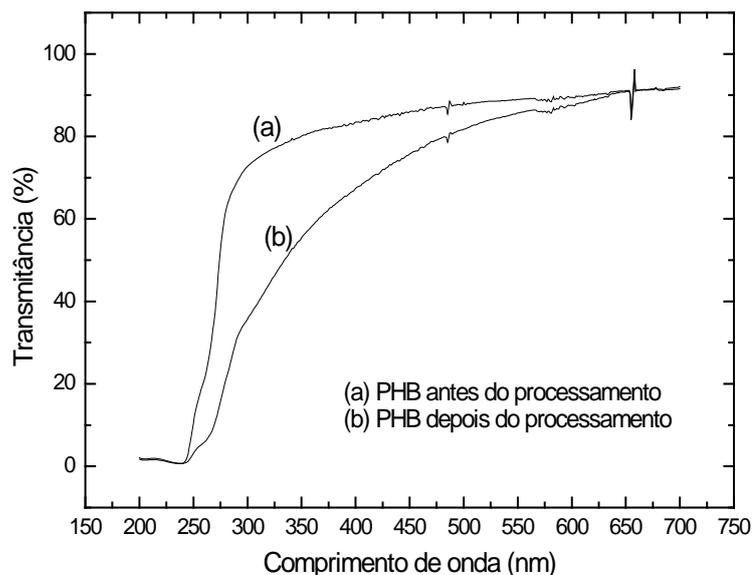


Figura 23 - Espectro UV/VIS em solução do PHB antes e após o processamento

É bem estabelecido que a fotodegradação é caracterizada pela ocorrência de quebra das ligações principais das macromoléculas (cisão de cadeia), entretanto, a formação de ligações cruzadas (reticulação) também pode ocorrer. Para elucidar se tais reações estariam presentes no caso da fotodegradação do PHB foram conduzidos testes de extração, cujos resultados de fração em gel (porção insolúvel) encontram-se listados na Tabela 12. Seis amostras foram testadas para cada tempo de exposição, e no caso da exposição por 9 e 12 semanas metade das amostras se solubilizou completamente, sendo a outra metade parcialmente solúvel em clorofórmio. Esta diferença de comportamento ocorre devido à heterogeneidade do processo de fotodegradação. Os valores de média e de desvio-padrão apresentados na Tabela 12 para os tempos de exposição de 9 e 12 semanas foram calculados levando-se em conta apenas as amostras que não puderam ser completamente dissolvidas durante o experimento. Tem-se, portanto, que as amostras expostas por tempos mais longos exibiram certo grau de reticulação.

As reações de reticulação normalmente se localizam em regiões distantes da superfície, onde há menor disponibilidade de oxigênio. Entretanto, como foi mostrado que a radiação UV não é capaz de penetrar na amostra de PHB, essas reações possivelmente ocorreram na superfície devido à recombinação de radicais formados pela prévia foto-oxidação das moléculas de PHB. Uma discussão a respeito das reações que governam a fotodegradação do PHB será realizada a seguir.

Tabela 12 - Fração em gel do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos

<b>Tempo de exposição (semanas)</b>	<b>Fração em gel (%)</b>
0	0
3	0
6	0
9	$0.30 \pm 0.15^a$
12	$4.40 \pm 0.70^a$

a: As médias e os desvios-padrão para 9 e 12 semanas de exposição foram calculados levando-se em conta apenas as amostras que não puderam ser totalmente dissolvidas durante o experimento.

### 3.4.2 Mudanças químicas

A formação de grupos funcionais com a fotodegradação do PHB foi monitorada através de ensaios de FTIR e  $^1\text{H-RMN}$ . Os espectros FTIR do PHB exposto ou não à radiação UV por 6 e 12 semanas são mostrados na Figura 24. As amostras expostas por 3 e 9 semanas apresentaram a mesma tendência. A presença de novas bandas correspondentes a novas ligações químicas sendo formadas durante a exposição à radiação UV não pôde ser observada. Além disso, as bandas relacionadas às funcionalidades já existentes no PHB não apresentaram deslocamento após a exposição na câmara. Um estudo recente apresentou um comportamento similar, onde as bandas características dos blocos de PHB em copolímeros de PHB com PCL não apresentaram mudanças significativas após a fotodegradação [222]. A única mudança considerável notada no presente trabalho foi o aumento na absorbância da banda da carbonila ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo que este foi o principal grupo formado. Uma quantificação deste aumento (índice carbonila) não foi realizada em função da falta de uma banda de referência conhecida para o PHB. Todavia, uma análise qualitativa pode ser feita, observando-se que a razão de absorbância da banda da carbonila em relação a todas as outras bandas tornou-se maior após a fotodegradação.

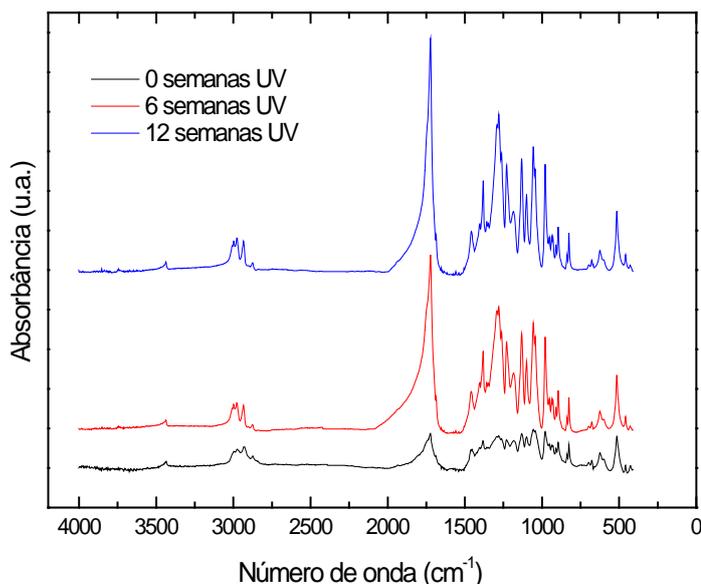


Figura 24 - Espectro FTIR do PHB exposto ou não à radiação UV por 6 e 12 semanas

A Figura 25 apresenta as curvas de  $^1\text{H}$ -RMN do PHB exposto ou não à radiação UV por 6 e 12 semanas. As amostras expostas por 3 e 9 semanas exibiram a mesma tendência. Os dados de 7 a 10 ppm foram omitidos do gráfico, pois o único sinal presente nesta faixa é aquele relacionado ao clorofórmio (7,27 ppm). Nessa figura, podem ser observados deslocamentos químicos em 1,26-1,28 ppm, 2,43-2,65 ppm e 5,23-5,29 ppm, os quais são atribuídos aos grupos metil ( $\text{CH}_3$ ), metileno ( $\text{CH}_2$ ) e metino ( $\text{CH}$ ) contidos na unidade repetitiva do PHB, respectivamente [239]. Os espectros apresentaram apenas um novo sinal após a exposição, localizado em 2,02 ppm (melhor visualizado na ampliação contida na Figura 25), que foi atribuído aos prótons metila vizinhos do grupo carbonila, como será mostrado mais adiante [240]. É importante notar que o sinal localizado perto de 1,6 ppm no PHB não exposto é atribuído à água dissolvida no clorofórmio deuterado [240].

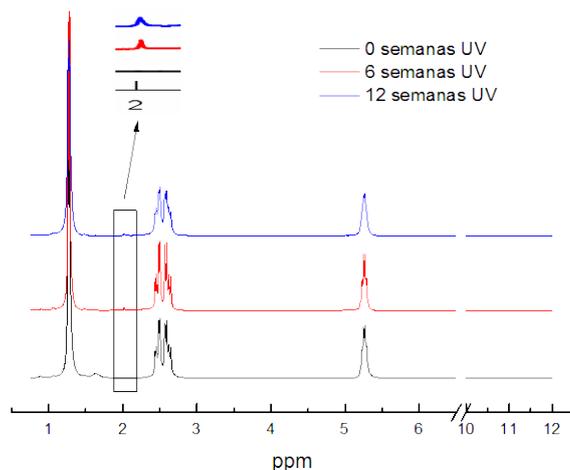
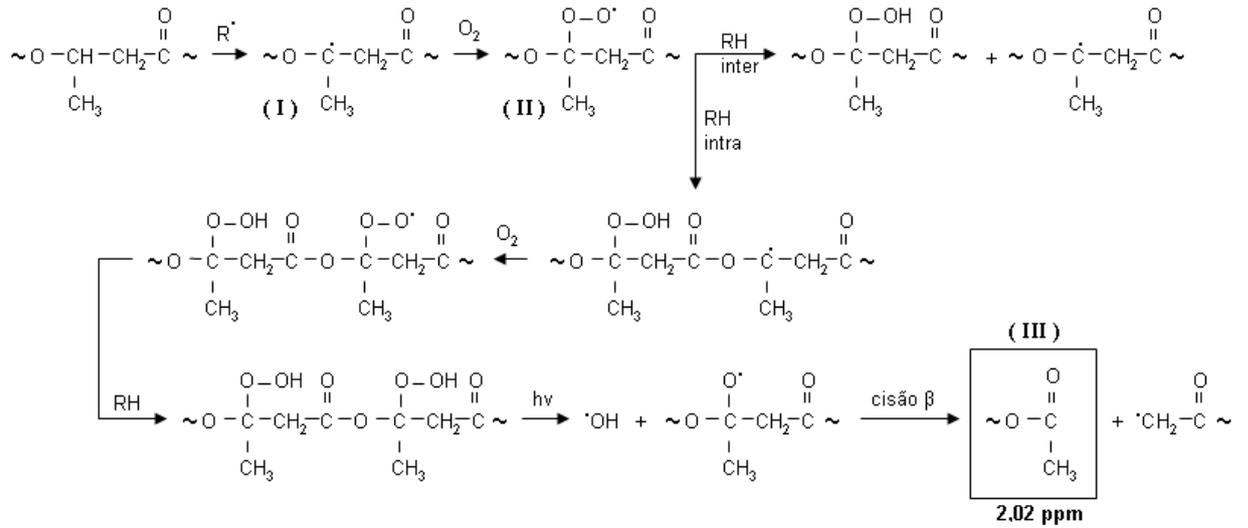


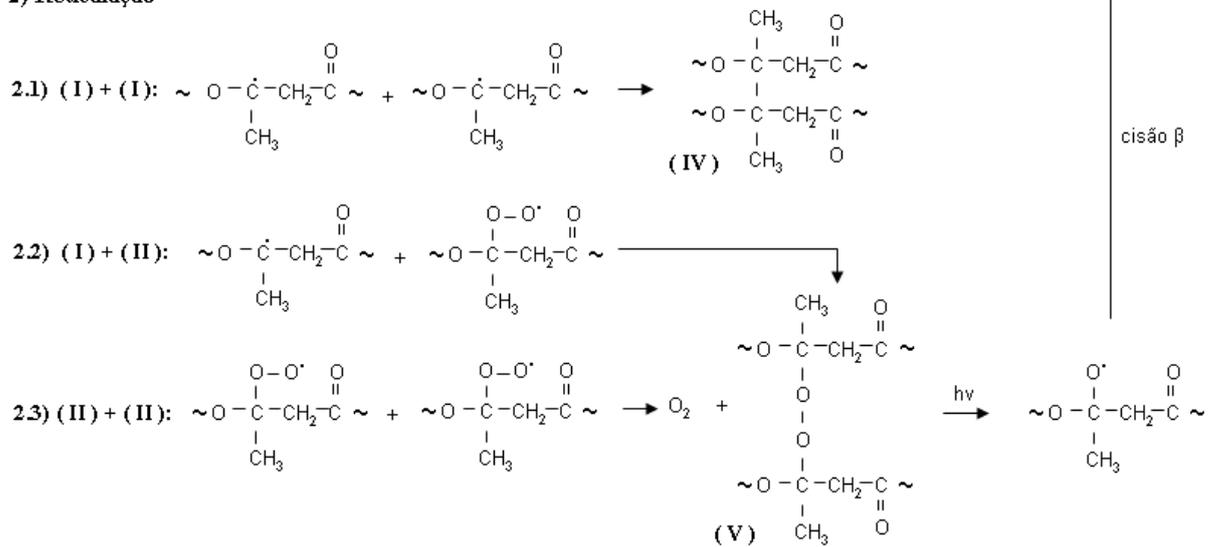
Figura 25 - Espectro  $^1\text{H}$ -RMN do PHB exposto ou não à radiação UV por 6 e 12 semanas

Algumas das possíveis reações que poderiam ocorrer durante a fotodegradação do PHB são ilustradas na Figura 26. Estas incluem uma série de reações iniciadas por um radical livre (esquema 1), reações de reticulação (esquema 2), reação tipo Norrish I (esquema 3) e reação tipo Norrish II (esquema 4). A série de reações iniciada pelo radical livre ( $\text{R}^\bullet$ , que provavelmente foi originado da reação tipo Norrish I) segue o mecanismo geral da degradação foto-oxidativa. Na primeira etapa destas reações, foi considerado que o hidrogênio terciário da unidade repetitiva do PHB seria abstraído pelo radical livre em função da menor energia de ligação deste hidrogênio em relação aos hidrogênios secundário e primário [213]. A espécie II formada pode abstrair o hidrogênio tanto de uma outra molécula (inter) como da sua própria molécula (intra). Continuou-se o mecanismo com a abstração intramolecular apenas por convenção. Estas reações levariam à formação de grupos carbonila terminais (espécie III) e radicais terminais alquila [215]. A formação da espécie III resultaria num aumento da absorbância de grupos carbonila no espectro FTIR e num deslocamento químico localizado em 2 ppm [240] no espectro  $^1\text{H}$ -RMN. Como ambas modificações foram vistas na Figura 24 e na Figura 25, concluiu-se que as reações mostradas no esquema 1 devem ter ocorrido durante a fotodegradação do PHB.

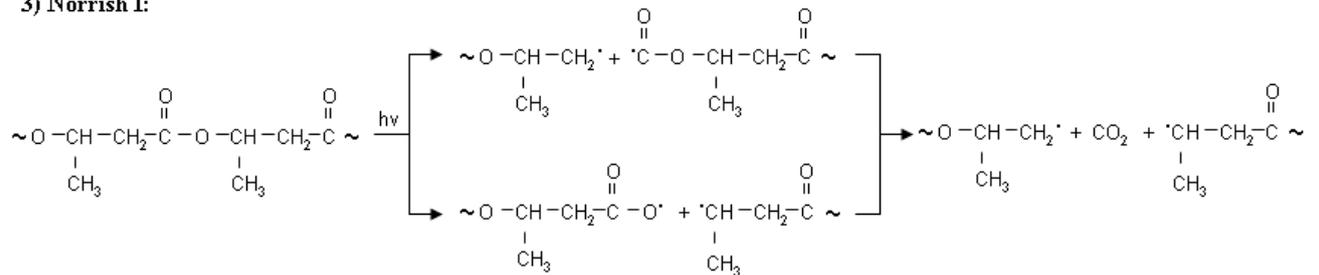
## 1) Iniciação por R'



## 2) Reticulação



## 3) Norrish I:



## 4) Norrish II:

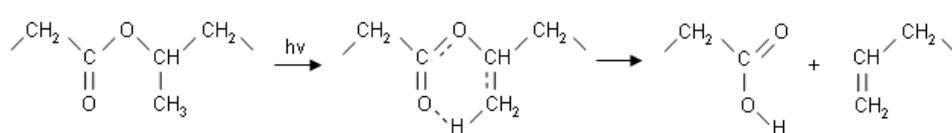


Figura 26 - Possíveis reações envolvidas na fotodegradação do PHB

As reações de reticulação (esquema 2 na Figura 26) consistiriam da recombinação de radicais livres formados através de cisão de cadeia em etapas anteriores, tais como as espécies I e II formadas no esquema 1. Como a energia da ligação O-O é menor que da ligação C-C [215], a espécie V formada é menos estável que a espécie IV e estaria mais sujeita a continuar se degradando, levando à mesma molécula III formada no esquema 1 e confirmada pelas análises espectroscópicas. Entretanto, os baixos valores de fração em gel obtidos, aliado ao fato destes terem sido detectados apenas para as amostras expostas por períodos mais longos, são uma forte indicação de que essas reações de reticulação não devam ter ocorrido de maneira predominante.

Como o PHB tem um grupo carbonila cromóforo na sua estrutura, este material é capaz de absorver diretamente a radiação UV, o que levaria às reações tipo Norrish I e II mostradas nos esquemas 3 e 4 da Figura 26, respectivamente. A reação Norrish I causaria a conversão de um grupo carbonila a uma molécula de CO<sub>2</sub>. Entretanto, os resultados de FTIR que mostraram que houve formação de carbonila com a exposição à radiação UV indicam que esta reação não foi predominante. Todavia, a mesma deve ter ocorrido num certo nível, levando à formação dos radicais livres responsáveis pela iniciação da reação mostrada no esquema 1 da Figura 26.

O PLLA e o PCL são poliésteres alifáticos contendo estrutura química similar ao PHB e a sua fotodegradação se procede via o mecanismo Norrish II [241]. Esta reação leva à formação de ácido carboxílico e dupla ligação terminais. No entanto, a formação de grupos ácido carboxílico não pôde ser observada nem no espectro FTIR (ocorreria o aumento da absorbância da banda localizada em 3435 cm<sup>-1</sup>), nem na análise por <sup>1</sup>H-RMN, onde a geração de ácido carboxílico seria notada por volta de 11 ppm [240]. Analogamente, a formação de duplas ligações também não pôde ser observada nas análises espectroscópicas. No espectro FTIR, as duplas ligações apareceriam próximas de 1640 cm<sup>-1</sup>, e no espectro <sup>1</sup>H-RMN próximas de 5 ppm [240]. Os deslocamentos químicos próximos de 5 ppm vistos na Figura 25 são relacionados aos grupos metino do PHB, conforme apontado anteriormente. A ocorrência de duplas ligações também não pôde ser notada quando o PHBV foi exposto à radiação UV [219]. Todas essas observações levaram à conclusão de que a reação tipo Norrish II provavelmente não ocorreu no caso do PHB.

### 3.4.3 Embranquecimento do PHB com a fotodegradação

A Figura 27 mostra que a superfície do PHB, previamente marrom após o processamento, tornou-se completamente branca após a exposição à radiação UV. As bordas dos corpos-de-prova não apresentaram esta mudança de coloração, pois foram bloqueadas dos raios UV pelo suporte das amostras no interior da câmara de envelhecimento.



Figura 27 - Embranquecimento do PHB com a fotodegradação

Duas possíveis explicações foram investigadas para a ocorrência deste fenômeno: a formação de grupos cromóforos que absorvem a luz na região do espectro visível e o aumento da refletância da superfície. A Figura 28 mostra o espectro UV/VIS do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos após dissolução de parte da sua superfície esbranquiçada. Os dados revelaram que não houve o aparecimento de novas bandas na região da luz visível (400-700 nm), indicando que a mudança de coloração do PHB não se deve a formação de grupos cromóforos. Os grupos carbonila cromóforos que foram formados com a fotodegradação absorvem a luz em cerca de 270 nm, não se situando na região visível do espectro, e, portanto, não sendo responsáveis pela mudança de cor observada.

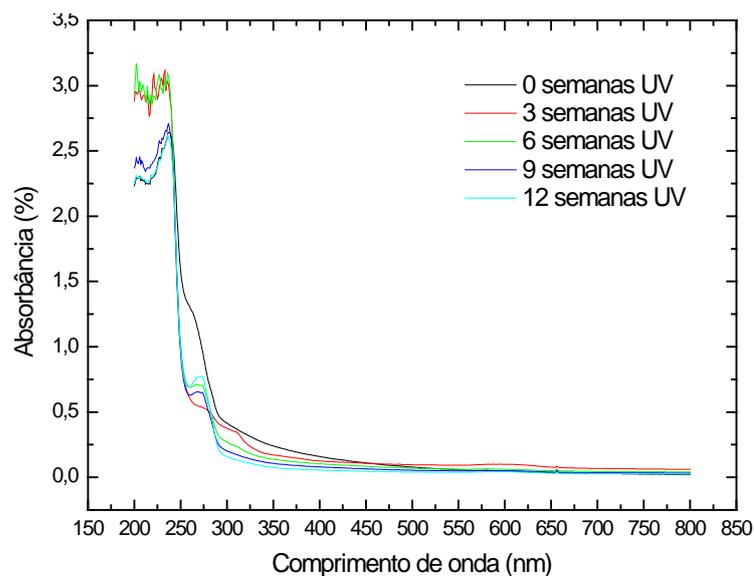


Figura 28 - Espectro UV/VIS em solução da superfície esbranquiçada do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos

O embranquecimento de polímeros com a fotodegradação já foi observado em amostras de polipropileno e este fenômeno foi relacionado com o aumento da reflexão da superfície [242]. A reflexão de uma superfície consiste de duas componentes: a reflexão especular, onde a luz é refletida no mesmo ângulo da luz incidente (como um espelho) e a reflexão difusa, onde a luz é refletida nos demais ângulos. A reflexão difusa é associada com a rugosidade superficial, que por sua vez está relacionada com a presença de irregularidades microscópicas na superfície dos materiais. A Figura 29 mostra as fissuras produzidas após a fotodegradação do PHB por 3 e 9 semanas. As amostras expostas por 6 e 12 semanas apresentaram o mesmo padrão de fissuras. A refletância difusa da superfície do PHB diretamente exposta à radiação UV por diferentes tempos pode ser vista na Figura 30. Pode ser observado que houve um aumento desta propriedade com o tempo de exposição, o que está diretamente relacionado com a formação das fissuras ao longo do processo fotodegradativo. Quando este aumento na refletância difusa ocorre para todos os comprimentos de onda da luz visível, como foi visto neste trabalho, a superfície reflete todas as cores do espectro, e pode ser vista, portanto, como um objeto branco. É interessante notar que o maior incremento na refletância difusa se deu entre 0 e 3 semanas, quando a cor do PHB mudou de marrom para branca, seguido de um aumento progressivo, porém menos intenso a partir de 3 semanas, quando a superfície das amostras tornou-se levemente mais branca com o tempo de exposição.

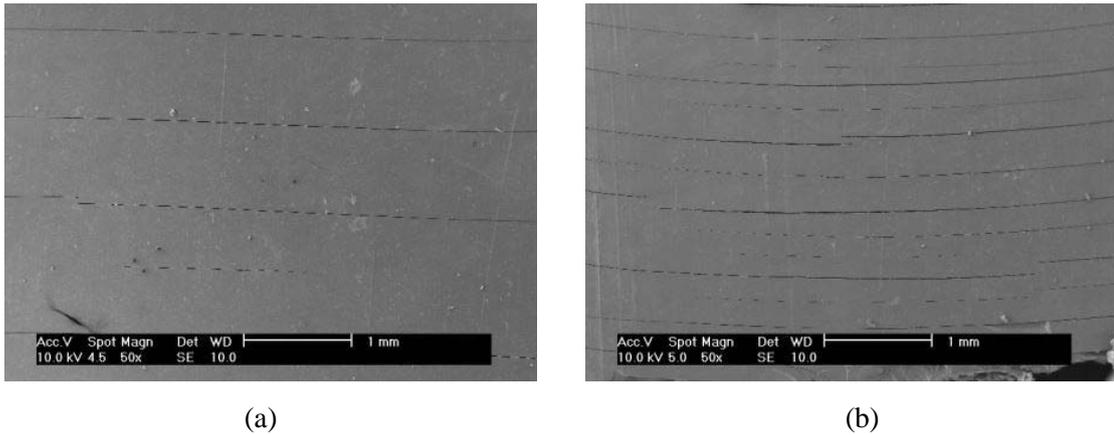


Figura 29 - Micrografias da superfície do PHB após a exposição à radiação UV: (a) 3 semanas de UV; (b) 9 semanas de UV. Aumento de 50X

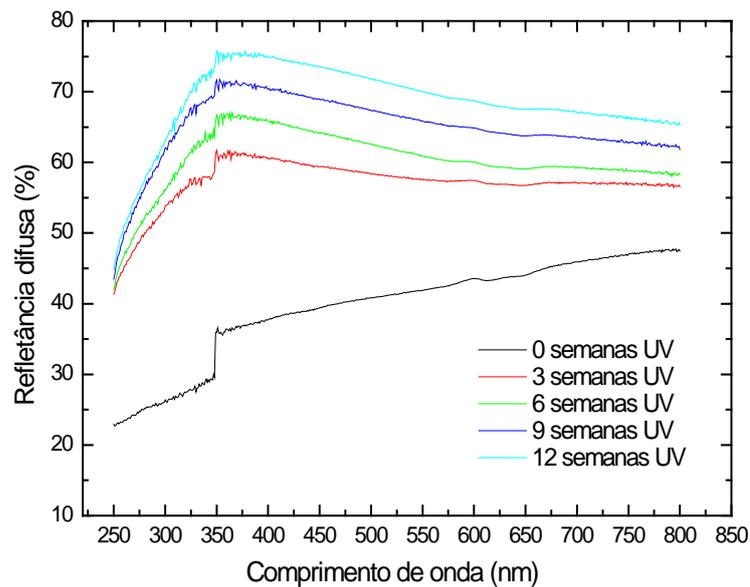


Figura 30 - Refletância difusa da superfície do PHB antes e após a exposição à radiação UV por diferentes tempos

#### 3.4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do PHB antes e após a exposição à radiação UV por diferentes tempos são listadas na Tabela 13. Pode ser observado que a resistência a tração na ruptura, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto sofreram um decréscimo com o tempo de exposição, enquanto o módulo apresentou um ligeiro aumento. É bem estabelecido que as primeiras propriedades citadas são fortemente afetadas pela cisão molecular, já que as cadeias são quebradas nas regiões amorfas entre as lamelas, onde se localizam as moléculas atadoras,

responsáveis pela integridade mecânica dos polímeros semicristalinos [236]. Estes resultados encontram-se em boa concordância com os obtidos por Renstad e colaboradores, que estudaram a degradação térmica do PHBV [243]. Estes pesquisadores observaram que o módulo do PHBV não foi afetado pela variação na massa molar, ao passo que a resistência a tração e o alongamento na ruptura diminuíram com a queda na massa molar. O pequeno aumento no módulo observado no presente trabalho pode ser explicado em função do aumento na cristalinidade que ocorreu ao longo da exposição à radiação UV, pois já foi reportado que o módulo de elasticidade é proporcional ao teor de cristalinidade para o PHB [244].

Tabela 13 - Propriedades mecânicas do PHB antes e após a exposição à radiação UV por diferentes tempos

<b>Tempo de exposição (semanas)</b>	<b>Módulo de elasticidade (Gpa)</b>	<b>Resistência a tração na ruptura (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Resistência ao impacto Izod sem entalhe (J/m)</b>
0	2,15 ± 0,02	29 ± 1	1,8 ± 0,2	90 ± 3
3	2,30 ± 0,01	28 ± 1	1,6 ± 0,1	65 ± 2
6	2,35 ± 0,01	25 ± 2	1,4 ± 0,1	45 ± 3
9	2,25 ± 0,02	17 ± 2	0,8 ± 0,1	35 ± 5
12	2,35 ± 0,01	12 ± 2	0,6 ± 0,1	30 ± 3

Os resultados já apresentados mostraram que o PHB sofre tanto reações de cisão de cadeia como de reticulação. Quando a cisão de cadeia é predominante, normalmente ocorre uma queda acentuada das propriedades mecânicas (ex.: PP [216]), enquanto que, quando a reticulação predomina, um decréscimo menos pronunciado seguido de uma recuperação parcial das propriedades mecânicas geralmente é observado (ex.: PEBD [216]). No caso do PHB, parece que as reações de cisão superam as de reticulação, já que as suas propriedades mecânicas no geral decresceram com o tempo de exposição. Esta indicação é reforçada pela pequena quantidade de fração em gel formada somente nas amostras expostas por períodos mais longos na câmara de UV. Um comportamento similar foi reportado para o PHB exposto à degradação de alta energia (radiação gama e radiação por elétrons): as reações de cisão de cadeia mostraram-se predominantes sobre as reações de reticulação [245]. Entretanto, a queda nas propriedades mecânicas reportada no presente trabalho foi menos pronunciada do que normalmente é encontrado em polímeros altamente suscetíveis a fotodegradação, como o

polipropileno, por exemplo. A amostra de PPcoco comparativa apresentou, após 12 semanas de exposição, 99% de redução na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura e 84% de redução na resistência a tração na ruptura. Já o PHB apresentou, para o mesmo tempo de exposição, aproximadamente 65% de redução na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura e 59% de redução na resistência a tração na ruptura. Tal diferença pode ter sido originada de uma ou mais das seguintes razões: 1) O processo de cisão de cadeia do PHB não é muito severo, como indicado pelos baixos valores de número de cisão calculados; 2) O PHB contém uma alta fração de material não degradado no seu interior, devido à baixa transmitância da radiação UV apresentada pela amostra estudada.

### **3.4.5 Biodegradação**

Como a biodegradabilidade é a propriedade mais atrativa do PHB, a influência da fotodegradação sobre a biodegradação do PHB também foi investigada. Os resultados são expostos na Figura 31. Primeiramente, é importante notar que os valores de perda de massa obtidos encontram-se abaixo daqueles que normalmente são reportados para o PHB [246-250], o que ocorre devido à geometria das amostras utilizadas no ensaio de biodegradação. As amostras testadas neste trabalho apresentavam 3 mm de espessura, valor mais alto do que a espessura utilizada nos trabalhos citados. Todavia, os resultados mostrados na Figura 31 encontram-se em boa concordância com os reportados na literatura para amostras de PHB [251] e PHBV [252] contendo espessura similar à utilizada no presente estudo. A influência da espessura do corpo-de-prova na biodegradação do PHB (sem prévia exposição à radiação UV) pode ser visualizada pontuando-se que, enquanto a amostra de 3 mm estudada neste trabalho apresentou 1,4% de perda de massa após 46 dias, sob o mesmo tempo de biodegradação, condições do ensaio e área superficial da amostra, uma filme de 0,8 mm apresentou 4,5% de perda de massa (este dado será apresentado na Figura 45 deste documento), e um filme de 0,3 mm apresentou 12,2% de perda de massa [44].

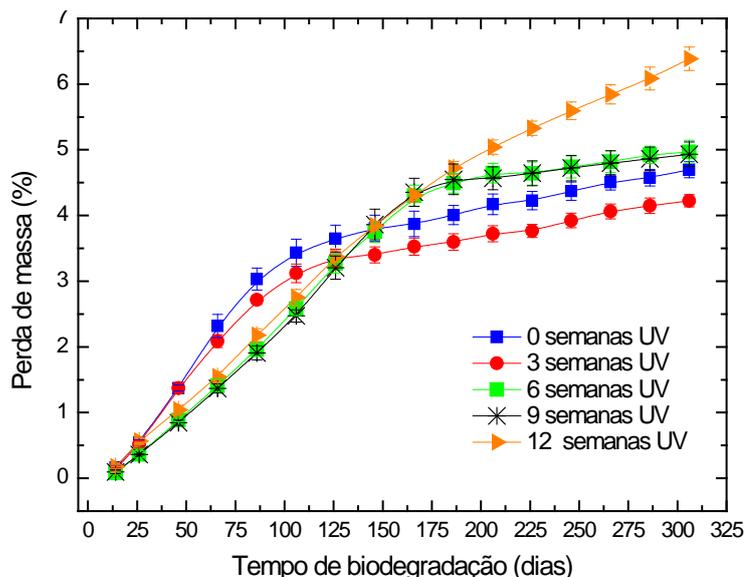


Figura 31 - Perda de massa após a biodegradação do PHB exposto ou não à radiação UV por diferentes tempos

Pode ser observado na Figura 31 que até 125 dias de ensaio a biodegradação do PHB foi retardada com a prévia fotodegradação. Isto possivelmente é causado pelo aumento na cristalinidade sofrido pelas amostras durante a exposição à radiação UV. Um atraso na biodegradação do PHB com a radiação UV já foi reportado anteriormente na literatura [217]. É conhecido que a enzima responsável pela hidrólise do PHB tem uma preferência frente às cadeias da fase amorfa durante os períodos iniciais do processo de degradação, sendo nas etapas seguintes consumido o material em ambas regiões amorfa e cristalina [253,254]. Foi visto também que a degradação enzimática do PHB e a sua taxa foram suprimidas quando ocorreu um aumento na cristalinidade [253,255]. No entanto, um aumento na cristalinidade pode ter retardado, mas não inibiu a decomposição do PHB, já que a sua perda de massa sempre apresentou um aumento com o tempo de biodegradação.

Já após 125 dias de ensaio, ocorreu uma inversão e as amostras irradiadas por tempos mais longos começaram a apresentar valores mais altos de perda de massa. Os resultados de DSC mostraram um aumento de cristalinidade apenas para a camada 1 (Tabela 11). Entretanto, foi observado nos dados de massa molar que o material contido na camada 2 ainda apresentou cisão de cadeia (Tabela 10). Como a biodegradação é um processo superficial, é possível que, neste estágio, as moléculas de PHB contidas na camada 1 já tenham sido consumidas, deixando os microrganismos em contato com o material presente na camada 2. O decréscimo na massa molar visto na camada 2 que não causou uma reorganização das cadeias pode ter, portanto, tornado-se predominante, estimulando a biodegradação subsequente das amostras.

Um aumento na biodegradabilidade do PHB com a cisão de cadeia já foi reportado quando este material foi previamente submetido à radiação gama [234,235,256]. Este aumento também foi observado num estudo recente onde o PHB e o seu copolímero com PCL foram fotodegradados antes da biodegradação [222]. Nestes trabalhos, embora ocorresse cisão de cadeia, um aumento na cristalinidade que poderia ter atrapalhado a biodegradação das amostras não foi observado.

A biodegradação de polímeros ocorre basicamente em dois estágios: despolimerização e mineralização. O primeiro estágio corresponde a quebra das macromoléculas por enzimas extracelulares até que os fragmentos gerados sejam pequenos o suficiente para atravessarem a parede das células. Já no interior das células, os oligômeros podem ser metabolizados pelos microrganismos e mineralizados a gases, água e biomassa [257]. Sendo assim, é esperado que as cisões de cadeia causadas pela prévia fotodegradação das amostras sejam capazes de promover a biodegradação do PHB, já que o necessário processo de decomposição da sua estrutura em fragmentos menores (primeiro estágio da biodegradação) é acelerado.

### 3.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi abordada a fotodegradação do PHB. Foi apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre fotodegradação, detalhando os poucos estudos conduzidos até o momento sobre a fotodegradação do PHB. O PHB foi exposto numa câmara de envelhecimento artificial por diferentes tempos. O efeito da radiação UV sobre este polímero foi monitorado através de mudanças de: massa molar, estruturas química e cristalina, propriedades térmicas, morfológicas, óticas, mecânicas e de biodegradação. As possíveis reações que poderiam ocorrer durante a foto-oxidação do PHB também foram discutidas. As seguintes observações podem ser feitas a partir dos resultados expostos neste capítulo:

- A fotodegradação do PHB gerou diversas mudanças no material, tais como: reações de cisão (que mostraram-se predominantes) e reações de reticulação, formação de grupos carbonila, redução na temperatura de fusão e nas propriedades mecânicas, aumento superficial da cristalinidade, fissuramento e embranquecimento da superfície do PHB, bem como um atraso inicial da sua biodegradação;
- A diferença nos dados de temperatura de fusão, cristalinidade e número de cisões de cadeia para duas camadas de PHB com diferentes profundidades indicaram que este material apresenta um perfil de degradação bem pronunciado. Este perfil de degradação foi atribuído em partes à coloração escura e opaca que a amostra de PHB estudada adquiriu após o seu processamento no estado fundido, o que bloqueia a penetração de luz através da mesma. Este bloqueio também pode ter sido gerado através da absorção da radiação UV pelos grupos cromóforos presentes na estrutura do PHB;
- Os espectros FTIR e  $^1\text{H}$ -RMN foram convergentes em indicar que as reações de fotodegradação do PHB se procedem principalmente via iniciação por um radical livre. A reação tipo Norrish I e reações de reticulação devem ter ocorrido, mas não predominantemente. A reação tipo Norrish II provavelmente não ocorreu no caso da fotodegradação do PHB;
- Inicialmente foi observado um atraso na biodegradação do PHB após a fotodegradação, seguido de uma recuperação das amostras expostas à radiação UV por períodos mais longos. A redução inicial da biodegradação está relacionada com uma

fina camada superficial que tem a sua cristalinidade aumentada com a fotodegradação. Uma vez que esta camada é consumida, a aceleração na biodegradação ocorre possivelmente devido às moléculas degradadas abaixo desta camada superficial, as quais não se reorganizaram em cristais.

## **CAPÍTULO 4. INFLUÊNCIA DA FOTODEGRADAÇÃO SOBRE A BIODEGRADAÇÃO DA BLENDAS PP/PHB**

### **4.1 INTRODUÇÃO**

A blenda PP/PHB é composta de um polímero inerentemente biodegradável e de um polímero que não é suscetível ao ataque biológico, mas que é altamente sensível a oxidação e a degradação via radiação ultravioleta. Tendo isso em vista, essa mistura foi previamente submetida a fotodegradação com o intuito de se acelerar a posterior decomposição do PP no solo.

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre generalidades da biodegradação, sobre as principais diferenças entre polímeros biodegradáveis e polímeros convencionais e sobre a biodegradação após a fotodegradação. Serão apresentados também os materiais e métodos, resultados e conclusões do estudo a respeito da influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB.

### **4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

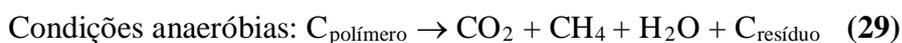
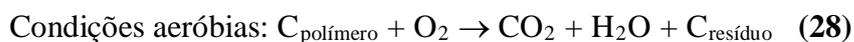
#### **4.2.1 Biodegradação**

De acordo com a norma ABNT NBR 15448-1, a biodegradação é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática [212]. Durante este processo os microrganismos como bactérias, fungos e suas enzimas utilizam os compostos orgânicos como fonte de alimento, convertendo-os em compostos mais simples e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Quando em contato com os polímeros, os microrganismos secretam enzimas que os quebram em segmentos menores, permitindo o seu consumo pelos mesmos [217]. Os fungos são os microrganismos responsáveis pela biodegradação de polímeros de origem natural, como o amido e a celulose, e sua ação sempre ocorre em ambiente aeróbio. Já as bactérias podem

atuar tanto em ambientes aeróbios como aneróbios [5]. Desta forma, a biodegradação, ao contrário da fotodegradação, é um processo biótico, ou seja, que necessita de seres vivos para ocorrer.

Sob condições apropriadas de umidade, temperatura, pH, disponibilidade de oxigênio e presença de material nutriente, a biodegradação é um processo relativamente rápido. Um tempo de biodegradação de dois a três anos no máximo é um parâmetro razoável para a completa assimilação e desaparecimento de um objeto plástico [214]. Entretanto, para que um produto possa ser certificado como biodegradável conforme as normas vigentes, cada um dos seus componentes que esteja presente em mais que 1% na composição deve apresentar, no mínimo, 90% do seu carbono orgânico convertido a dióxido de carbono no prazo máximo de seis meses (definido pela norma ABNT 15448-2 [258]), ou 60% do seu carbono orgânico convertido a dióxido de carbono em até 45 dias (definido pela norma ASTM D 6400 [259]), sendo que o teste de biodegradabilidade deve ser conduzido de acordo com a norma ASTM D 5338 [260]).

A biodegradação pode ser dividida em dois tipos: a biodegradação aeróbia (ou aeróbica), que ocorre na presença de oxigênio e a biodegradação anaeróbia (ou anaeróbica), que ocorre na ausência de oxigênio ou em ambiente com baixa disponibilidade de oxigênio [212]. Estes dois tipos de biodegradação se distinguem também pelos produtos formados em seus processos. Em condições aeróbias formam-se principalmente dióxido de carbono e matéria orgânica e, em condições anaeróbias, os produtos formados são principalmente metano, dióxido de carbono e matéria orgânica, conforme sumarizam as eq.(28) e (29). O polímero terá sido completamente mineralizado quando a parcela  $C_{\text{resíduo}}$  assumir o valor zero.



A biodegradação é influenciada por diversos fatores, sendo a cristalinidade das amostras um dos mais importantes. Em geral, quanto maior a cristalinidade do material, mais impermeável é o mesmo em relação à hidrólise e à oxidação. Como exemplo, pode-se citar que para a celulose a alta porcentagem de cristalinidade resulta em uma velocidade de biodegradação menor se comparada a do amido, que apresenta baixa cristalinidade. A adição de amido ao PHB, PHBV e PCL revelou que a velocidade de biodegradação cresce com o aumento da quantidade de amido adicionada, o que é atribuído em parte ao fato do amido ser mais amorfo que os demais polímeros [5]. A biodegradação do poli(L-ácido láctico) foi

estudada em amostras de PLLA amorfo (cristalinidade de 3,5%) e cristalino (cristalinidade de 42,3%), previamente expostas à radiação UV pelo mesmo período [261]. Enquanto o PLLA amorfo teve uma perda de massa de 80% em apenas 10 horas de degradação enzimática, o PLLA cristalino perdeu apenas 10% de sua massa em 60 horas.

Maiores detalhes sobre biodegradação de polímeros e seus ensaios podem ser encontrados em livros [5], artigos de revisão [257,262] e handbooks [263].

#### **4.2.2 Polímeros biodegradáveis e polímeros convencionais**

##### ***a) Generalidades***

Exemplos clássicos de polímeros não biodegradáveis são o polipropileno e o polietileno. A principal razão para a estabilidade dessas poliolefinas é que elas contêm apenas átomos carbono em sua cadeia principal. A adição de um heteroátomo na cadeia, ou seja, um átomo que não seja o carbono, como o oxigênio, por exemplo, torna os polímeros suscetíveis à ocorrência de hidrólise, o que reduz significativamente a sua estabilidade ambiental. Uma exceção a esta regra de que polímeros contendo apenas ligações simples carbono-carbono em sua cadeia principal não são biodegradáveis é o PVAL. Este polímero tem um grupo OH ligado a um carbono na sua estrutura repetitiva, tornando-o hidrofílico, solúvel e degradável através do mecanismo de hidrólise [264].

Muitos dos polímeros biodegradáveis são encontrados abundantemente na natureza, tais como a celulose, o amido e a lignina. Apesar dos extremos clássicos da existência e da ausência de capacidade biodegradativa coincidirem com polímeros obtidos de forma natural e de forma sintética, respectivamente, a degradabilidade de um polímero em um determinado ambiente não está ligada com a sua origem, e sim com a sua estrutura química [265]. Um bom exemplo disso é o PCL, que é um poliéster sintético obtido a partir da polimerização via abertura de anel da  $\epsilon$ -caprolactona, e que apresenta biodegradabilidade, além do PVAL já citado. Existem outros exemplos de polímeros sintéticos e biodegradáveis. Dentre os poliésteres alifáticos pode-se citar o PLLA e o PBS [263]. Entre os copoliésteres alifático-aromáticos pode-se citar o PBTA, o PTMAT, o Ecoflex<sup>®</sup> e o Biomax<sup>®</sup>, estes dois últimos produzidos pelas empresas BASF e Dupont, respectivamente [263]. O próprio PHB também pode ser obtido por rota sintética e o seu nível de biodegradabilidade dependerá principalmente da sua tacticidade e cristalinidade [266]. Por outro lado, existem polímeros

que são obtidos através de fontes renováveis e que não são biodegradáveis, como por exemplo, o polipropileno oriundo da glicerina e o polietileno oriundo do etanol, produzidos pelas petroquímicas Quattor e Braskem, respectivamente. Estes polímeros possuem a mesma estrutura química que as poliolefinas oriundas do petróleo e são conhecidos como “polímeros verdes”, em virtude da sua origem ecologicamente correta.

Por essa razão, no texto deste trabalho, os polímeros não biodegradáveis são denominados como polímeros convencionais, ou seja, aqueles que são amplamente utilizados e encontrados, tais como as poliolefinas e os plásticos de engenharia, e não como polímeros sintéticos, como normalmente é encontrado na literatura.

Dentre os compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade, a maioria é constituída pelos poliésteres, o que está diretamente ligado à presença dos grupos ésteres hidrolisáveis em sua estrutura. Os poliésteres derivados de monômeros contendo tamanho médio de cadeia (de 6 a 10 carbonos) são mais facilmente degradados do que os derivados de monômeros contendo tamanhos maiores. Isto porque, para que ocorra a catálise enzimática, é necessário que as cadeias poliméricas sejam capazes de se encaixar no sítio ativo da enzima. Este é o motivo pelo qual os poliésteres alifáticos são biodegradáveis e os poliésteres aromáticos tais como o PET e o PBT não o são [267].

Dentre os poliésteres biodegradáveis alifáticos, encontra-se o PHB. Abaixo é feita uma breve introdução sobre este polímero e suas principais características. Em seguida, são mostrados os principais fatores que impedem a biodegradação das poliolefinas, em cujo grupo se encontra o PP estudado neste trabalho.

### ***b) Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)***

Uma revisão abrangente sobre diversos aspectos envolvendo o PHB foi feita por Hocking e Marchessault [268]. Serão relatados aqui apenas os pontos principais mostrados nesta revisão e maiores detalhes podem ser encontrados no texto citado.

O PHB foi reportado pela primeira vez em 1901 e estudos mais detalhados têm sido feitos desde 1925, quando Lemoigne, do Instituto Pasteur, observou inclusões na forma de grãos no citoplasma de uma bactéria que não eram solúveis em éter, como normalmente ocorre com os lipídeos. O PHB pode ser biosintetizado em um grande número de bactérias e ocorre na forma de inclusões esféricas, da ordem de 0,5µm de diâmetro. As bactérias, sob condições limite de nutrientes necessários a sua multiplicação (como K, Fe, Mg, N, P, S, O<sub>2</sub>) e com um excesso

de fonte de carbono, produzem e armazenam o PHB como uma reserva de energia, semelhante à reserva de gordura nos mamíferos e de amido nas plantas. A quantidade de PHB nas bactérias situa-se normalmente na faixa de 1 a 30% da sua massa em base seca, entretanto, sob condições controladas de fermentação onde a presença de nitrogênio e oxigênio é limitada, algumas espécies podem acumular o polímero num teor de até 90% da sua biomassa. Uma vez que o PHB tenha sido acumulado dentro das células da bactéria, a parede das mesmas deve ser quebrada para que o polímero seja liberado. O PHB recuperado através de extração em solvente e purificado é um pó branco, de alta massa molar e cristalinidade.

O PHB também pode ser obtido sinteticamente, através da polimerização por abertura de anel da  $\beta$ -butirolactona. Ainda existe a opção de obtê-lo a partir de plantas geneticamente modificadas (transgênicas), que acumulam os grânulos do polímero nos seus cloroplastos. A ICI Imperial Chemical Industries investiu na produção de PHB pela planta colza e a Monsanto pela colza e pela soja. A rota de produção do PHB pelas plantas é interessante, pois elas necessitam somente de  $\text{CO}_2$ , água e luz solar, entretanto, o rendimento (cerca de 14%) é menor que no caso do processo bacteriano.

Dependendo do tipo de suprimento que se dá a bactéria, podem-se obter vários tipos de PHAs (família a qual o PHB pertence), que diferem entre si quanto ao número de carbonos contidos na cadeia lateral. A estrutura química geral dos PHAs e os radicais que formam cada tipo de PHA são apresentados na Figura 32.

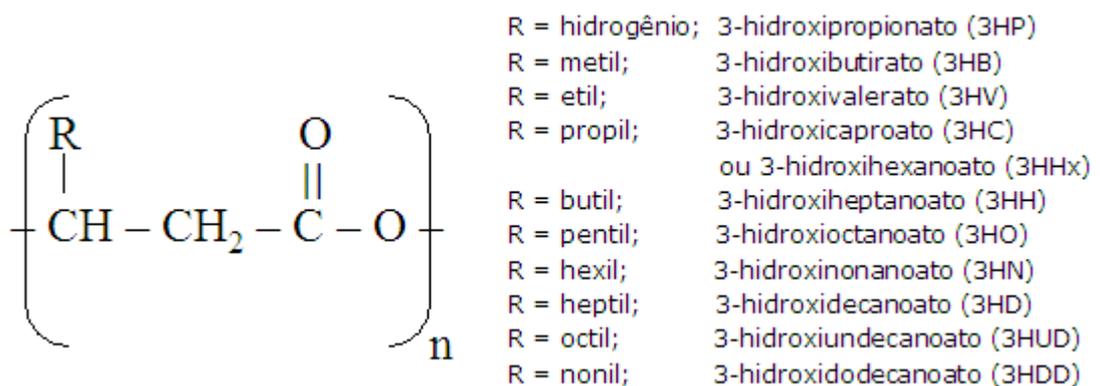


Figura 32 - Estrutura química geral dos poli(3-hidroxiálcanoatos)

Apesar da biodegradabilidade e biocompatibilidade do PHB, a substituição dos polímeros convencionais por este biopolímero é bastante limitada em função do seu alto custo, da sua decomposição térmica e da sua fragilidade. O custo do PHB no Brasil foi reduzido

consideravelmente em função do baixo custo da cultura da cana-de-açúcar, que é a matéria-prima nacional para a produção deste polímero. Mas ainda assim, um quilo de PHB custa cerca de 4 a 5 vezes mais do que um polímero *commodity* [269]. Em relação à decomposição térmica do PHB, sabe-se que ocorre próxima da sua temperatura de fusão (cerca de 175°C), resultando numa janela de processamento muito estreita. Já a fragilidade do PHB pode ser visualizada sabendo-se que, enquanto alguns polímeros como o polipropileno, por exemplo, exibem a capacidade de se alongar plasticamente até cerca de 600%, o PHB costuma romper antes de atingir 5% de alongamento. A fragilidade do PHB pode ser atribuída a três razões principais: 1) Segunda cristalização da fase amorfa que ocorre durante o armazenamento a temperatura ambiente; 2) A sua temperatura de transição vítrea ser próxima da temperatura ambiente; 3) Em razão da sua síntese biológica, o PHB não exhibe resíduos de polimerização que poderiam agir como agentes nucleantes. Essa baixa densidade de nucleação gera esferulitos muito grandes, que exibem trincas inter-esferulíticas [237]. A cinética de cristalização do PHB é muito lenta, e a cristalinidade final pode atingir altos níveis devido a isotacticidade perfeita deste polímero. No entanto, a alta cristalinidade do PHB não impede a sua biodegradação, conforme já foi demonstrado nos resultados de biodegradação apresentados no Capítulo 3.

### *c) Poliolefinas*

Segundo Albertsson e Karlsson [270] a inércia enzimática das poliolefinas, pode ser interpretada sob alguns aspectos considerando-se a atividade das enzimas:

- A degradação enzimática de alcanos, com um número de carbonos acima de 44 (C<sub>44</sub>), é impedida estericamente;
- Não parece existir nenhuma enzima na natureza capaz de separar a ligação C-C existente numa cadeia parafínica normal (abaixo de C<sub>44</sub>) de maneira similar a qual a  $\alpha$ -amilase ataca a celulose, por exemplo.

Um alto número de carbonos por cadeia dificulta o substrato, no caso a macromolécula, de preencher o sítio ativo das enzimas e formar um complexo enzima-substrato, o que é um pré-requisito para a ação das enzimas [270]. Tem-se portanto, que um grande empecilho para a biodegradação de poliolefinas é a sua alta massa molar. Alguns trabalhos citam que, embora o polietileno não seja biodegradável, as moléculas de parafina e de PE pirolizado contendo uma massa molar de aproximadamente 500 g/mol podem ser consumidas pelos microrganismos

[77,214]. Entretanto, ainda assim não é possível que a completa biodegradação das amostras ocorra em torno de um a dois anos, que é o tempo aproximado que um polímero inerentemente biodegradável leva para se desintegrar totalmente [214]. Existe outro trabalho que mostrou que a bioassimilação do polietileno termo e foto-oxidado ocorre a valores de  $\overline{M}_w$  de até 40.000 g/mol. Segundo os autores, o fator limitante para a biodegradação da poliolefina não é a massa molar e sim a natureza química dos produtos de oxidação gerados na pré-etapa abiótica [271].

No caso dos poliésteres a sua alta massa molar não impede a sua biodegradação, já que as suas cadeias contendo as ligações ésteres são passíveis de sofrer hidrólise. A hidrólise reduz substancialmente o tamanho das cadeias, permitindo que estas sejam consumidas pelos microrganismos.

Outro fator que dificulta a biodegradação das poliolefinas é o caráter hidrofóbico de duas cadeias, o que impede a adesão das bactérias em sua superfície [214]. Maiores informações sobre os empecilhos existentes no processo biodegradativo das poliolefinas e o que pode ser feito para superá-los podem ser encontrados na literatura aberta [272].

#### **4.2.3 Biodegradação após a fotodegradação**

Sabe-se que a biodegradação é um processo que raramente pode ser atribuído a uma única causa, mas sim a combinação de diversas variáveis [77]. Apesar de os microrganismos serem o principal agente, existem vários outros fatores que influenciam e podem resultar em efeitos sinérgicos na taxa de biodegradação dos materiais poliméricos, tais como: radiação solar, oxigênio, calor, umidade, tensão mecânica e aditivos, os quais podem causar mudanças na estrutura química das macromoléculas, levando a uma perda das suas propriedades físicas e redução do seu tempo de vida [68-72].

O processo biodegradativo ocorre basicamente em duas etapas. A primeira delas é a hidrólise enzimática, onde os microrganismos secretam enzimas que catalisam a reação de hidrólise dos polímeros. Este processo tem como função facilitar a segunda etapa da biodegradação, que é o ataque dos microrganismos ao material gerado na primeira etapa. A velocidade com a qual um dado material irá retornar ao ciclo biológico é determinada pela taxa da primeira etapa. As cadeias poliolefínicas, devido a sua natureza química, não são suscetíveis ao processo de hidrólise. Sendo assim, para que as poliolefinas tenham algum

potencial biodegradativo, é necessário algum artifício para auxiliar a primeira etapa do processo. Uma grande alternativa que vem sendo utilizada, e será apresentada aqui, é a indução de oxidação através da fotodegradação prévia destes materiais.

Vários autores apontam em suas revisões bibliográficas os dois efeitos principais da fotodegradação nos polímeros: redução substancial da massa molar [68,70-72,75] e formação de grupos funcionais específicos [70,72,76,77], que tornam as cadeias poliméricas mais hidrofílicas. As cadeias com fragmentos menores e com diferentes grupos funcionais (ex.: carbonila e hidroperóxidos) apresentam maior possibilidade de serem assimiladas pelos microrganismos. Além disso, a fragmentação da amostra que pode ocorrer com a radiação UV aumenta a sua área superficial, o que também contribui para a ocorrência do processo de biodegradação [72]. É importante lembrar que, quando os materiais são descartados em aterros e lixões, os mesmos estarão muitas vezes expostos à radiação solar, permitindo de maneira natural que a fotodegradação exerça um papel sinérgico na biodegradação.

Diversos estudos analisaram a influência da radiação UV sobre a biodegradabilidade de polímeros convencionais [74-77], polímeros biodegradáveis [217,261], e as misturas destes [69,70,72]. A Tabela 14 apresenta um resumo de cada um destes estudos. Primeiramente são apresentados os trabalhos envolvendo os polímeros convencionais (que neste caso foram as poliolefinas), seguidos dos polímeros biodegradáveis, por fim sendo apresentadas as misturas entre estes materiais.

Alguns resultados importantes citados em vários artigos, tais como a mudança de cristalinidade, da estrutura química e da morfologia com as degradações serão comentados de modo agrupado após a tabela. Em seguida, será feita uma análise sumarizada dos trabalhos apresentados.

Tabela 14 - Resumo dos artigos que utilizaram a exposição à radiação UV antes da biodegradação

Polímeros	Composição	Espes-sura das amostras	Caract. da câmara de UV	Tempo de UV	Irradiância total <sup>a</sup>	Características da biodegradação	Tempo de biod.	Técnicas utilizadas	Principais resultados	Ref.
PP, PEBD e copolímeros etileno-propileno	PPcopo <sub>1</sub> : 7,7% molar de etileno PPcopo <sub>2</sub> : 15,1% molar de etileno	100 µm	4 lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão de 400 W cada · $\lambda^b > 290 \text{ nm}$  T = 60°C	50 e 100 h	NI <sup>c</sup>	Composto: Umidade mantida por adição periódica de água. T = 30-50°C  Cultura: pH = 6,5 – 7 Fungo: <i>Aspergillus niger</i>	Composto: até 6 meses.  Cultura: 6 semanas	Viscosimetria FTIR MEV	-A taxa de perda de massa cresceu rapidamente com o aumento do tempo de irradiação. Os filmes irradiados por 100 h alcançaram cerca de 75% de perda de massa após cinco meses e não puderam mais ser recuperados após seis meses, exceto pelo PEBD; -As amostras fotodegradadas exibiram maior capacidade de crescimento de colônia, o que foi atribuído ao fácil consumo de cadeias curtas como fonte de energia pelos fungos. Neste processo a taxa de biodegradação seguiu a ordem: PP > PPcopo <sub>1</sub> > PPcopo <sub>2</sub> > PEBD; -O PP homopolímero mostrou-se mais sensível ao ataque pelos microrganismos do que os outros polímeros, independente de ter sido ou não previamente exposto à radiação UV.	74
PP e PEBD	-----	1 mm	NI	NI	NI	Foram utilizados 3 tipos de solo	Até 70 dias	Ebuliometria FTIR	-O PP foi exposto à radiação UV até se tornar extremamente frágil, resultando numa massa molar numérica média de 2200 g/mol;	75

						pH=6,5 – 8,2 razão C/N=19-47  Água e solução de KOH foram adicionadas periodicam/e. Além do solo, foi testado um ambiente aquoso (lama de esgoto)			-O solo natural contém uma variedade de organismos capazes de suportar a bio-oxidação de fragmentos de polietileno e polipropilenos degradados; -O PEBD apresentou maior taxa de biodegradação do que o PP, em todos os sistemas testados. Segundo os autores, o PE, sendo um polímero constituído por um mero que não possui grupo lateral, é menos suscetível à oxidação química do que o PP, que possui um grupo metil em sua estrutura repetitiva. Já na oxidação biológica é bem estabelecido que hidrocarbonetos sem grupos laterais são mais rapidamente metabolizados por microrganismos.	
PEBD	-----	NI	Câmara Q-Panel com ciclos alternados de UV (70°C e $\lambda = 312 \text{ nm}$ ) e de condensação (50°C)	60 a 120 h	NI	Bactéria termofílica  T = 50°C  pH = 7,8	Até 3 meses, mas o teste padrão dura 30 dias	Viscosimetria  FTIR	-Foi verificado um efeito aditivo na combinação da foto com a biodegradação, gerando um aumento da perda de massa com o tempo de exposição na câmara; -A bactéria utilizada foi capaz de degradar os fragmentos de alta massa molar do polímero.	76
PEBD	-----	20 $\mu\text{m}$	Lâmpadas de 300 W	Até 42 dias	NI	Ambiente sem luz  T = 25°C	10 anos	FTIR  ESR	-Formação de ligações duplas é uma etapa do mecanismo de biodegradação do PE; -As alterações que ocorrem na	77

									molécula de PE são inicialmente as mesmas nos ambientes abiótico e biótico. No início da degradação os agentes principais parecem ser a luz ultravioleta e/ou agentes oxidantes; -Os grupos carbonila produzidos pela fotodegradação foram atacados pelos microrganismos.	
PHB e PCL	-----	1 mm	Lâmpada de arco de xenon de 6500 W $\lambda = 340 \text{ nm}$ Intensidade de radiação = $0,35 \text{ W/m}^2$ Ciclos alternados a $60^\circ\text{C}$ de UV e condensação	192, 425 e 600 h	756 $\text{kJ/m}^2$	3 pH foram testados: 7, 9 e 11 Composição do solo utilizado: 23% de lama, 23% de esterco, 23% de areia e 31% de água	10 meses	DSC	-As amostras não irradiadas apresentaram maior perda de massa em pH 9, enquanto que as irradiadas sofreram maior biodegradação em pH 11; -A prévia exposição à radiação UV retardou o processo biodegradativo do PHB. Possíveis razões: ocorrência de reticulação pelos radicais livres e/ou íons formados durante a irradiação, ou é possível que os fragmentos gerados tenham aumentado a organização das cadeias reduzindo a quantidade de regiões amorfas suscetíveis ao processo de biodegradação. De fato, foi observado que a temperatura de fusão do PHB aumentou levemente após a sua permanência na câmara de UV.	217
PHB e P(HB- <i>b</i> -CL)	e P(HB- <i>b</i> -CL): 20, 40 e 60%	0,1 mm	$\lambda = 254 \text{ nm}$	3, 6 e 9 h	NI	Teor de umidade de 22 a 26%	Até 28 dias	Viscosimetria	-A perda de massa do PHB e do copolímero P(HB- <i>b</i> -CL) aumentou	222

	de PHB		T = 40°C			T = 25 - 30°C pH = 7,5 - 8,5 O solo utilizado possuía partes iguais de terra, areia e esterco		GPC FTIR DSC TGA MEV Extração	após a fotodegradação, em função da cisão de cadeia e das mudanças morfológicas superficiais que ocorreram durante a exposição à radiação UV das amostras.	
PLLA amorfo e cristalino	----	100 µm	Lâmpada de arco de carbono $\lambda_{\text{máx}}=340$ nm Irradiância = 255 W/m <sup>2</sup> T = 45°C Umidade relativa = 65%	Até 60 h	55080 kJ/m <sup>2</sup>	T = 37°C pH = 8 - 8,6	10 h para o PLLA amorfo e 60 h para o PLLA cristalino	GPC DSC MEV	-A taxa de decréscimo da massa molar com a radiação UV foi mais acentuada no caso do PLLA amorfo, confirmando que as cadeias nas regiões cristalinas sofrem menos fotodegradação do que as cadeias nas regiões amorfas; -O PLLA amorfo sofreu maior biodegradação do que o cristalino; -A radiação UV causou dois fenômenos no PLLA: quebra de cadeia e formação de ligações duplas C=C nas terminações das moléculas, que se acumulam na superfície. Parece que a aceleração na degradação enzimática causada pelo decréscimo da massa molar foi balanceada ou foi maior que o efeito das duplas ligações, que perturbam a biodegradação.	261
PP/celulose	95/5, 90/10, 85/15 e 70/30	0,5 mm	Lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão	10 h em cada lado da amostra	2520 kJ/m <sup>2</sup>	A umidade foi mantida constante em 40% através da	6 meses	FTIR MEV Tração	-Ocorrência de reticulação parcial na superfície do filme durante a exposição à radiação UV,	69

			de 30 W $\lambda = 254 \text{ nm}$ $T = 25^\circ\text{C}$ Irradiância = $35 \text{ W/m}^2$			adição periódica de água			protegendo tanto o PP como a celulose do contato com o oxigênio e com os microrganismos. Como o PP é pouco sensível à foto-reticulação, é possível que tenha ocorrido ligação intermolecular entre o PP e a celulose, resultante da recombinação de radicais formados durante a exposição à radiação UV de cada um destes polímeros; -A pré-irradiação das amostras levou apenas a um leve aceleração da sua decomposição em solo.	
PEBD/celulose	5 a 30% de celulose e 2% de compatibilizante (não identificado no trabalho)	0,5 – 0,6 mm	Lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 30 W $\lambda = 254 \text{ nm}$ $T$ ambiente Irradiância = $35 \text{ W/m}^2$	20, 40, 50, 60, 80 e 100 h	12600 $\text{kJ/m}^2$	O tempo de UV utilizado foi de 20h (2520 $\text{kJ/m}^2$ ) $\text{pH} = 4,60$ Razão C/N = 21,2	Até 18 meses	GPC DSC MEV Tração	-Ocorreu foto- e bio-reticulação nas blendas; -O número de cisão de cadeia obtido após a biodegradação, para as amostras irradiadas ou não, foi menor no PE contido nas blendas do que no PE puro, indicando que a presença da celulose não contribuiu para a perda de massa do polietileno; -Os mecanismos de foto e biodegradação das blendas PE/celulose podem ser avaliados com base nos processos individuais dos polímeros em virtude da imiscibilidade entre os mesmos. Entretanto, as ligações	72

									<p>cruzadas entre os produtos da degradação são possíveis, principalmente na região interfacial;</p> <p>-O PE puro e as blendas apresentaram eficiência muito baixa de biodegradação. A provável causa disso é a formação de uma camada superficial de material reticulado que impede o acesso dos microrganismos, da água e do oxigênio ao interior da amostra. Entretanto, a partir do momento que esta camada de proteção for destruída, os agentes degradativos terão livre acesso ao interior do material e a degradação ocorrerá de forma mais rápida e eficiente;</p> <p>-Duas reações principais ocorrem durante a fotodegradação das blendas e do PE puro: cisão de cadeia e reticulação. Essas reações são competitivas e influenciam a baixa taxa de biodegradação observada;</p> <p>-A combinação da foto/biodegradação leva a uma eficiência um tanto maior da biodegradação, mas ainda não rápida o bastante para a classificação das misturas estudadas como biodegradáveis.</p>	
--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--

PEBD/amido	3, 5, 10, 15 e 25% de amido	0,15 – 0,2 mm	Exposição natural durante verão	3 meses	NI	Umidade mantida em torno de 48-68%	6 meses	FTIR DSC TGA DRX MEV Tração	-A resistência a tração e o alongamento após a biodegradação sofreram um decréscimo muito maior quando os materiais foram previamente expostos à luz solar, e este decréscimo é proporcional ao tempo de exposição; -O grau de deterioração das blendas biodegradadas aumentou com o teor de amido e com o pré-tratamento UV; -A fotodegradação das blendas resultou na quebra e na oxidação das suas cadeias, causando um importante papel na aceleração da sua biodegradação; -Os autores concluíram que o efeito sinérgico encontrado entre a foto/biodegradação coloca esta blenda como um dos materiais biodegradáveis que pode ser utilizado como embalagens plásticas e produtos que serão descartados.	70
PP-g-MAn/fibra de coco	50/50	100 µm	4 lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão de 400 W cada $\lambda \geq 290$ nm	20, 50 e 100 h	NI	Composto: Umidade mantida por adição periódica de água. T = 30-50°C  Cultura: pH = 6,5 – 7	Composto: até 6 meses.  Cultura: 6 semanas	FTIR MEV	-A fotodegradação prévia contribuiu para o aumento da perda de massa durante a compostagem e o aumento do crescimento visual dos fungos durante a colonização; -As amostras irradiadas por 100 h não puderam mais ser recuperadas	78

			T = 60°C			T = 27-30°C Umidade=85-90% Fungo: <i>Aspergillus niger</i>			após quatro meses de compostagem; -A morfologia das amostras foto/biodegradadas mostraram a presença de cavidades; -A anterior ação UV contribuiu para a degradabilidade em ambiente biótico tanto dos compósitos como do PP puro, sendo este efeito proporcional ao tempo de exposição dos materiais à radiação UV.	
--	--	--	----------	--	--	---	--	--	--	--

a: Irradiância total: calculada a partir da irradiância fornecida no artigo, considerando-se o tempo total de permanência dos materiais na câmara

b:  $\lambda$ : comprimento de onda

c: NI: Não informado no artigo

Muitos dos trabalhos apresentados na Tabela 14 reportam os mesmos comportamentos em relação às mudanças químicas observadas através do espectro FTIR com a foto e a biodegradação [74,76-78]. Em geral, foi observado que há a tendência da formação e aumento de grupos carbonila durante a fotodegradação. Esses mesmos grupos apresentaram um decréscimo em sua intensidade após a compostagem, mostrando que estas cadeias são fonte de alimentação para os microrganismos ao decorrer do processo biótico [74,76-78]. Outros dois trabalhos mostraram resultados um pouco diferentes. A análise detalhada da banda da carbonila no caso de blendas PP/celulose 70/30 indicou que os produtos formados durante a foto-oxidação foram destruídos ao longo da biodegradação, ao mesmo tempo que novos compostos oxidados foram criados [69]. Foi observado que o índice carbonila permaneceu o mesmo no PEBD exposto à radiação UV seguido ou não de biodegradação e que no caso das blendas PEBD/amido 75/25, o índice carbonila das amostras expostas à radiação UV e biodegradadas foi elevado se comparado com as amostras somente expostas à radiação UV [70]. Este resultado também sugere que alguma oxidação ocorre durante a biodegradação.

No que se refere à cristalinidade obtida após a exposição à radiação UV, são encontrados resultados bastante contraditórios. Alguns artigos relataram que a cristalinidade aumentou com a fotodegradação [70,261], enquanto outros encontraram o efeito oposto [72]. Vale lembrar que o aumento ou diminuição da cristalinidade depende da fonte de emissão da radiação UV e do tipo de polímero exposto. As informações sobre as fontes de emissão da radiação UV utilizadas nestes trabalhos encontram-se na Tabela 14. No estudo de blendas PEBD/amido 75/25 a entalpia de fusão (e conseqüentemente a cristalinidade) foi elevada com a radiação UV até certo ponto, a partir do qual sofreu um ligeiro decréscimo [70]. Os ensaios de DRX deste mesmo trabalho mostraram o aumento da cristalinidade com a fotodegradação, mas nenhuma mudança significativa foi observada no tamanho médio dos cristais. Já no estudo de blendas PEBD/celulose contendo 30% de celulose, foi observado um decréscimo da cristalinidade do PE contido na blenda e do PE puro [72]. Além disso, o alargamento observado na curva DSC após UV pode ter sido causado pela alteração do tamanho e da distribuição dos cristais.

Já para a biodegradação, os estudos são convergentes no relato de que o teor de cristalinidade aumenta durante a degradação [70,72,261]. Todos os autores atribuíram tal resultado às reações bióticas que consomem preferencialmente as regiões amorfas dos polímeros, portanto aumentando a contribuição das regiões cristalinas na determinação da cristalinidade total do material. Foi observado que o tamanho médio dos cristais das blendas

PEBD/amido biodegradadas foi reduzido com o aumento do tempo de exposição prévia à radiação UV, indicando maior taxa do processo biodegradativo [70].

Em relação às mudanças da temperatura de fusão ( $T_m$ ) com a radiação UV, não foram encontradas variações significativas para o PLLA e para as blendas PEBD/amido e PEBD/celulose [70,72,261], com exceção de um decréscimo na  $T_m$  observado para o PE puro fotodegradado [72]. Mesmo quando a  $T_m$  não se altera, um pequeno ombro no pico principal da curva DSC pode aparecer com o aumento do tempo de exposição à radiação ultravioleta [70]. Apesar de nem todos os artigos terem observado isso, a queda da temperatura de fusão com a radiação UV é um evento bastante conhecido. No caso da biodegradação, resultados semelhantes foram publicados em relação à temperatura de fusão. A maioria dos trabalhos não encontrou diferença significativa na  $T_m$  antes e após a biodegradação precedida ou não de fotodegradação [72,261]. Mesmo assim, pequenos ombros podem aparecer em temperaturas menores no pico principal de fusão da curva DSC [261]. Apenas um estudo relatou uma alteração mais significativa, que foi a divisão do pico inicial de fusão em dois picos de temperatura maior e menor do que a temperatura de fusão original da blenda PEBD/amido, sendo que com o aumento da taxa de biodegradação (gerado pelo maior tempo de exposição prévia a radiação UV) o pico de menor  $T_m$  aumentou em detrimento do pico de maior  $T_m$  [70].

No que se refere à morfologia da superfície dos materiais foto e biodegradados, foi observada a presença de diversas lacunas e cavidades [69,70,78]. As lacunas geradas através da fotodegradação podem facilitar o acesso do oxigênio e das enzimas às camadas poliméricas mais profundas, potencializando a degradação microbiana [69,72]. Após a biodegradação precedida ou não de exposição à radiação UV as lacunas representam o consumo das cadeias pelos microrganismos. Algumas dessas morfologias são apresentadas nas Figura 33 e 34.

A Figura 33 evidenciou que as amostras biodegradadas previamente submetidas à fotodegradação UV exibiram um maior dano superficial, contendo maior rugosidade e heterogeneidade [69]. Entretanto, segundo os autores, não é fácil fazer uma conclusão quantitativa a respeito do efeito da radiação UV na biodegradação a partir dessas imagens.

As morfologias da Figura 34 indicam que o grau de deterioração das blendas PEBD/amido biodegradadas aumentou com o teor de amido e com o pré-tratamento UV [70]. De acordo com os autores, os microrganismos presentes no solo criaram poros nas amostras através do consumo do amido e das regiões amorfas do PEBD oxidadas pela radiação UV. O consumo destas moléculas teria aumentado a área de contato das demais partes do PEBD com o oxigênio e com os microrganismos, tornando-o mais suscetível ao processo de biodegradação.

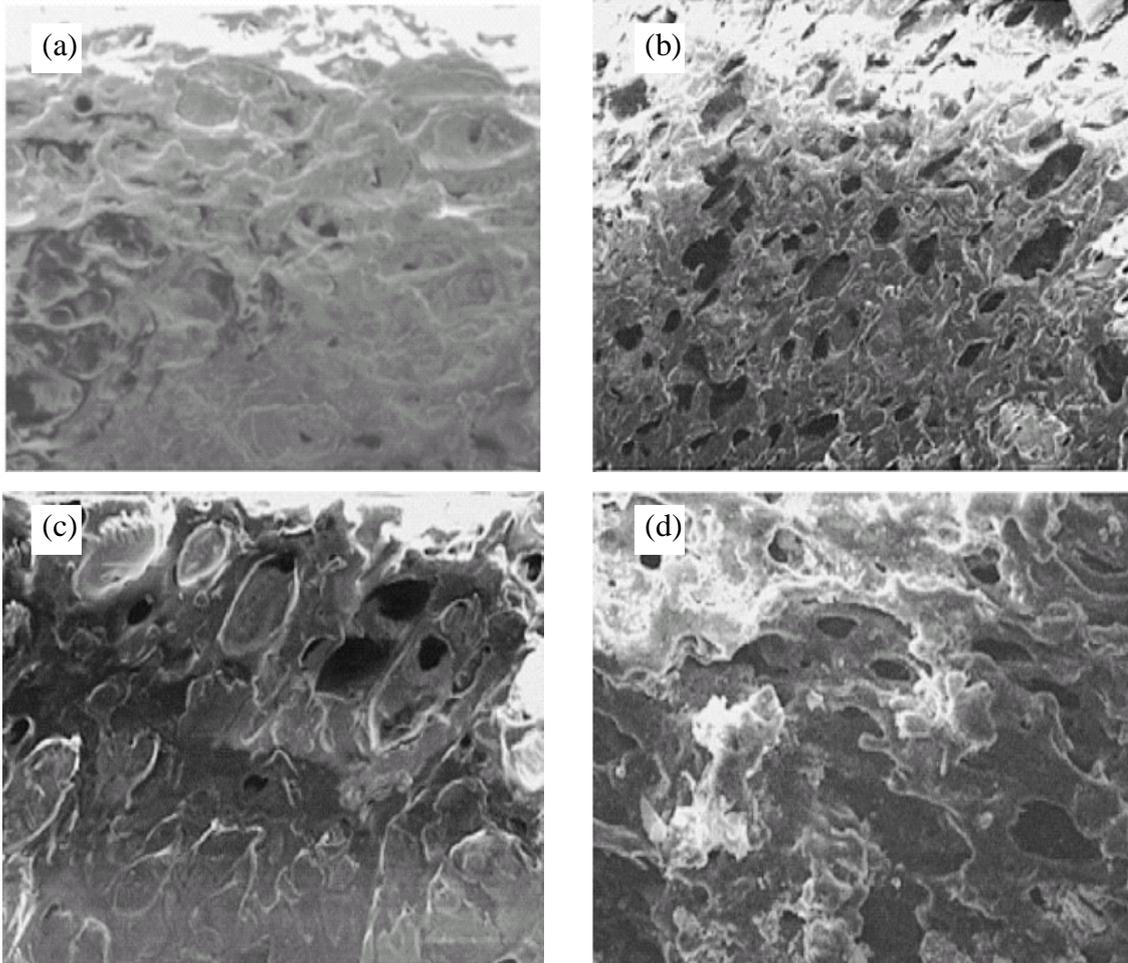


Figura 33 - Morfologias da superfície de blends PP/celulose 70/30: (a) sem nenhuma degradação; (b) após exposição a radiação UV por 20 h; (c) após biodegradação por seis meses; (d) após fotodegradação por 20 h e biodegradação por seis meses [69]

As morfologias dos filmes de PLLA amorfo foto e biodegradados e apenas biodegradados mostraram numerosos poros na superfície, revelando que alguns pontos específicos dos materiais são suscetíveis à degradação enzimática, mesmo em amostras completamente amorfas (Figura 35a-b) [261]. Nas amostras de PLLA cristalino foto e biodegradadas além de uma estrutura esferulítica, foi observada uma estrutura fibrosa (Figura 35d). Esta estrutura fibrosa foi relacionada com as cadeias contendo as ligações C=C geradas através da fotodegradação, que se agruparam na superfície do filme e dificultaram a biodegradação subsequente destas amostras.

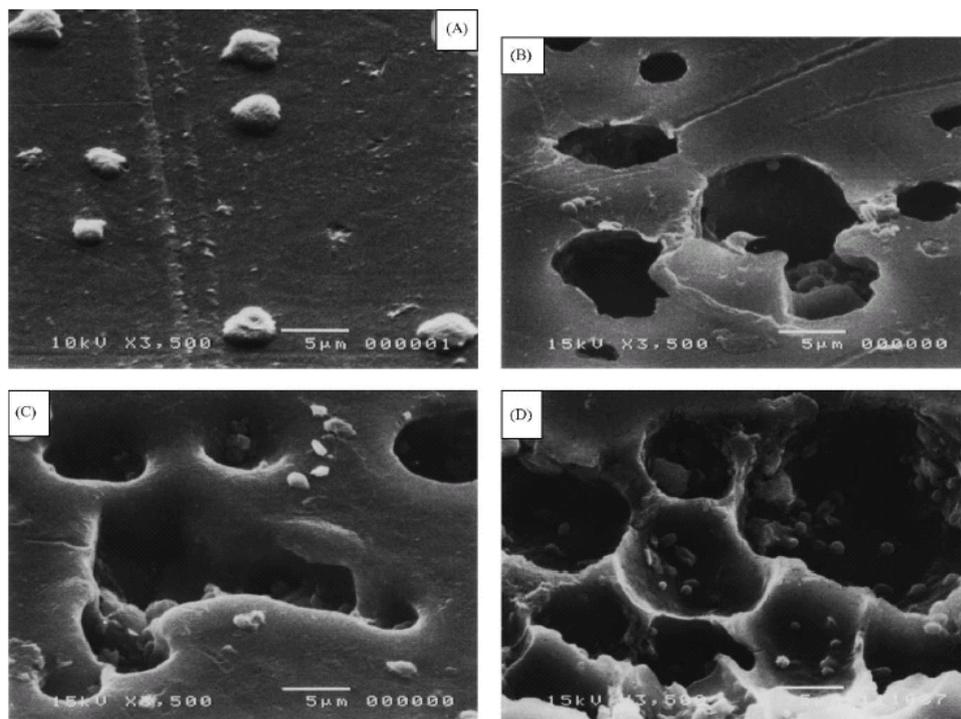


Figura 34 - Morfologias da superfície de blendas PEBD/amido: (A) 75/25 sem nenhuma degradação; (B) 85/15 após biodegradação por seis meses; (C) 75/25 após biodegradação por seis meses; (D) 75/25 após expostos à radiação UV por 60 dias e biodegradação por seis meses [70]

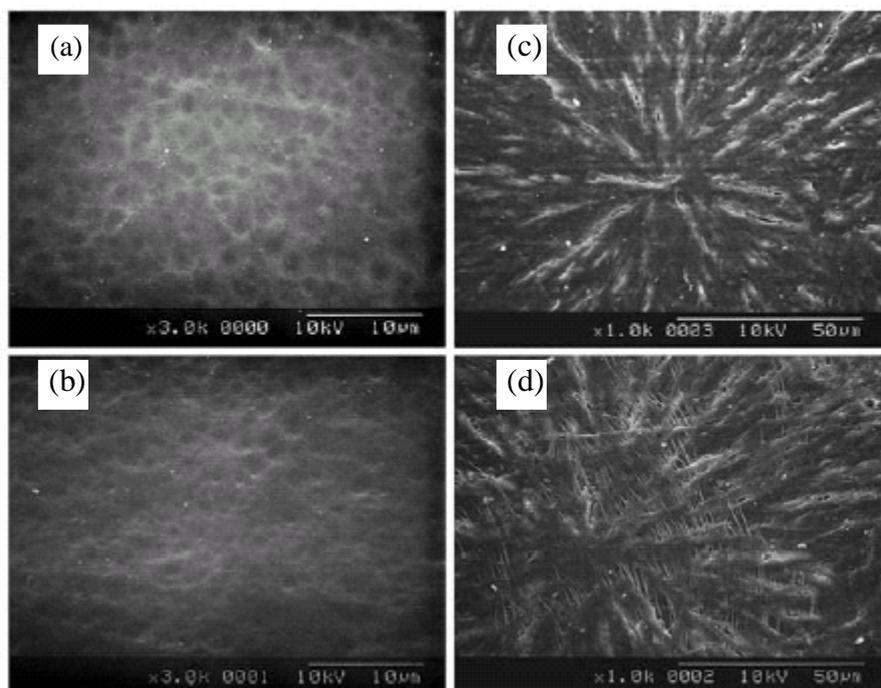


Figura 35 - Morfologias das amostras degradadas: (a) PLLA amorfo após biodegradação; (b) PLLA amorfo após foto e biodegradação; (c) PLLA cristalino após biodegradação; (d) PLLA cristalino após foto e biodegradação [261]

A análise dos trabalhos relatados leva a conclusão de que a fotodegradação pode ajudar de maneira significativa o processo de biodegradação dos polímeros, particularmente no caso das poliolefinas [70,74-78]. Quando esta influência não foi observada, o principal motivo é a ocorrência de reticulação durante a exposição à radiação UV [69,72]. Esta reticulação pode ocorrer devido ao mecanismo de fotodegradação do polímero puro, como ocorreu no caso do PEBD quando este foi misturado com a celulose [72], ou devido à recombinação de radicais gerados durante a fotodegradação dos polímeros constituintes de uma blenda, como ocorreu no caso da mistura PP/celulose [69]. Se o material reticulado permanecer na superfície, a biodegradação será retardada substancialmente, mas a partir do momento que esta camada superficial for quebrada, os agentes responsáveis pela biodegradação terão acesso ao interior da amostra, dando início ao processo de bioassimilação. Desta maneira, o PP é um ótimo candidato para o estudo da aceleração da biodegradação causada pela fotodegradação. Isto porque é bem estabelecido que este polímero puro não tende a sofrer reticulação durante a exposição à radiação UV, diferentemente, por exemplo, do PEBD [216].

A biodegradação de polímeros inerentemente biodegradáveis não parece ser auxiliada pela fotodegradação prévia [217,261], entretanto ainda é difícil estabelecer conclusões definitivas em virtude da falta de estudo sobre o assunto. Mas é possível adiantar que, da mesma maneira que em outros sistemas, o acúmulo de material reticulado ou não degradado na superfície das amostras pode retardar o processo biodegradativo destes polímeros. O aumento da cristalinidade com a fotodegradação, encontrado em alguns trabalhos, também pode contribuir para a redução da capacidade biodegradativa dos materiais poliméricos. Todavia, resultados opostos foram encontrados quanto ao aumento/diminuição da cristalinidade após a exposição à radiação UV, e este efeito deve ser investigado individualmente para cada sistema estudado.

## 4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram o PHB, o PPcopo, o P(E-co-MA-co-GMA) e o Polipropileno homopolímero (PPhomo). O PHB, o PPcopo e o P(E-co-MA-co-GMA) tratam-se dos mesmos materiais utilizados nos estudos anteriores, cujas propriedades já foram apresentadas na Tabela 6. As principais propriedades do PPhomo encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Principais propriedades do PPhomo

Polímero	Código	Fornecedor	Índice de fluidez <sup>a</sup> (g/10 min)	Densidade <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)
PPhomo	HP500N	Quattor	12	0,905	165

a: Medido a 2,16 kg e 230°C. Valor fornecido pelo fabricante.

b: Medida a 23°C. Valor fornecido pelo fabricante.

c: Temperatura de fusão, medida por DSC neste trabalho.

### 4.3.2 Métodos

#### *a) Processamento das blendas e dos polímeros puros*

Os materiais puros e as blendas foram processados no mesmo equipamento e sob as mesmas condições apresentadas no Capítulo 2. Neste estudo, novamente o PHB foi previamente transformado de pó para *pellets* antes da sua incorporação nas misturas. As blendas PPhomo/PHB e PPcopo/PHB foram obtidas nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 em peso. A blenda compatibilizada testada neste estudo foi a PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 em peso, preparada de acordo com a Mistura tipo 2 também apresentada no Capítulo 2. A Mistura 2 se refere àquela em que ocorre uma pré-mistura do PPcopo e do P(E-co-MA-co-GMA), seguida de uma segunda etapa de adição desta pré-mistura ao PHB. As demais blendas sem compatibilizante em todas as suas composições foram obtidas com o PPhomo e com o PPcopo previamente processados uma vez, com o intuito de se padronizar a história termo-mecânica dos materiais. Desta mesma maneira, os polímeros puros foram processados sob as mesmas condições e o mesmo número de vezes do que nas blendas.

### ***b) Injeção das blendas e dos polímeros puros***

A confecção dos corpos-de-prova para a exposição à radiação UV foi feita através da injetora Demag Ergotech. As condições de injeção utilizadas foram as mesmas apresentadas no Capítulo 2. Entretanto, no caso deste estudo, foram injetados corpos-de-prova de aproximadamente 0,8 mm de espessura e comprimento de 7 cm. Optou-se por utilizar amostras mais finas neste estudo com o intuito de otimizar a biodegradação das mesmas, já que a velocidade deste processo está fortemente relacionada com a espessura dos corpos-de-prova, conforme foi melhor discutido na seção 3.4.5 deste documento.

### ***c) Fotodegradação***

Os materiais foram expostos na mesma câmara de envelhecimento acelerado e sob as mesmas condições apresentadas no Capítulo 3. Todavia, neste estudo, as amostras foram expostas na câmara de UV por 2 e 4 semanas. Os tempos de exposição empregados foram menores que no estudo da fotodegradação do PHB porque as amostras mais finas de PP utilizadas neste estudo encontravam-se muito frágeis e quebradiças após as 4 semanas de UV, o que já tornava difícil o seu manuseio.

### ***d) Biodegradação***

#### **Ensaio de perda de massa**

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos da mesma maneira que o exposto no Capítulo 3, para as amostras expostas ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas. Neste estudo, utilizaram-se corpos-de-prova com as dimensões de 13 x 10 x 0,8 mm. Cerca de seis medidas foram realizadas para cada tipo de amostra. A perda de massa foi calculada da mesma maneira que anteriormente.

## Ensaio de respirometria de Bartha

Os ensaios de respirometria de Bartha foram utilizados para a medição da quantidade de  $\text{CO}_2$  produzido durante o curso do ensaio de biodegradação. Este parâmetro é um dos mais precisos em se determinar a conversão real de um substrato polimérico em produtos finais (mineralização).

Estes ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ABNT NBR 14283 [273] para as amostras expostas ou não à radiação UV por 4 semanas. O respirômetro consiste de uma aparelhagem como ilustra a Figura 36. No frasco erlenmeyer foram dispostos 50 g de solo, a amostra (aproximadamente 0,4 g) e a água. As dimensões das amostras utilizadas foram de 13 x 40 x 0,8 mm. O solo utilizado foi o mesmo do ensaio de perda de massa e o teor de água adicionado foi equivalente a 60% da capacidade de campo do solo, conforme orienta a referida norma. Para a determinação da capacidade de campo do solo primeiramente colocou-se o solo num funil contendo o orifício da sua base fechado com o uso de um pedaço de papel de filtro. O conjunto foi encharcado com água destilada por três vezes e esperou-se 24 horas para que a água adicionada fosse drenada. A capacidade de campo do solo foi determinada em triplicata (média de 0,70 g água/g solo) através da relação entre as massas antes e após a adição da água. No cálculo do teor de água a ser adicionado descontou-se a umidade inicial do solo utilizado.

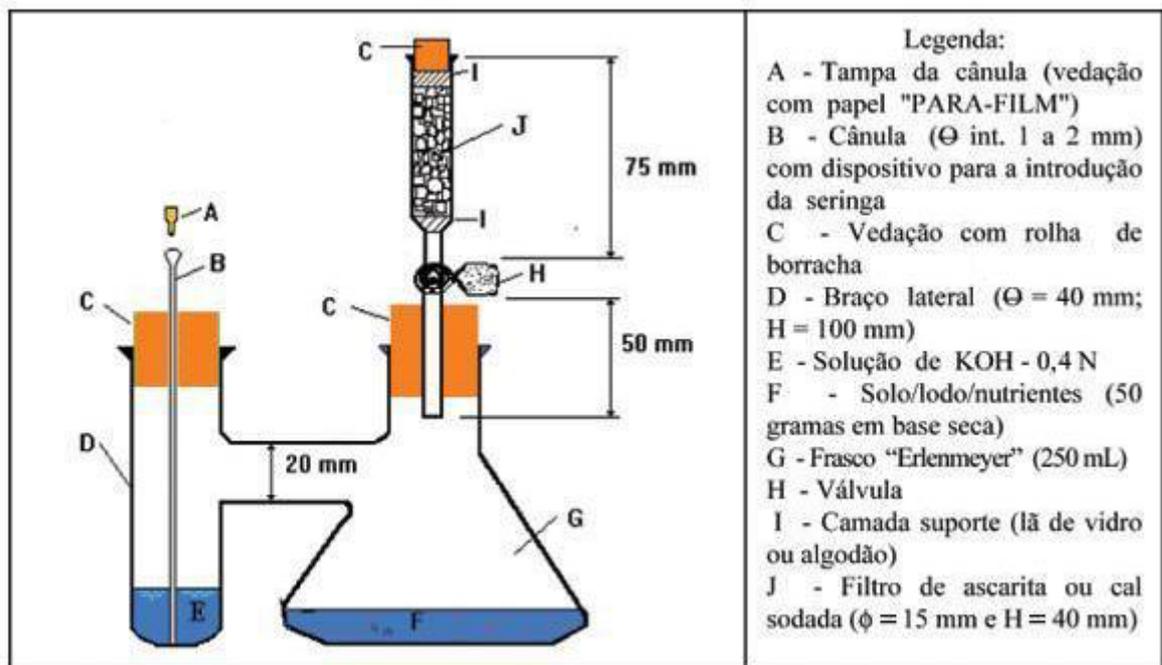
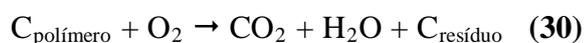


Figura 36 - Ilustração do Respirômetro de Bartha (Fonte: ABNT)

A parte superior da cânula foi vedada com papel “para-film” e com uma tampa de borracha, semelhante às utilizadas em conta-gotas. No braço lateral do respirômetro foi adicionado 10 mL de uma solução de KOH 0,4 N. A solução de KOH foi retirada semanalmente do respirômetro através da cânula com o auxílio de uma seringa acoplada a uma sonda médica, sendo o braço lateral lavado três vezes com 10 mL de água isenta de CO<sub>2</sub>. Este conteúdo era adicionado a um erlenmeyer contendo 2 mL de solução de BaCl<sub>2</sub> 1 N e duas gotas de fenolftaleína, e titulado imediatamente com uma solução de HCl 0,1 N, até que a cor do titulado virasse de rosa para incolor. A seguir, o conjunto foi aerado com oxigênio durante 5 minutos pela parte superior do respirômetro (parte J na Figura 36) através de uma tubulação conectada a um cilindro de gás contendo oxigênio praticamente puro (99,5%). O ar passava por uma coluna de cal sodada sobre uma camada fina de algodão antes de adentrar o frasco erlenmeyer do respirômetro. A cal sodada é utilizada com o objetivo de absorver qualquer CO<sub>2</sub> que pudesse estar presente no ar injetado. Imediatamente após a aeração 10 mL de solução de KOH 0,4 N foram repostos no braço lateral, o sistema foi vedado e retornado para incubação por mais uma semana. A incubação foi realizada isolada da luz no interior de uma estufa climatizada a 30°C. Os sistemas foram montados em triplicata para cada tipo de amostra e também foi testado um conjunto de três respirômetros controle contendo apenas o solo e a água, omitindo a presença de amostra. A cada análise, uma amostra em branco contendo 10 mL de solução de KOH 0,4 N não ensaiada, duas gotas de fenolftaleína, 2 mL de solução de BaCl<sub>2</sub> 1 N e 30 mL de água isenta de CO<sub>2</sub> foi titulada. Ocorrem as seguintes reações ao longo do processo:

- 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<sub>2</sub> produzida em cada respirômetro foi calculada através da eq.(34):

$$mgCO_2 = (A - B) \times 2,2 \times f_{HCl} \quad (34)$$

Onde: *A* é o volume de HCl 0,1 N em mL gasto para titular a amostra em branco; *B* é o volume de HCl 0,1 N em mL gasto para titular a solução de KOH contida no respirômetro; 2,2 é a constante que relaciona o volume de HCl gasto em mL com miligramas de CO<sub>2</sub> produzido e *f<sub>HCl</sub>* é o fator do HCl 0,1 N determinado no dia da titulação.

As quantidades de CO<sub>2</sub> acumulado foram obtidas somando-se os valores obtidos a cada semana. A quantidade de gás carbônico produzido devido a biodegradação foi calculada subtraindo-se a quantidade de CO<sub>2</sub> produzida no respirômetro contendo a amostra da quantidade de CO<sub>2</sub> produzido no respirômetro controle. O respirômetro controle também produz CO<sub>2</sub> em função da matéria orgânica presente no solo. No caso das amostras que apresentaram pouca biodegradação, o teor de CO<sub>2</sub> produzido pelas mesmas situou-se abaixo do da amostra controle. Este comportamento já foi reportado por Campos [274], e foi atribuído ao fato da presença da amostra inibir a atividade microbiana do solo. Nesses casos, o teor de CO<sub>2</sub> produzido devido a biodegradação tornaria-se negativo, entretanto, neste trabalho estes valores foram considerados como sendo nulos.

A concentração da solução de KOH utilizada (0,4 N) foi o dobro do recomendado pela norma em razão da solução de KOH 0,2 N preparada inicialmente ter sido totalmente consumida no intervalo de 1 semana entre as análises, não sendo possível assim realizar a titulação da solução remanescente.

A Figura 37 mostra as bandejas do ensaio de perda de massa e os respirômetros de Bartha no interior da estufa climatizada.



Figura 37 - Bandejas do ensaio de perda de massa e respirômetros de Bartha no interior da estufa

#### *e) Calorimetria exploratória diferencial - DSC*

As curvas de DSC foram coletadas para os polímeros puros e para as misturas PPcopo/PHB expostas ou não à foto e/ou biodegradação (ensaio de respirometria) no mesmo equipamento e sob as mesmas condições apresentadas no Capítulo 2. Novamente avaliou-se apenas a curva referente ao primeiro aquecimento, de modo a manter a história gerada pelas diferentes degradações. A cristalinidade pôde ser avaliada individualmente para cada polímero, visto que a curva das blendas apresentou dois picos endotérmicos, em função da pequena diferença entre a temperatura de fusão do PPcopo e do PHB. Entretanto, como mostra a Figura 38 para uma blenda PPcopo/PHB 60/40, o segundo pico (referente ao PHB) iniciou-se antes do primeiro pico (referente ao PPcopo) ter sido completado. A separação dos picos foi realizada com o auxílio da ferramenta de ajuste de picos múltiplos por uma aproximação Gaussiana contida no Microsoft Origin<sup>®</sup>. Primeiramente ajustou-se a linha base da curva e em seguida foram selecionados os picos que desejava separar-se. O *software* realiza a deconvolução dos picos, fornecendo a área individual de cada um deles, que foi

convertida para valores de entalpia (J/g). O cálculo da área dos picos dos polímeros puros também foi realizada através do Origin<sup>®</sup>. A cristalinidade foi estimada através da eq.(35):

$$w_{c,h} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%} \times f} \quad (35)$$

Onde:  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão medida para cada pico e  $\Delta H_{m,100\%}$  é a entalpia de fusão do material 100% cristalino. O valor de  $\Delta H_{m,100\%}$  é de 146 J/g para o PHB [224] e, no caso do PPcopo, utilizou-se o mesmo valor do polipropileno homopolímero [275,276], que é de 209 J/g. Para o cálculo da cristalinidade individual dos polímeros contidos nas blendas, foi considerada a variável  $f$ , que é a fração em peso do polímero em questão presente na mistura.

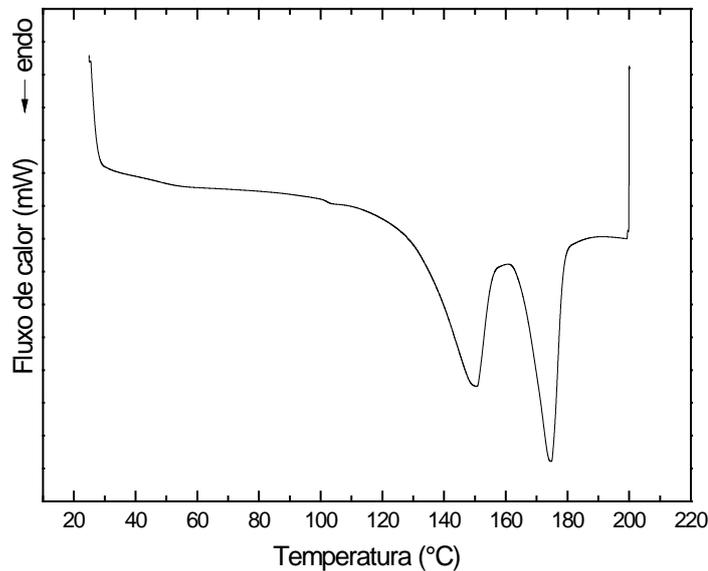


Figura 38 - Curva DSC da blenda PPcopo/PHB 60/40 (sem nenhuma degradação)

As amostras utilizadas nos ensaios de DSC foram retiradas de uma seção superficial (aproximadamente 0,10 mm) dos corpos-de-prova. Isto teve por objetivo analisar a fração das amostras onde a degradação estava concentrada, de modo a obter-se uma maior sensibilidade do seu efeito sobre os materiais.

#### *f) Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV*

As análises de MEV foram realizadas no mesmo equipamento e sob as mesmas condições apresentadas no Capítulo 2. Neste estudo dois tipos de amostras foram analisadas: a superfície

e a seção transversal das amostras antes e após a exposição à fotodegradação e/ou à biodegradação (ensaio de respirometria). No primeiro caso, foi avaliada a superfície das amostras diretamente expostas à radiação UV. No caso da análise da seção transversal, foi realizada uma fratura criogênica da ponta das amostras antes destas serem expostas à biodegradação. Em ambos os casos as amostras foram previamente recobertas com ouro antes das análises.

#### ***g) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR***

Esta análise foi realizada no mesmo equipamento reportado no Capítulo 2. Neste caso foram analisados filmes do PPcopo antes e após a fotodegradação e a biodegradação (ensaio de respirometria). Os filmes foram obtidos através de prensagem de seções das amostras contendo toda a sua espessura. O espectro foi coletado no modo transmissão e consistiu de um acúmulo de 128 varreduras com resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$ .

#### ***h) Cromatografia de permeação em gel - GPC***

As amostras de PHB foram ensaiadas num equipamento da Waters com 3 colunas Phenomenex Phenogel  $5\mu$  lineares (7,8x300mm) e uma pré-coluna ligadas em série a  $30^\circ\text{C}$ . Foi utilizado um detector de índice de refração Waters 2414 a  $40^\circ\text{C}$ . As soluções de PHB foram preparadas através de dissolução de 0,2% de amostra em clorofórmio grau HPLC num banho-maria a aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ . Estas soluções foram filtradas em filtros de porosidade  $0,45 \mu\text{m}$  e injetadas no equipamento contendo como eluente o clorofórmio grau HPLC num fluxo de  $1 \text{ mL}/\text{min}$ . O volume de injeção utilizado foi de  $200 \mu\text{L}$  para as amostras e  $150 \mu\text{L}$  para o padrão. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno monodispersos.

Análises de GPC a alta temperatura foram realizadas para o PPcopo com o auxílio de um cromatógrafo Polymer modelo PL 220 dotado de um detector de índice de refração e um detector viscosimétrico. Foram utilizadas 4 colunas Toso-Hass ( $\text{HT}^3$ ,  $\text{HT}^4$ ,  $\text{HT}^5$ ,  $\text{HT}^6$ ), uma pré-coluna ( $500 \text{ \AA}$ ) e uma temperatura de operação de  $150^\circ\text{C}$ . O solvente utilizado foi o 1,2,4-triclorobenzeno grau HPLC ( $1 \text{ mL}/\text{min}$ ) aditivado com  $0,1 \text{ g/L}$  do termoestabilizante 2,6-di(ter-butil)-4-metilfenol (BHT). A concentração de amostra utilizada foi de  $1 \text{ mg/mL}$  e o

volume de injeção foi de 100 µl. O equipamento foi calibrado com uma série de padrões de poliestireno monodispersos. A checagem da curva de calibração foi realizada através de um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475 com propriedades conhecidas, cujos valores encontrados de massa molar e de distribuição de peso molecular foram muito semelhantes aos esperados.

O número médio de cisão de cadeia por macromolécula foi determinado da mesma maneira que no Capítulo 3 (eq.(23)).

O PPcopo e o PHB testados nestas análises de GPC foram retirados de uma seção superficial (aproximadamente 0,10 mm) das amostras expostas ou não à foto e/ou à biodegradação (ensaio de respirometria). Foram testadas também amostras de PPcopo e de PHB separadas de uma blenda PPcopo/PHB 80/20 fotodegradada ou não. Para a separação, em ambos os casos partiu-se de uma amostra nova contendo toda a sua espessura (0,8 mm). O PPcopo foi separado através de sucessivas lavagens da blenda em tolueno (a temperatura de aproximadamente 110°C), seguidas de filtração e precipitação do PP através da adição de acetona à solução. O tolueno foi escolhido pois testes prévios mostraram que este solvente é capaz de dissolver o PP, mas incapaz de dissolver o PHB. Já a separação do PHB foi feita através de lavagem da blenda em clorofórmio (a temperatura de aproximadamente 55°C), seguida de filtração e precipitação do PHB em solução através da adição de metanol ao sistema.

#### *i) Espectroscopia no Ultravioleta/Visível - UV/VIS*

A espectroscopia no ultra-violeta/visível (UV/VIS) no modo transmitância foi realizada no mesmo equipamento citado no Capítulo 3. Foram utilizadas amostras contendo cerca de 0,80 mm de espessura.

## 4.4 RESULTADOS

### 4.4.1 Ensaio de perda de massa

Nesta seção serão apresentados os resultados da perda de massa por até 306 dias do PPhomo, do PPcopo, do PHB e das suas misturas. Primeiramente serão mostrados os dados das amostras não fotodegradadas, seguidos das amostras expostas à radiação UV.

#### 4.4.1.1 Amostras sem prévia fotodegradação

Os valores de perda de massa dos materiais baseados no PPhomo e no PPcopo não expostos à radiação UV são apresentados na Figura 39 e na Figura 40, respectivamente.

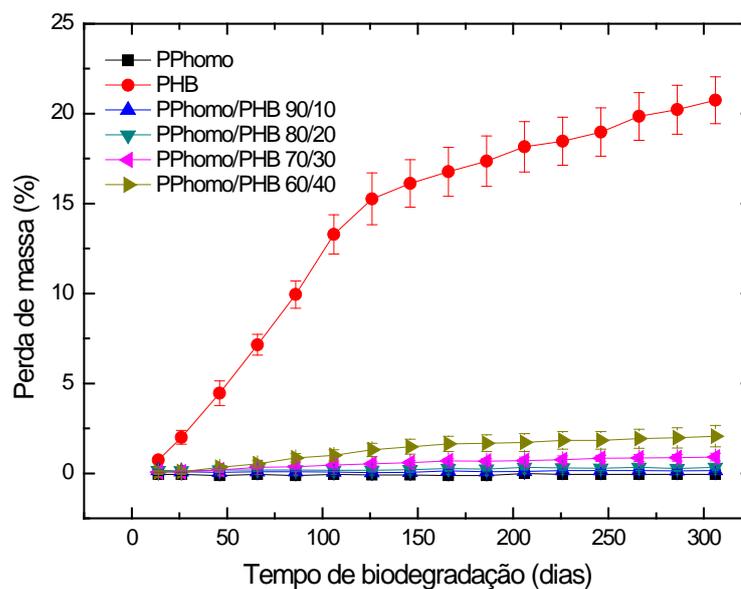


Figura 39 - Perda de massa do PPhomo, PHB e blends PPhomo/PHB não expostos à radiação UV

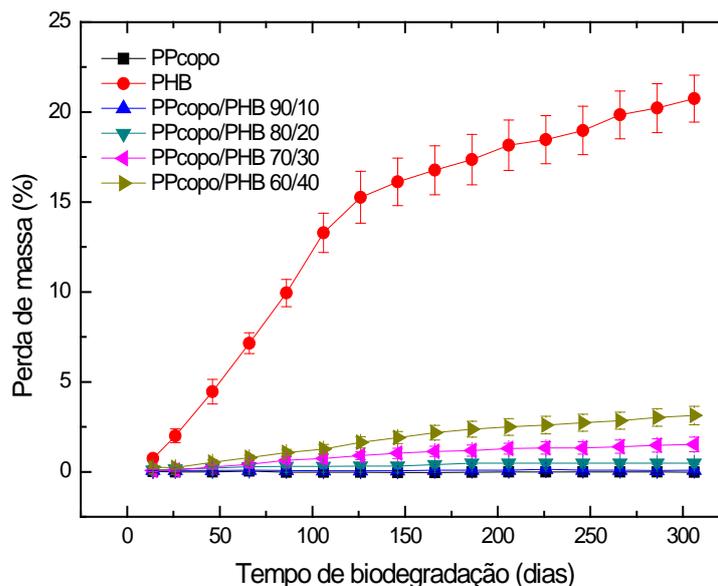


Figura 40 - Perda de massa do PPcopo, PHB e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV

A Figura 39 e a Figura 40 revelaram que o PHB apresentou altos valores de perda de massa, enquanto que os polipropilenos não apresentaram nenhuma biodegradação. A perda de massa do PHB situou-se em valores bem superiores aos apresentados no Capítulo 3 (Figura 31), o que se deve à diferença de espessura das amostras utilizadas nos dois estudos, conforme foi mencionado anteriormente. As blendas PPhomo/PHB e PPcopo/PHB 90/10 e 80/20 praticamente não apresentaram perda de massa, enquanto as misturas 70/30 e 60/40 apresentaram um pequeno nível de biodegradação a partir de 86 dias de ensaio. Maiores valores de perda de massa com o aumento do teor de PHB nas blendas PP/PHB 90/10, 70/30 e 50/50 já foram observados na literatura [38].

A Tabela 16 mostra nas duas primeiras colunas os valores de perda de massa obtidos após 306 dias de ensaio e o que seria obtido teoricamente caso todo o PHB contido nas blendas se degradasse. O cálculo da perda de massa teórica foi realizado considerando-se o valor de perda de massa do PHB puro neste período e o teor de PHB contido nas misturas. As perdas de massa obtidas encontram-se em valores bem inferiores às perdas de massa teóricas, o que significa que a biodegradação da fase PHB foi suprimida dentro das blendas. A última coluna da Tabela 16 mostra em percentual a perda de massa obtida em função da perda de massa teórica.

Tabela 16 - Perda de massa obtida e teórica após 306 dias de biodegradação das blendas PPhomo/PHB e PPcopo/PHB não expostas à radiação UV

<b>Blenda</b>	<b>Perda de massa obtida (%)</b>	<b>Perda de massa teórica (%)</b>	<b>Relação entre as perdas de massa obtida e teórica (%)</b>
PPhomo/PHB 90/10	0,15	2,07	7,3
PPhomo/PHB 80/20	0,34	4,15	8,2
PPhomo/PHB 70/30	0,91	6,22	14,5
PPhomo/PHB 60/40	2,07	8,30	24,9
PPcopo/PHB 90/10	0,10	2,07	4,7
PPcopo/PHB 80/20	0,48	4,15	11,5
PPcopo/PHB 70/30	1,53	6,22	24,5
PPcopo/PHB 60/40	3,13	8,30	37,8

A razão da biodegradação do PHB ter sido suprimida nas blendas pode estar relacionada com uma série de fatores, dentre eles a cristalinidade adquirida pela fase PHB após as misturas terem sido preparadas. A cristalinidade do PHB puro e da fase PHB nas blendas PPcopo/PHB é mostrada na Tabela 17. No caso das blendas PPhomo/PHB, não foi possível calcular separadamente a cristalinidade das fases devido as suas temperaturas de fusão serem muito próximas, gerando um só pico na análise de DSC. Pode ser visto nesta tabela que a cristalinidade do PHB diminui quando este é incorporado nas misturas, conforme já foi apontado em outros trabalhos apresentados anteriormente [31,32,41,48]. A redução da cristalinidade do PHB deveria gerar um aumento na sua biodegradabilidade, pois conforme já foi citado no Capítulo 3, é conhecido que a biodegradação e a cristalinidade do PHB são eventos inversamente proporcionais [253,255,277]. Sendo assim, a cristalinidade da fase PHB dentro das blendas não foi o fator que influenciou a baixa taxa de biodegradação observada.

Tabela 17 - Cristalinidade do PHB puro e da fase PHB nas blendas PPcopo/PHB antes de qualquer degradação

<b>Material</b>	<b>Cristalinidade do PHB (%)</b>
PHB	63,3
PPcopo/PHB 90/10	26,2
PPcopo/PHB 80/20	17,2
PPcopo/PHB 70/30	38,4
PPcopo/PHB 60/40	40,1

Outro fator que poderia ter influenciado os resultados obtidos é a morfologia das blendas. Primeiramente, tem-se o fato do PHB ser a fase dispersa nas misturas. Isto significa que os microrganismos não encontram uma fase contínua de material biodegradável, mas sim partículas separadas umas das outras, o que deve contribuir significativamente para atrasar o processo de biodegradação do PHB. Os valores da última coluna da Tabela 16 mostram que a perda de massa obtida consegue se aproximar mais da teórica a medida que se aumenta o teor de PHB contido na blenda. Este resultado também poderia ser explicado em função da morfologia da blenda, uma vez que ocorre a coalescência das partículas de PHB conforme se aumenta o teor deste material nas misturas, como mostra a Figura 41 para as blendas PPhomo/PHB e a Figura 42 para as blendas PPcopo/PHB. A coalescência das partículas de PHB também foi observada para as blendas PEBD/PHB [31]. A presença de maiores domínios de PHB poderia ter facilitado o seu consumo pelas bactérias, independentemente do teor de PHB presente na mistura.

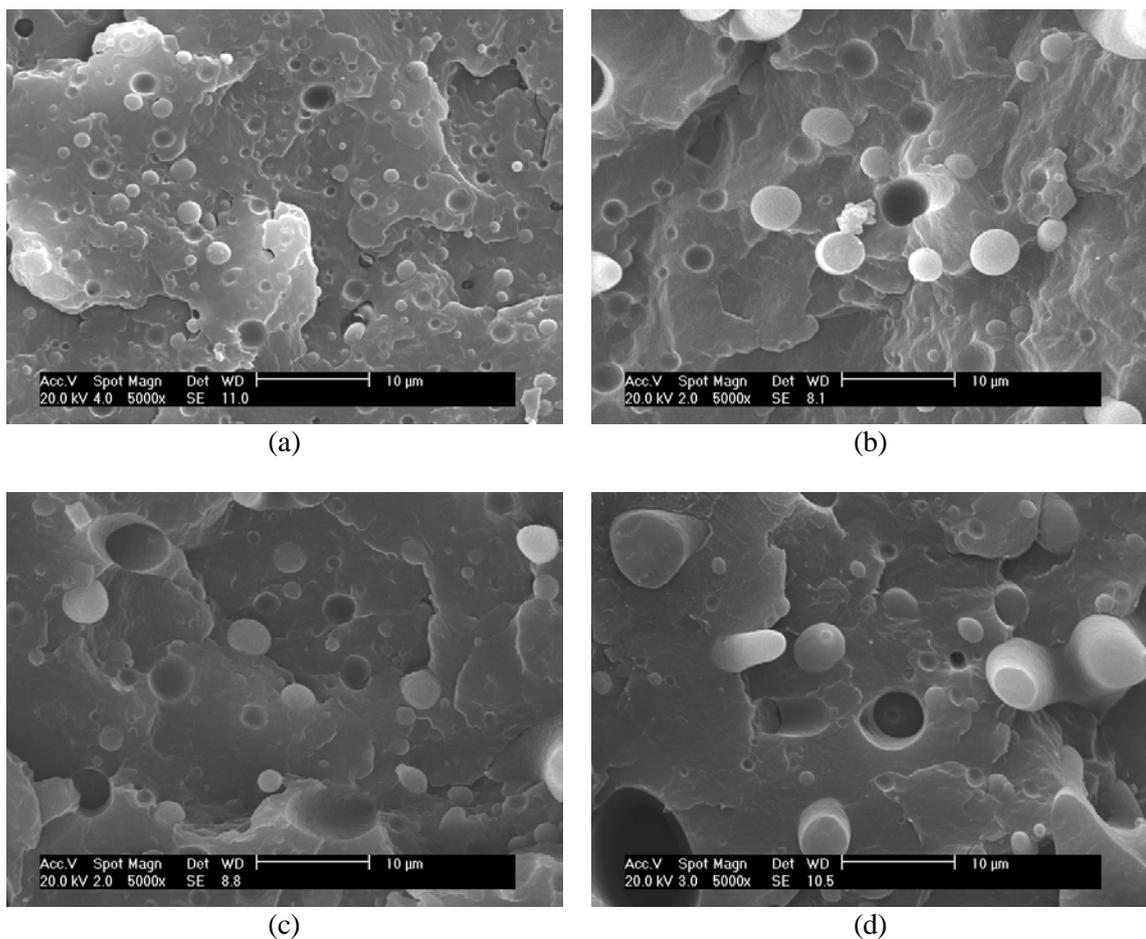


Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV das blendas PPhomo/PHB: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40. Aumento de 5000X

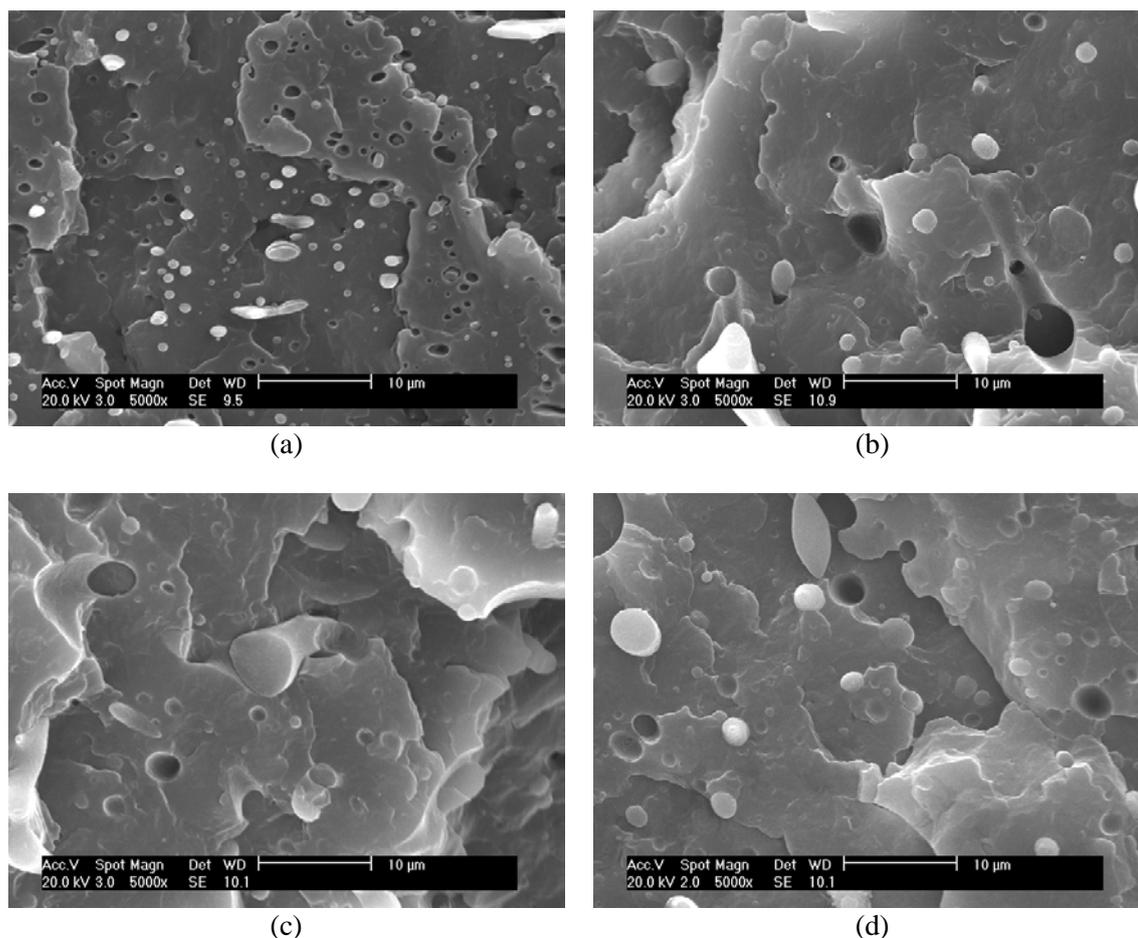


Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV das blendas PPcupo/PHB: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40. Aumento de 5000X

Comportamentos semelhantes já foram reportados na literatura. Um estudo sobre blendas PEBDL/amido e PEBDL-*g*-MAN revelou uma rápida degradação para as misturas contendo maiores teores de amido (50 e 60%), enquanto que nas blendas com baixo teor do componente biodegradável (abaixo de 30%) menos de 10% do amido contido nas misturas foi consumido [278]. Analogamente ao presente trabalho, os autores também observaram que a porcentagem de amido degradado aumentou com o maior teor deste componente nas misturas. Outro estudo sobre blendas de polietileno com amido revelou que a remoção do amido procedeu-se de maneira rápida e quase completa para as blendas contendo altos teores do componente biodegradável (52 e 67%) [279]. Já no caso da mistura contendo 29% de amido, a remoção deste material foi lenta, ocorrendo basicamente na superfície das amostras.

Os resultados destes dois últimos trabalhos encontram-se em boa concordância com a análise de percolação realizada por Peanaski e colaboradores em blendas PE/amido [280]. Através de simulação computacional estes autores apontaram que a invasão microbial ocorreu a partir das superfícies superior e inferior dos filmes poliméricos. O amido não pôde ser

removido eficientemente das blendas contendo concentrações menores que 30% em volume deste material. Acima deste limite, o amido apresentou uma biodegradação bastante significativa. Este limite, chamado de limite de percolação, é a mínima quantidade requerida de material biodegradável para atingir conectividade entre os seus domínios e, portanto, permitir a acessibilidade dos microrganismos as suas cadeias.

O baixo percentual de biodegradação da fase PHB contida nas blendas indica que as concentrações de PHB utilizadas no presente estudo encontram-se abaixo do limite de percolação para as condições de processamento utilizadas. As morfologias das blendas PPhomo/PHB e PPcopo/PHB 60/40 (Figura 41d e Figura 42d) reforçam esta hipótese. Mesmo utilizando-se um maior teor de PHB, as suas partículas ainda estão dispersas nas matrizes, não havendo continuidade da fase PHB, apenas coalescência dos seus domínios.

Existem outros trabalhos na literatura que também apontam a influência da morfologia das blendas na sua biodegradação. Para blendas SAN/PCL foi visto que a biodegradação do PCL é severamente afetada pela morfologia obtida [281]. No caso da composição SAN/PCL 75/25, o PCL é a fase dispersa e apresentou um nível de biodegradação praticamente insignificante. Isto porque, após a biodegradação seletiva dos domínios de PCL localizados na interface, ocorre a geração de uma nova superfície composta apenas pela fase SAN não biodegradável. Como conseqüência, a propagação da degradação ao longo do interior do material é impedida. Os autores chamaram isto de “fator de bloqueio”, que foi determinante na biodegradação das amostras contendo baixo teor de PCL. Já nas blendas contendo 50 e 75% de PCL, este material representou a fase co-contínua e contínua, respectivamente. Nestes casos, a taxa de biodegradação da fase PCL foi significativamente mais elevada, não sendo bloqueada pela presença do polímero SAN.

A degradação enzimática de blendas PHB/PCL pela enzima PHB depolimerase (hidrolisa apenas o PHB) revelou que a degradação das misturas contendo mais de 50% de PCL foi altamente suprimida, em razão das partículas de PHB estarem distribuídas sobre uma matriz de PCL enzimaticamente inativa [282]. Uma mudança abrupta na perda de massa foi observada a partir de 50% de PHB contido nas misturas, o que foi atribuído à inversão de fases na blenda, onde o PHB passou a ser a fase matriz. Segundo os autores, este comportamento deve ser característico de blendas baseadas em PHB que apresentem separação de fases. Já no caso da degradação enzimática do PCL em blendas PP/PCL, um outro trabalho mostrou que a biodegradação pode ser induzida controlando-se a composição e a razão de viscosidade das misturas, de modo que o PCL forme a fase contínua das mesmas [283].

Existe também um trabalho que mostrou que os valores de perda de massa das blendas PHB/EPDM e PHB/PVB 90/10, 80/20 e 70/30 foram maiores que do PHB puro [44]. Este resultado foi atribuído à diminuição do tamanho dos esferulitos da fase PHB dentro das misturas, e à maior área interfacial gerada pela adição de uma segunda fase ao PHB. Em particular, a diminuição do tamanho dos esferulitos causa um aumento da área interfacial nos seus contornos. Nesta região, há uma maior quantidade de fase amorfa, o que possivelmente acarretou num maior acesso das enzimas às cadeias de PHB. Entretanto, neste trabalho, o PHB representa a fase matriz das misturas. Em vista dos trabalhos apresentados anteriormente, dificilmente poderia se observar a aceleração da biodegradação do PHB caso este representasse a fase dispersa nas misturas.

Além de todo o já exposto, sabe-se que em misturas poliméricas injetadas, como é o caso das amostras estudadas neste trabalho, existe um perfil de morfologia onde as camadas externas são constituídas principalmente do material matriz [284]. Sendo os polipropilenos as matrizes das blendas e a biodegradação um processo superficial, é provável que os agentes responsáveis pela mesma tenham tido dificuldade em encontrar as moléculas de PHB inicialmente. De fato, já foi reportado que, embora a biodegradação de blendas PHBV/PBA tenha ocorrido para teores de PBA de 20%, a mesma foi inibida quando o teor de PBA foi igual a 30% [285]. Este resultado foi relacionado com a formação de uma camada de PBA que impediu o fácil acesso das enzimas às regiões de PHBV no último caso.

Em vista de todo o exposto, no caso do presente estudo, a baixa biodegradabilidade da fase PHB contida nas misturas foi atribuída a sua morfologia, em função do PHB representar a fase dispersa das mesmas. Este efeito possivelmente ocorre por duas razões principais:

- A falta de continuidade da fase PHB, gerando uma maior dificuldade dos microrganismos em consumir as partículas dispersas do material biodegradável;
- A formação de uma camada superficial da matriz de polipropileno, o que impede o fácil acesso das bactérias às cadeias de PHB inicialmente.

A Figura 43 mostra que nas blendas PPcopo/PHB com maiores teores de PHB existem partículas na superfície que parecem ter sido rejeitadas pelos microrganismos após o ensaio de perda de massa por 306 dias. Como o polipropileno é a fase contínua nas blendas, é possível que estas partículas sejam deste material não consumido no processo biodegradativo. Estas partículas podem ser observadas a olho nu e aumentam de concentração com o tempo de biodegradação (Figura 44), provavelmente devido ao maior número de cadeias de PP que foram separadas da fase PHB a medida que esta foi bioassimilada. Tentativas foram feitas

para identificar a natureza destas partículas por FTIR, entretanto, o seu pequeno tamanho dificultou que somente as mesmas fossem retiradas da superfície dos materiais.

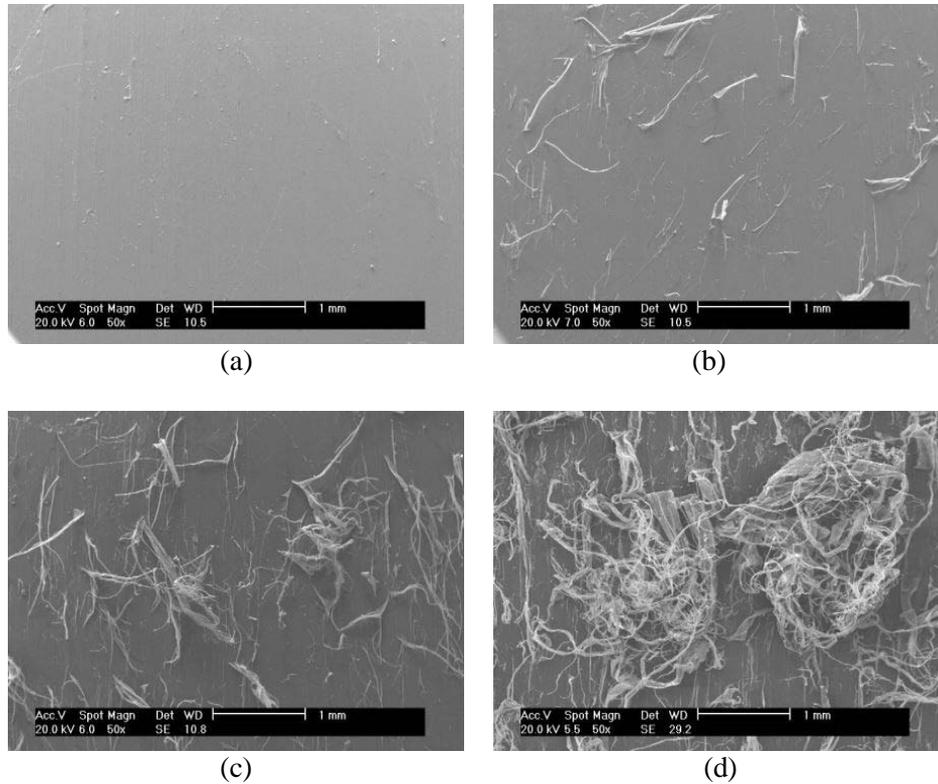


Figura 43 - MEV da superfície das amostras após 306 dias do ensaio de perda de massa: (a) PPcopol/PHB 90/10, (b) PPcopol/PHB 80/20, (c) PPcopol/PHB 70/30, (d) PPcopol/PHB 60/40. Aumento de 50X

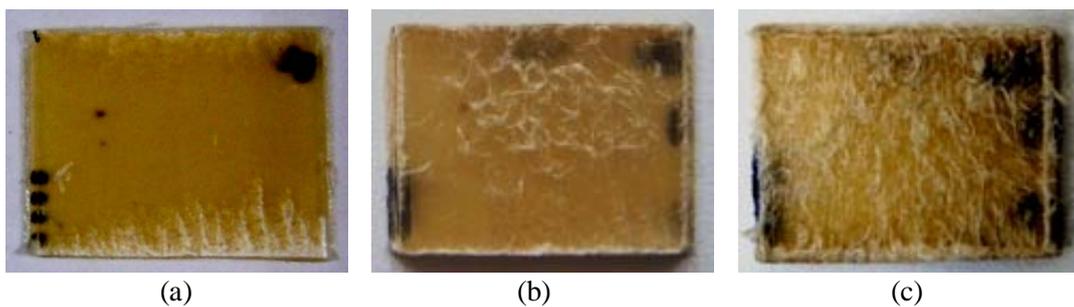


Figura 44 - Blenda PPcopol/PHB 60/40: (a) antes do ensaio de perda de massa, (b) após 126 dias do ensaio de perda de massa, (c) após 306 dias do ensaio de perda de massa

#### 4.4.1.2 Amostras após fotodegradação

A influência da pré-exposição à radiação UV na biodegradação do PHB é mostrada na Figura 45. Pode ser visto que, inicialmente, a perda de massa do PHB foi retardada com a prévia fotodegradação. Parece que a partir de 86 dias de ensaio começou a haver uma inversão, onde a amostra não fotodegradada tende a se biodegradar mais do que as outras. Estes resultados confirmam os obtidos e discutidos no Capítulo 3 desta tese sobre o estudo da fotodegradação do PHB (vide item 3.4.5).

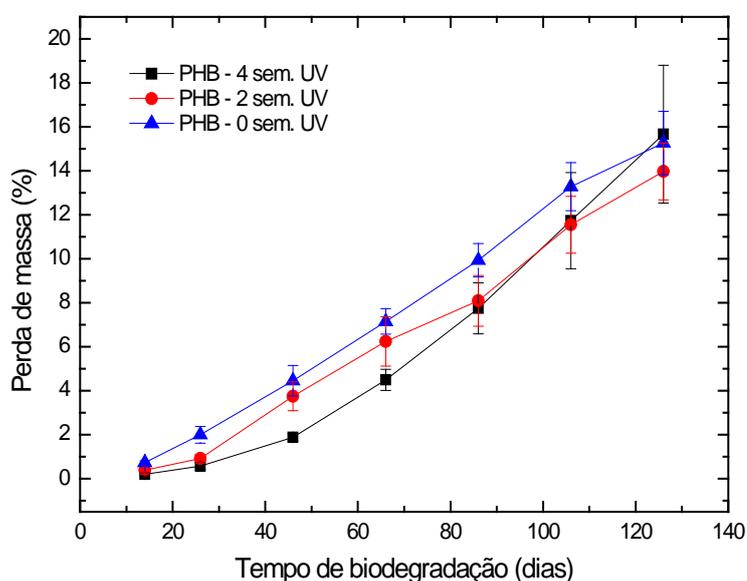


Figura 45 - Perda de massa do PHB previamente exposto ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas

As amostras de PPhomo, PPcoco e suas misturas com o PHB previamente fotodegradadas apresentaram um comportamento muito frágil após a exposição à radiação UV, sendo facilmente fragmentadas e soltando pó ao serem manuseadas e limpas. No caso das blendas isto ocorreu principalmente com as amostras contendo maior teor de PP, em função da maior suscetibilidade deste polímero frente a fotodegradação do que o PHB, conforme foi apresentado no capítulo anterior. Este efeito gerou um erro na determinação da perda de massa das amostras contendo os polipropilenos, já que parte delas era perdida até o momento da pesagem. Por este motivo, a influência da fotodegradação sobre a biodegradação dos polipropilenos e das blendas não foi analisada através dos ensaios de perda de massa. Para fins de ilustração, os resultados obtidos encontram-se agrupados no Anexo D. As amostras de PHB permaneceram íntegras após o ensaio e por isso os dados de perda de massa contidos na Figura 45 podem ser considerados.

Em razão da dificuldade de se determinar com precisão a biodegradabilidade das amostras contendo o PP previamente fotodegradadas através do ensaio de perda de massa, foi realizado um outro ensaio, denominado de respirometria de Bartha. Neste ensaio, é medida a evolução de CO<sub>2</sub> produzido pelo material em função da sua decomposição e, portanto, a fragmentação da amostra não influencia o sistema de medição dos valores. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

#### **4.4.2 Ensaio de respirometria de Bartha**

Os ensaios de respirometria de Bartha foram conduzidos durante 56 dias para o PHB, o PPcopo e as blendas PPcopo/PHB expostas ou não à radiação UV por 4 semanas. Após o término dos testes foram realizadas nas amostras análises de MEV, DSC, FTIR e GPC. Primeiramente serão mostrados os dados da quantidade de gás carbônico produzido nos respirômetros, seguidos dos resultados obtidos com as demais técnicas de caracterização empregadas.

##### **4.4.2.1 Quantidade de gás carbônico produzido**

Um dos fatores críticos no ensaio de respirometria é a vedação do sistema, uma vez que a existência de entrada e/ou saída de CO<sub>2</sub> do respirômetro acarretaria num erro na análise. A eficiência da vedação foi testada através de dois métodos: teste de bolha e teste da titulação. O teste de bolha consistiu em se mergulhar o respirômetro num recipiente com água e verificar a formação de bolhas nos possíveis locais de vazamento, o que não pôde ser observado. O teste da titulação consistiu em titular uma solução de KOH que ficou no tubo lateral de um respirômetro sem solo e sem amostra por 1 semana. Desta maneira, qualquer CO<sub>2</sub> absorvido pela solução proveria: do CO<sub>2</sub> contido no interior do respirômetro antes da vedação, do CO<sub>2</sub> absorvido do ar pela solução de KOH no momento da titulação, do CO<sub>2</sub> contido inicialmente na solução de KOH e/ou na água utilizada para a lavagem, ou do CO<sub>2</sub> que teria adentrado no sistema caso a vedação não fosse eficiente. Este teste foi realizado duas vezes e, em ambas, o volume gasto de HCl para titular a solução foi praticamente idêntico o gasto para titular a amostra de KOH em branco (não colocada no respirômetro). Concluiu-se, portanto, que não havia vazamento de ar no respirômetro.

Seguindo a mesma lógica de apresentação dos resultados da seção anterior, primeiramente serão apresentados os dados das amostras não fotodegradadas, seguidos das amostras expostas à radiação UV.

#### *a) Amostras sem prévia fotodegradação*

A Figura 46 mostra a quantidade de CO<sub>2</sub> acumulado devido a biodegradação (após a subtração do controle) produzido pelo PPcopo, PHB e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV. Pode-se notar que, da mesma maneira que nos dados de perda de massa apresentados anteriormente, o PHB apresentou um alto nível de degradação, enquanto o PPcopo e as blendas apresentaram valores próximos, que se situaram num índice baixo de degradação. Entretanto, no caso destes ensaios, não se pôde detectar um aumento progressivo da biodegradação com o aumento do teor de PHB nas blendas, devido ao alto desvio-padrão apresentado por estas medidas. Este alto desvio-padrão será discutido a seguir com base nos dados de perda de massa.

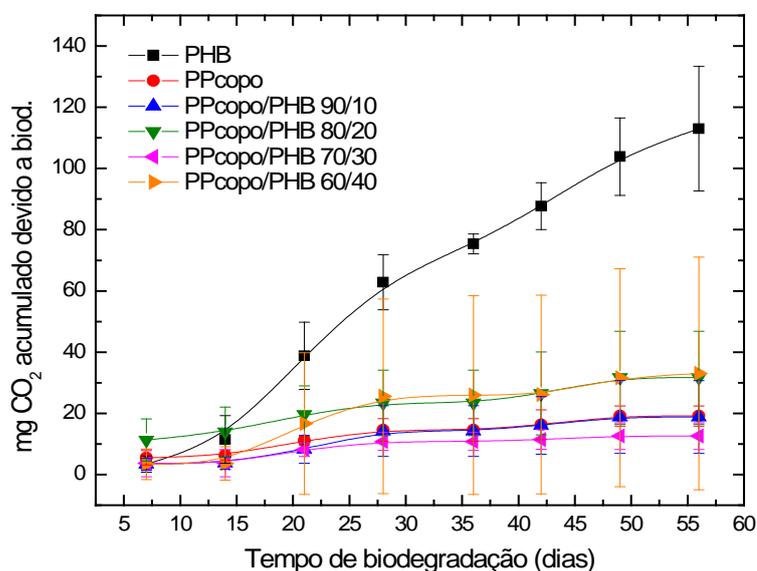


Figura 46 - Quantidade de CO<sub>2</sub> acumulado devido a biodegradação produzido pelo PPcopo, PHB e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV

A Tabela 18 lista os valores de perda de massa após o ensaio de respirometria de Bartha (tempo final, 56 dias) e após o ensaio de perda de massa por 66 e 306 dias (tempo final). A tabela também mostra o percentual do desvio obtido em relação aos valores da média. Este

cálculo não foi realizado para o PPcopo e para a blenda PPcopo/PHB 90/10 em função destas amostras não terem apresentado biodegradação significativa. Pode-se notar através dos valores de percentual de desvio que a perda de massa após o ensaio de Bartha apresentou um desvio maior que os dados coletados através do ensaio de perda de massa. A principal razão disto ter ocorrido reside no fato dos valores obtidos através do ensaio de Bartha representarem uma média de 3 amostras, enquanto os valores obtidos através do ensaio de perda de massa representam uma média de 6 amostras. Além disso, no ensaio de Bartha ocorre a individualização do sistema de biodegradação, pois cada amostra é isolada num respirômetro. Sendo assim, qualquer variação, mesmo que pequena, na massa e composição do solo disposto em cada respirômetro pode ter gerado uma maior heterogeneidade no processo biodegradativo das amostras. Estes dois fatores devem ter contribuído significativamente para os altos desvios-padrão obtidos nos dados de CO<sub>2</sub> coletados.

Tabela 18 - Valores de perda de massa após ensaio de Bartha e após ensaio de perda de massa para o PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB não expostos à radiação UV

Material	Perda de massa após ensaio de Bartha (%)			Perda de massa após ensaio de perda de massa (%)					
	56 dias			66 dias			306 dias		
	Média	Desvio	% Desvio	Média	Desvio	% Desvio	Média	Desvio	% Desvio
PHB	11,50	6,55	57,25	7,15	0,58	8,10	20,75	1,31	6,30
PPcopo	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
PPcopo/PHB 90/10	0,07	0,02	-	0,10	0,05	-	0,10	0,05	-
PPcopo/PHB 80/20	0,61	0,30	49,25	0,29	0,06	22,60	0,48	0,05	11,00
PPcopo/PHB 70/30	1,03	0,61	59,40	0,42	0,17	40,90	1,53	0,40	26,50
PPcopo/PHB 60/40	3,01	0,87	29,00	0,78	0,14	18,40	3,13	0,51	16,35

Outra tendência mostrada na Tabela 18 é que o desvio dos valores coletados através do ensaio de perda de massa é reduzido com o tempo de biodegradação (comparação entre os valores de 66 e 306 dias). No entanto, no caso dos dados de CO<sub>2</sub>, esta maior homogeneidade do processo biodegradativo com o tempo não se traduz em menores desvios, já que os valores obtidos semanalmente sempre são somados para se obter a quantidade acumulada de gás carbônico formado. Desta maneira, os maiores erros gerados nas primeiras medições, quando a biodegradação ainda está se estabelecendo, sempre estarão presentes nos valores finais.

Além disso, outra contribuição para os altos desvios apresentados na Figura 46 é a subtração dos valores de CO<sub>2</sub> coletados nos respirômetros contendo as amostras do CO<sub>2</sub> gerado nos respirômetros controle (sem amostra). Como foi citado na seção experimental, existem alguns casos em que a quantidade de CO<sub>2</sub> gerada no primeiro caso é menor que no segundo, o que já foi atribuído à inibição da atividade microbiana do solo na presença da amostra [274]. Isto ocorre principalmente para as amostras que apresentam pouca biodegradação. Para que os valores de CO<sub>2</sub> formados devido a biodegradação neste caso não sejam negativos, os mesmos foram considerados como nulos no presente trabalho. Entretanto, isto gera uma maior discrepância entre os dados. Por este motivo, os dados de CO<sub>2</sub> mostrados a seguir serão os acumulados sem a subtração do controle, os quais apresentam um menor desvio-padrão.

Por fim, os dados apresentados na Tabela 18 ainda podem ser explorados para mostrar que a perda de massa após o ensaio de Bartha por 56 dias foi maior que do ensaio de perda de massa num tempo já um pouco maior, de 66 dias. No ensaio de respirometria a concentração gramas de solo por grama de amostra e gramas de água por grama de amostra foi bem menor que no ensaio de perda de massa. Esses maiores valores de perda de massa após Bartha devem ocorrer, portanto, então devido à injeção de gás oxigênio no sistema e/ou ao fato da biodegradação ser ininterrupta neste caso. No ensaio de perda de massa, as amostras foram retiradas periodicamente para pesagem, onde toda a terra e bactérias aderidas em sua superfície eram removidas pela lavagem com água. Este processo deve ter contribuído significativamente para uma menor velocidade de biodegradação durante este ensaio.

#### ***b) Amostras após fotodegradação***

A influência da fotodegradação prévia por 4 semanas na biodegradação é mostrada para o PHB e o PPcopo na Figura 47 e para as blendas PPcopo/PHB na Figura 48. Pode-se notar que em alguns casos (PHB e blendas PPcopo/PHB 90/10 e 60/40) os desvios chegaram a se sobrepor nas curvas das amostras com e sem fotodegradação. Os valores obtidos não foram tratados estatisticamente (todos os valores foram utilizados para calcular as médias apresentadas), em razão da pouca quantidade de dados para cada amostra. Estes ensaios foram realizados em triplicata, conforme orientado pela norma. Desta forma, decidiu-se trabalhar com a tendência apontada pelos valores médios calculados.

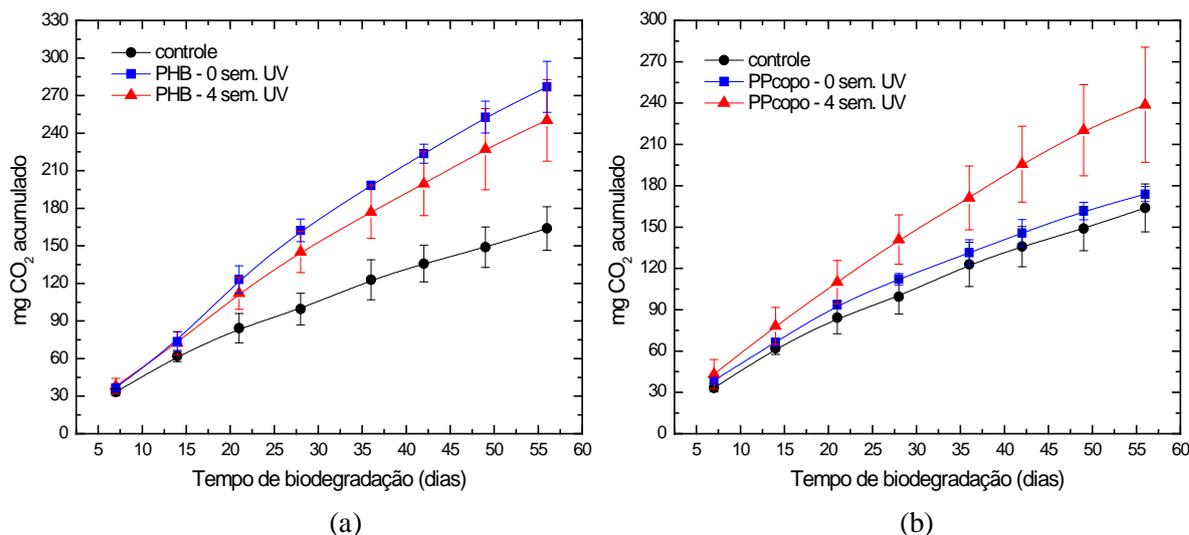


Figura 47 - Quantidade de CO<sub>2</sub> acumulado produzido pelos polímeros puros expostos ou não à radiação UV por 4 semanas: (a) PHB, (b) PPcopo

A Figura 47a demonstra que a prévia exposição à radiação UV retardou a biodegradação do PHB, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa deste capítulo e do capítulo anterior. A perda de massa após o ensaio de respirometria de Bartha apontou esta mesma tendência, conforme mostra a Tabela 19. Já no caso do PPcopo (Figura 47b), a tendência encontrada foi a oposta, ou seja, a prévia fotodegradação acelerou a biodegradação deste material. O PPcopo exposto por 4 semanas à radiação UV conseguiu apresentar uma evolução de CO<sub>2</sub> bem superior ao do respirômetro controle, diferentemente da amostra não exposta. Já no caso do PHB, ambas amostras puderam superar a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido somente pelo solo contido no respirômetro controle. O aumento na biodegradabilidade do PPcopo deve estar relacionado com a formação de cadeias com menores massas molares e contendo grupos hidrofílicos durante a exposição à radiação UV deste material. A formação destas cadeias foi monitorada através de ensaios de FTIR e GPC, que serão abordados mais adiante. Conforme já foi mencionado, os dados de perda de massa não foram considerados para o PP e para as blendas PP/PHB em função da desintegração que estas amostras sofrem com a fotodegradação. Todavia, a perda de massa após o ensaio de respirometria para essas amostras também foram listadas no Anexo D.

Tabela 19 - Perda de massa após o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias para o PHB exposto ou não à radiação UV por 4 semanas

<b>Tempo de prévia exposição à radiação UV</b>	<b>Perda de massa do PHB após ensaio de Bartha (%)</b>
0 semanas	11,50 ± 6,55
4 semanas	8,25 ± 1,75

No caso das blendas PPcopo/PHB contendo ou não o compatibilizante P(E-co-MA-co-GMA) (Figura 48) houve uma aceleração na biodegradação com a prévia fotodegradação de todas as amostras. Novamente pode-se observar que os materiais pré-expostos à radiação UV apresentaram a capacidade de superar a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido pelo respirômetro controle. É importante citar aqui que os resultados de Bartha mostrados nesta tese tratam-se de uma terceira repetição do ensaio. O mesmo efeito da radiação UV foi observado todas as vezes: redução da capacidade biodegradativa do PHB e aumento da capacidade biodegradativa dos materiais contendo o PP.

A maior suscetibilidade frente a biodegradação após a prévia foto-oxidação já foi reportada na literatura para o PP [74,75], o PEBD [74-76], o PPcopo [74], e para a mistura PEBD/amido [70] e o compósito PP-g-MAn/fibra de coco [78], conforme foi detalhado na revisão bibliográfica apresentada na Tabela 14.

Sabe-se que, no caso de blendas poliméricas, o estudo da sua fotodegradação é um tema muito complexo e não totalmente compreendido até o momento. Na maioria das vezes, não se pode considerar apenas os efeitos individuais dos componentes das blendas, mas também a possível interação entre os mesmos. Pode ocorrer a migração tanto de moléculas e de radicais livres de baixa massa molar, como de aditivos e de seus produtos de degradação de um componente para o outro, bem como a transferência de energia de um estado eletrônico ou vibracional entre os componentes das misturas [213]. Desta maneira, os efeitos podem ser diversos: tanto pode ocorrer de um dos componentes da blenda ter a sua fotodegradação induzida, como suprimida, em relação ao material puro. Apenas como um exemplo, pode-se citar um trabalho a respeito da fotodegradação de blendas PP/PS [286]. Este estudo constatou que a cinética de formação de grupos carbonila na blenda foi maior que nos componentes puros e aumentou com o teor de PP nas blendas. Este resultado pareceu contraditório, visto que o PP puro apresentou uma cinética de formação de carbonila mais lenta que o PS puro. Todavia, os autores apontaram que ocorreu a transferência de energia de estados excitados localizados no PS para estados excitados localizados no PP, de onde propagam-se reações de

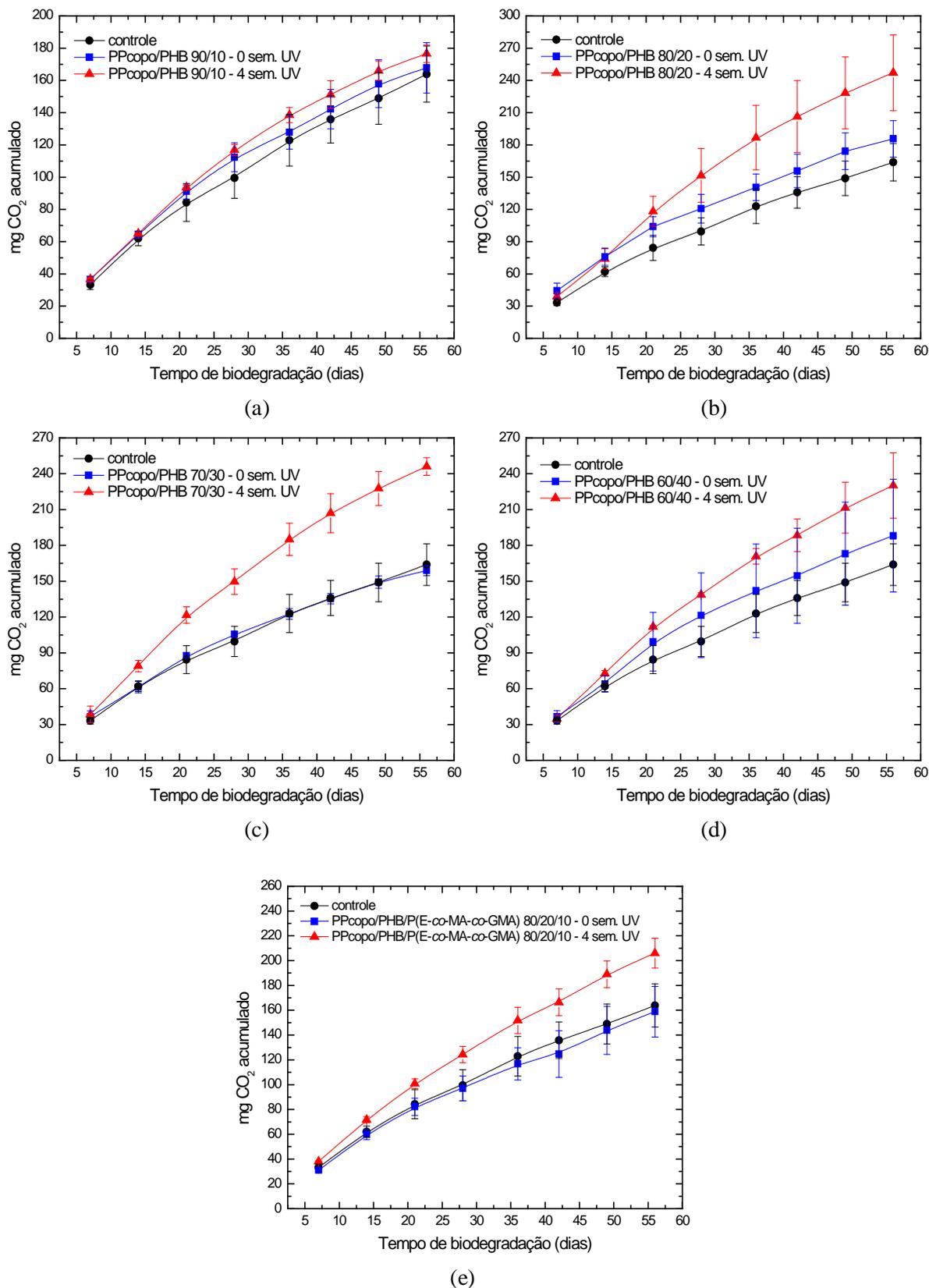


Figura 48 - Quantidade de CO<sub>2</sub> acumulado produzido pelas blendas PPcopo/PHB expostas ou não à radiação UV por 4 semanas: (a) PPcopo/PHB 90/10, (b) PPcopo/PHB 80/20, (c) PPcopo/PHB 70/30, (d) PPcopo/PHB 60/40, (e) PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10

foto-oxidação, o que resultou num mecanismo de sensibilização do PP contido nas misturas. Este efeito foi ainda mais acentuado nas blendas contendo um agente compatibilizante, devido à maior área interfacial entre as duas fases.

Tendo em vista o exposto, a fotodegradação da blenda PP/PHB pode tanto ter tido um efeito meramente aditivo dos comportamentos individuais de cada um dos seus componentes, como ter tido um efeito sinérgico ou estabilizante em função da possível interação entre o PP e o PHB, mesmo diante da imiscibilidade entre estes dois polímeros. A compreensão do mecanismo de fotodegradação da blenda PP/PHB necessitaria de um estudo muito mais aprofundado e voltado para este tema, o que não é o objetivo deste trabalho. A fotodegradação foi avaliada neste estudo como uma ferramenta para acelerar a biodegradação das misturas PP/PHB. O motivo pelo qual isso ocorre, bem como uma análise dos materiais antes e após o ensaio de Bartha precedido ou não da exposição à radiação UV serão apresentados a seguir.

#### **4.4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR**

A análise por espectroscopia no infravermelho é amplamente utilizada como uma forma de caracterizar os produtos de oxidação gerados pela fotodegradação. O mecanismo de fotodegradação do polipropileno é extremamente conhecido e pode ser visto em detalhes no livro de Rabek [215]. Um esquema das principais reações que ocorrem durante a degradação foto-oxidativa do PP é mostrado na Figura 49. Os principais produtos formados residem na região dos grupos carbonila ( $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ ) e hidroperóxidos ( $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros FTIR do PPcopo exposto ou não à radiação UV por quatro semanas são apresentados na Figura 50.

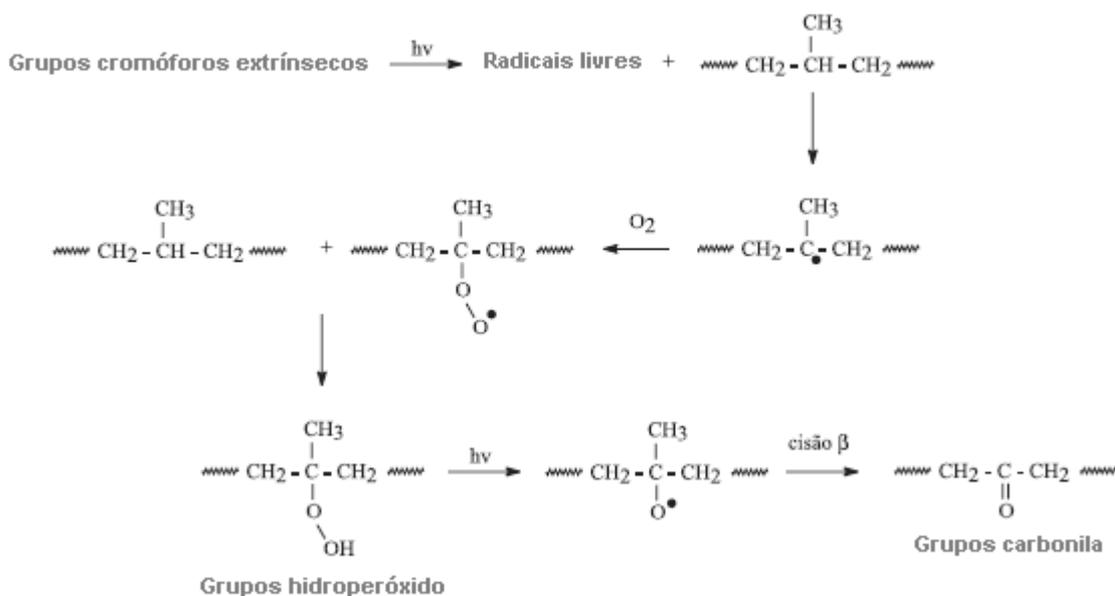


Figura 49 - Principais reações que ocorrem durante a fotodegradação do PP [adaptado de 216]

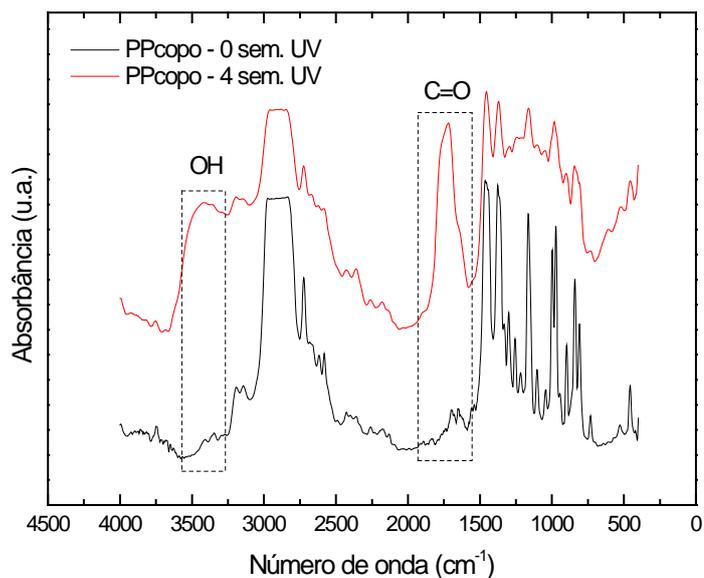


Figura 50 - Espectro FTIR do PPcoco exposto ou não à radiação UV por 4 semanas

Pode-se notar na Figura 50 a formação acentuada dos grupos oxidados nas regiões da carbonila (C=O) e dos hidroperóxidos (OH). Após a fotodegradação formaram-se bandas de grande amplitude nas faixas de números de onda de 1580-1870  $\text{cm}^{-1}$  (região C=O) e 3250-3660  $\text{cm}^{-1}$  (região OH), com intensidades máximas em 1718 e 3414  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Segundo a literatura, as absorções em 1712, 1722, 1740 e 1785  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos grupos ácido carboxílico, cetona, éster e lactonas formados durante a foto-oxidação do polipropileno, respectivamente [78].

O PPcopo não exposto à radiação UV mostrou a presença de bandas de fraca intensidade nestas regiões, devido à presença de grupos oxidados possivelmente formadas durante a sua degradação térmica no processamento. De fato, são estes grupos cromóforos que permitem que o PP absorva inicialmente a radiação UV e inicie o seu processo fotodegradativo, conforme já foi mencionado na revisão bibliográfica do Capítulo 3.

A quantificação da formação de grupos oxidados durante a fotodegradação é comumente realizada através do índice carbonila. O índice carbonila é calculado pela razão entre a absorbância da região C=O e a absorbância de uma banda de referência, a qual não deve ser afetada pela fotodegradação e necessita se localizar isolada às demais absorções. No caso do polipropileno, a referência mais apropriada é a banda localizada em  $2720\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $\text{CH}_3$  e à deformação CH [231]. A referência é utilizada para corrigir possíveis diferenças nas intensidades entre as amostras, que podem ser geradas pela maior ou menor espessura dos filmes utilizados. Neste trabalho foram realizados os cálculos do índice carbonila e também do índice hidroperóxido, através das intensidades máximas das bandas localizadas nestas regiões. Os resultados são mostrados na Tabela 20 para o PPcopo sem nenhuma degradação e o PPcopo fotodegradado por 4 semanas seguido ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias.

Tabela 20 - Índice carbonila e hidroperóxido do PPcopo sem nenhuma degradação (-), PPcopo fotodegradado por 4 semanas (UV) e PPcopo fotodegradado por 4 semanas e exposto à biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias (UV/Biod)

<b>Tipo de degradação</b>	<b>Índice carbonila</b>	<b>Índice hidroperóxido</b>
-	0,33	0,28
UV	7,80	5,50
UV/Biod	3,55	2,20

Os dados apresentados na Tabela 20 revelam que parte dos grupos carbonila e hidroperóxidos gerados pela fotodegradação foram consumidos durante a biodegradação do PPcopo. Este resultado encontra-se de acordo com alguns trabalhos da literatura, que apontaram a redução da banda carbonila após a biodegradação do PEBD [74,76,77], do PP [74], e do compósito PP-g-MAn/fibra de coco [78]. De acordo com Pandey e Singh, este comportamento se deve à liberação de ácidos carboxílicos de cadeia curta na forma de produtos de degradação durante a etapa biótica [74]. No caso do polietileno, por exemplo, as

cadeias curtas funcionalizadas podem sofrer oxidação- $\beta$  pela ação de uma co-enzima, sendo o mecanismo de reação comparável ao da biodegradação da parafina [77].

#### 4.4.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC

As análises de GPC foram feitas para mensurar a queda de massa molar após a fotodegradação que poderia ter gerado a maior biodegradabilidade do PPcoco e das blendas PPcoco/PHB. Foram caracterizadas também as amostras após o ensaio de biodegradação, bem como o PPcoco e o PHB contidos numa blenda após a fotodegradação. A blenda escolhida foi a de composição 80/20. Serão discutidos em primeiro lugar os resultados do PPcoco, seguidos dos do PHB. Os dados de massa molar coletados para o PPcoco encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21 - Massa molar do PPcoco puro e do PPcoco contido na blenda 80/20 antes e após a radiação UV por 4 semanas, seguida ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias

Material	Tipo de degradação	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
PPcoco puro	-	234.000	64.700	3,61
	UV	6.600	1.800	3,64
	Biod.	208.200	58.700	3,54
	UV/Biod.	8.200	3.600	2,27
PPcoco (blenda 80/20)	-	269.600	67.800	3,98
	UV	12.100	4.500	2,69

Primeiramente, a Tabela 21 mostra a queda substancial que ocorreu nos valores de massa molar do PPcoco puro após este ser submetido à fotodegradação por 4 semanas. Uma queda significativa do tamanho das cadeias também foi observada para o PPcoco contido na blenda 80/20. O número de cisões de cadeia encontrado foi de 34,5 para o PPcoco puro e 14,0 para o PPcoco retirado da blenda. Os valores de número de cisões entre estas duas amostras não serão comparados, em função das mesmas representarem profundidades diferentes do material e, conforme já foi citado no Capítulo 3, a fotodegradação gera um perfil de degradação ao longo da seção transversal das amostras poliméricas. O PPcoco puro foi retirado de uma seção superficial das amostras de cerca de 0,10 mm para as análises, enquanto o PPcoco da blenda

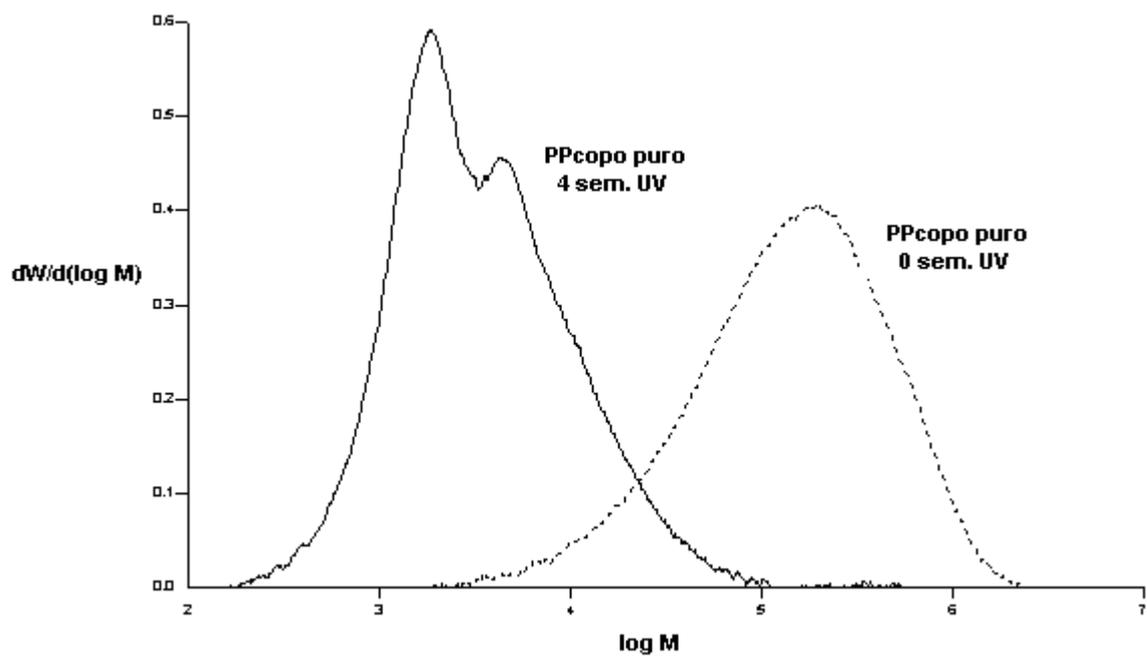
foi retirado por dissolução de um corpo-de-prova contendo toda a espessura inicial, não havendo-se controle da profundidade de ataque do solvente. Como durante a lavagem da blenda ocorre muita perda de material, o processo não foi feito apenas numa seção superficial das amostras, pois não haveria material suficiente para as análises após a separação.

As curvas de GPC do PPcopo puro e do PPcopo da blenda antes e após a exposição à radiação UV são mostradas na Figura 51.

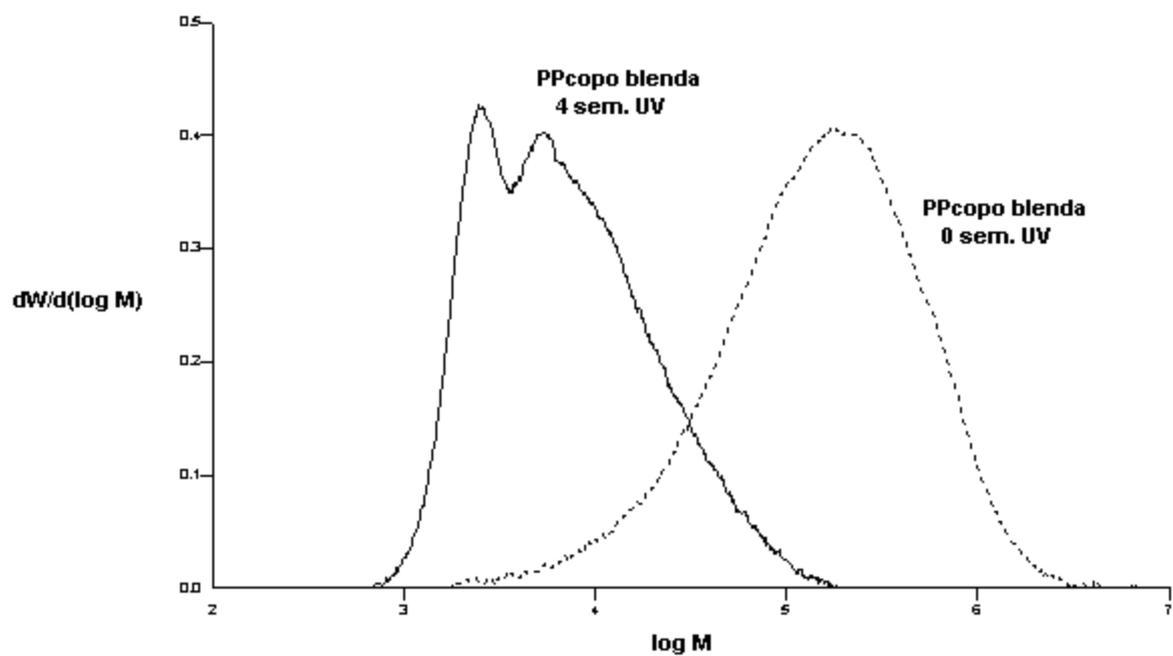
Pode-se notar na Figura 51 que as curvas do PPcopo após a radiação UV por 4 semanas, tanto no caso do material puro, como no caso do material contido na blenda, sofreram um total deslocamento para valores menores de massa molar, apresentando uma distribuição bimodal. O gráfico do PPcopo puro explica o motivo pelo qual a sua polidispersidade ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) não mudou após a fotodegradação, já que a amplitude da curva permaneceu a mesma. Apesar de serem geradas moléculas de menores tamanhos, a faixa inicial de cadeias de maior massa molar não encontra-se mais presente. Já o PPcopo contido na blenda apresentou uma curva com menor amplitude após a fotodegradação, razão pela qual a sua polidispersidade foi reduzida.

A queda substancial da massa molar de polipropilenos após a fotodegradação já foi reportada nos trabalhos resumidos na Tabela 14 para o PP [74], PEBD [72,74,76] e PEBD contido numa blenda PEBD/celulose 70/30 [72]. Esta queda, em conjunto com a oxidação vista no presente estudo e nestes trabalhos, é a principal razão responsável pela aceleração da biodegradação destes materiais. Conforme já foi mencionado, as cadeias contendo tamanhos menores e grupos funcionais hidrofílicos apresentam maior possibilidade de serem consumidas pelos microrganismos. Desta maneira, contorna-se parte dos principais empecilhos para a decomposição biológica das poliolefinas.

Já foi citado na literatura que a massa molar requerida para que as cadeias de polietileno possam ser assimiladas pelos microrganismos é de 500 g/mol [77,214], muito embora um outro trabalho tenha notado a rápida remoção de produtos oxidados de fragmentos do PE contendo massa molar de até 40.000 g/mol [271]. A Tabela 22 traz o percentual por área contida em diversas faixas de massa molar para o PPcopo puro e PPcopo contido na blenda antes e após a exposição à radiação UV por 4 semanas. Pode-se perceber que ambos polipropilenos antes da radiação UV apresentaram a maior parte das suas cadeias na faixa entre 100.000 e 999.999 g/mol, sendo que as menores massas molares encontradas foram de 1697 e 1744 g/mol para o PPcopo puro e o PPcopo contido na blenda, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 51 - Curvas de distribuição de massa molar do PPcoco exposto ou não à radiação UV por 4 semanas: (a) PPcoco puro e (b) PPcoco contido numa blenda PPcoco/PHB 80/20

Já após a radiação UV, as amostras apresentaram uma população de tamanho de cadeia totalmente diferente, contendo agora a sua maior parte situada na faixa de massa molar abaixo de 9.999 g/mol. As menores massas molares encontradas para o PPcopo puro e o PPcopo contido na blenda foram de 800 e 677 g/mol, respectivamente. Entretanto, as colunas utilizadas no ensaio de GPC apresentam um limite de exclusão de 500 g/mol, o que significa que cadeias nesta faixa não seriam detectadas.

Tabela 22 - Faixa de massas molares obtida por GPC do PPcopo puro e do PPcopo contido na blenda 80/20 antes e após a radiação UV por 4 semanas

Faixa de massa molar	% Área			
	PPcopo puro 0 sem. UV	PPcopo puro 4 sem. UV	PPcopo (blenda 80/20) 0 sem. UV	PPcopo (blenda 80/20) 4 sem. UV
> 1.000.000	2,3	-	3,7	-
999.999 – 100.000	61,0	-	61,4	0,6
99.999 – 10.000	34,1	29,3	32,2	33,6
< 9.999	2,3	70,7	2,4	65,7

A Tabela 21 também revela que ocorreu uma pequena redução nas massas molares do PPcopo puro após a biodegradação sem prévia exposição à radiação UV. Este comportamento já foi reportado para o PP [74] e o PEBD [72,74], e deve estar relacionado ou com a quebra de cadeias de baixa massa molar do PPcopo puro pelos microrganismos (a Tabela 22 mostra uma pequena fração de moléculas nesta faixa), ou ser devido à diferença de amostragem. Já após a biodegradação precedida de exposição à radiação UV ocorreu um aumento nas médias de massa molar do PPcopo puro. Este comportamento também poderia ocorrer por alguma diferença de amostragem (visto a fotodegradação do PP ser um processo heterogêneo [223]), ou ser devido ao consumo de parte das cadeias de baixa massa molar geradas pela fotodegradação, como indicou os ensaios de FTIR mostrados anteriormente. Entretanto, as curvas de massa molar do PPcopo puro submetido à radiação UV antes e após a biodegradação (Figura 52) não evidenciaram o consumo das cadeias contidas na faixa de baixa massa molar. Nesse caso, a maior evolução de CO<sub>2</sub> vista no ensaio de respirometria da amostra de PPcopo fotodegradada (Figura 47) só pode ser explicada considerando-se que de fato existiam cadeias abaixo de 500 g/mol que não puderam ser detectadas no ensaio de GPC e que foram essas as cadeias responsáveis pelas moléculas de CO<sub>2</sub> produzidas. Este resultado

é muito importante no sentido de esclarecer que as moléculas que não tiveram a sua massa molar drasticamente reduzida pela ação da radiação UV não foram consumidas prontamente pelos microrganismos, e nem foram passíveis de sofrer alguma quebra durante o ensaio de biodegradação que possibilitaria a sua rápida bioassimilação.

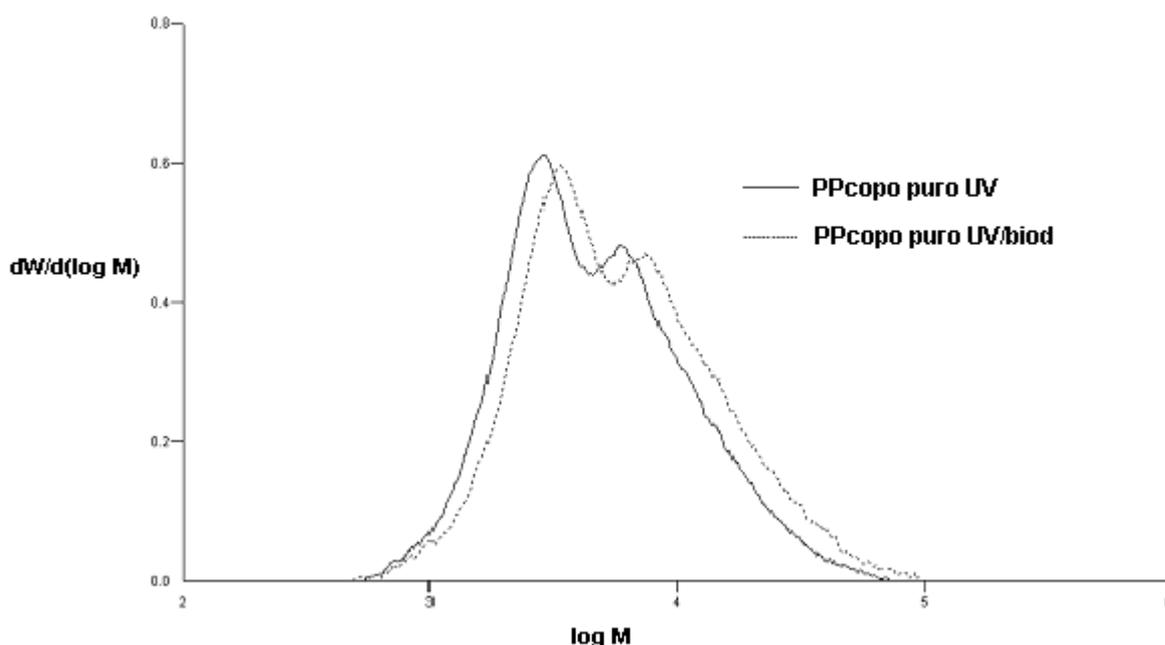


Figura 52 - Curvas de distribuição de massa molar do PPcopo puro exposto à radiação UV por 4 semanas antes (UV) e após o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias (UV/biod)

Um ponto importante a ser citado é que enquanto polipropilenos homopolímeros apresentam a tendência de sofrerem apenas cisão molecular durante a fotodegradação, o polietileno costuma sofrer reações de cisão e de reticulação [216]. Sendo o PPcopo testado neste trabalho um copolímero de propileno e etileno, seria possível que este material apresentasse reações de reticulação, e estas poderiam concorrer com as reações de cisão, gerando um efeito antagônico na biodegradação. Entretanto, ensaios de extração revelaram que o PPcopo foi completamente solubilizado em xileno após a sua fotodegradação, o que significa a ausência de ligações cruzadas no material. Este comportamento do PPcopo possivelmente ocorre devido ao baixo teor de etileno contido neste copolímero.

Os valores de massa molar do PHB encontram-se listados na Tabela 23. Estes dados mostram que a radiação UV foi capaz de reduzir a massa molar tanto do PHB puro, como do PHB contido na blenda 80/20. Conforme foi mencionado na discussão a respeito do PPcopo, estes dados não serão comparados entre si por tratarem-se de regiões diferentes dos corpos-

de-prova. O número de cisões de cadeia encontrado foi de 1,9 para o PHB puro e 4,3 para o PHB contido na blenda. Estes valores de cisão encontram-se num patamar bem inferior aos apresentados pelo PPcopo, em razão da menor suscetibilidade do PHB à fotodegradação, conforme já foi comparado e discutido no capítulo anterior. Os gráficos de distribuição de massa molar do PHB puro e do PHB contido na blenda (Figura 53) mostram que após a fotodegradação houve um deslocamento das curvas para menores valores de massa molar, porém este deslocamento foi menos acentuado que no caso do PPcopo e manteve-se a distribuição monomodal. Ocorreu um aumento na amplitude das curvas após a exposição à radiação UV, devido às cadeias geradas de menor tamanho molecular e às cadeias maiores que não foram degradadas e permaneceram no material, causando um aumento na polidispersidade para ambas amostras de PHB analisadas.

Tabela 23 - Massa molar do PHB puro e do PHB contido na blenda 80/20 antes e após a radiação UV por 4 semanas, seguida ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias

<b>Material</b>	<b>Tipo de degradação</b>	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
PHB puro	-	136.700	62.000	2,20
	UV	55.800	21.300	2,62
	Biod.	131.400	59.400	2,21
	UV/Biod.	45.800	15.200	3,02
PHB (blenda 80/20)	-	143.600	49.400	2,91
	UV	38.000	9.300	4,09

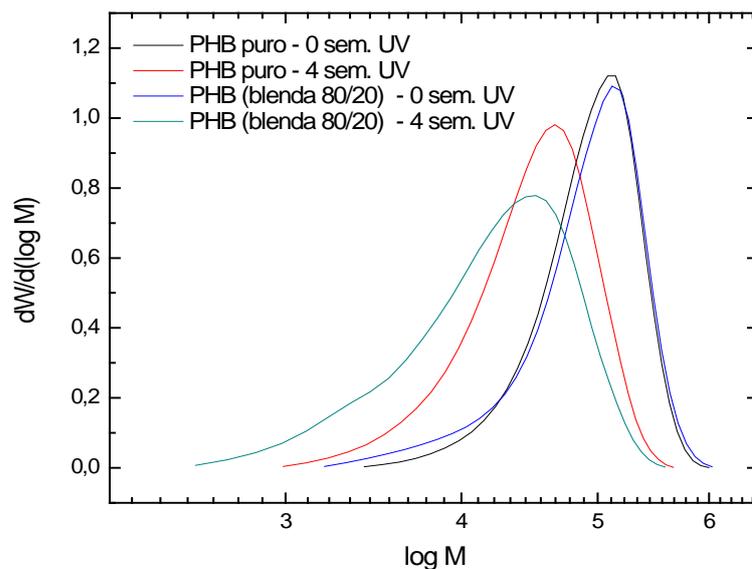


Figura 53 - Curvas de distribuição de massa molar do PHB puro e do PHB contido numa blenda PPcupo/PHB 80/20 expostos ou não à radiação UV por 4 semanas

Ainda considerando os dados contidos na Tabela 23, tem-se que o PHB puro sem prévia fotodegradação sofreu uma pequena redução na sua massa molar após a biodegradação. Sendo o PHB um polímero inerentemente biodegradável esperaria-se uma redução maior na sua massa molar após o ensaio de respirometria. Entretanto, o que mediu-se na análise de GPC foi uma parte da amostra que ainda não se biodegradou, ou que foi pouco atacada pelos microrganismos até o momento, mantendo parte das suas características originais. Apesar da queda de massa molar após a biodegradação do PHB não exposto ter sido semelhante à do PPcupo, o PHB, diferentemente do PPcupo, apresentou uma grande queda na sua espessura após o ensaio de biodegradação, enquanto a amostra de poliolefina não apresentou nenhuma alteração visual. Porém, a amostra restante de PHB não apresentou fragilidade, pois possivelmente grande parte dela ainda estava intacta. Após a biodegradação precedida da exposição à radiação UV, houve uma maior queda de massa molar para o PHB puro. A redução no tamanho das cadeias do PLLA cristalino após a biodegradação com ou sem anterior ação da radiação ultravioleta já foi reportada anteriormente [261].

As principais conclusões que podem ser feitas a partir dos resultados expostos neste item é que a radiação UV pôde causar cisões moleculares no PPcupo e no PHB, tanto nos polímeros puros, como nos polímeros contidos na blenda PPcupo/PHB 80/20. A aceleração causada na biodegradação das blendas poderia ter sido gerada, portanto, tanto pelas cadeias de PPcupo como pelas cadeias de PHB. O fato da fotodegradação retardar a biodegradação do PHB puro não necessariamente indica que isto ocorrerá dentro da blenda, em razão da já mencionada

possibilidade de interação entre os componentes durante a exposição à radiação UV. A queda de massa molar com a radiação UV do PPcopo foi muito significativa, e apenas com esta pré- etapa abiótica as suas cadeias apresentam a possibilidade de serem rapidamente assimiladas pelos microrganismos. Já no caso do PHB, as suas cadeias de alta massa molar podem ser biodegradadas, no entanto, uma redução no seu tamanho, mesmo que pouco acentuado, também pode potencializar a sua decomposição.

#### 4.4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os dados coletados durante o primeiro aquecimento do PPcopo, PHB e blendas PPcopo/PHB expostos ou não à radiação UV e/ou ao ensaio de respirometria encontram-se listados na Tabela 24. Especificamente, foram determinadas a temperatura de fusão e a cristalinidade de cada um dos polímeros. Os dados de cristalinidade da fase PHB nas blendas PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 foto e biodegradadas não estão presentes na tabela em função do *software* Origin<sup>®</sup> não ter realizado a separação do pico do PPcopo e do PHB nessas curvas. Isto ocorreu devido ao fraco sinal apresentado pelo pico do PHB nestes casos. O procedimento empregado para o cálculo da cristalinidade através da separação dos picos do PPcopo e do PHB foi descrito na seção experimental deste capítulo.

Em relação à temperatura de fusão, houve uma considerável queda nesta propriedade para todos os materiais após a exposição à radiação UV. Este comportamento é bem característico do processo fotodegradativo e foi explicado com base na eq.(27) no capítulo anterior. Já a temperatura de fusão praticamente não sofreu alterações na maioria dos materiais após a biodegradação precedida ou não pela foto-oxidação (foi considerada como uma alteração significativa da  $T_m$  uma diferença maior que 2°C). Este resultado encontra-se de acordo com relatos anteriores [72,261]. O PPcopo contido nas blendas após o processo de UV/biod. apresentou maiores valores de temperatura de fusão em alguns casos, quando comparado com as amostras apenas com UV. A mesma comparação realizada para o PHB contido nas blendas mostrou uma tendência constante de aumento na  $T_m$ . Esta mesma tendência já foi observada em blendas PP/amido, entretanto este resultado não foi explicado [68]. O aumento da temperatura de fusão após a biodegradação precedida pela radiação UV pode sugerir o consumo das cadeias degradadas de menor  $T_m$  geradas na etapa de fotodegradação, fazendo com que a temperatura de fusão final situe-se num valor intermediário entre a amostra sem nenhuma degradação e a amostra fotodegradada.

Tabela 24 - Temperatura de fusão ( $T_m$ ) e Cristalinidade do PPcopo e do PHB puros, e de suas fases contidas nas blendas PPcopo/PHB antes e após exposição à radiação UV por 4 semanas seguida ou não de biodegradação no respirômetro de Bartha por 56 dias

Material	Tipo de degradação	$T_m$ (°C)		Cristalinidade (%)	
		PPcopo	PHB	PPcopo	PHB
PHB puro	-	-	173,4	-	63,3
	Biod.	-	172,9	-	56,3
	UV	-	167,2	-	58,9
	UV/Biod.	-	165,0	-	57,2
PPcopo puro	-	148,6	-	26,1	-
	Biod.	150,3	-	21,6	-
	UV	135,3	-	34,4	-
	UV/Biod.	136,7	-	37,1	-
PPcopo/PHB 90/10	-	149,1	173,4	24,8	26,2
	Biod.	148,3	171,8	34,9	41,3
	UV	133,3	147,5	35,9	23,4
	UV/Biod.	136,7	153,6	36,4	34,5
PPcopo/PHB 80/20	-	150,2	174,3	19,9	17,2
	Biod.	148,9	173,7	31,9	29,2
	UV	131,3	152,3	34,8	24,6
	UV/Biod.	133,8	157,9	47,1	-
PPcopo/PHB 70/30	-	149,3	174,1	27,3	38,4
	Biod.	149,4	174,1	34,1	46,6
	UV	139,4	161,9	37,9	27,7
	UV/Biod.	141,3	167,0	39,2	24,8
PPcopo/PHB 60/40	-	150,1	174,7	25,1	40,1
	Biod.	149,7	173,7	30,7	24,3
	UV	136,3	164,4	48,7	24,3
	UV/Biod.	147,3	168,3	37,9	31,2
PPcopo/PHB/ P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10	-	149,2	173,9	28,0	36,1
	Biod.	149,7	173,6	36,3	37,2
	UV	130,6	147,2	42,9	19,3
	UV/Biod.	130,6	150,9	40,4	-

No que se refere à cristalinidade, tem-se primeiramente que, antes de qualquer degradação, o PPcopo e o PHB tiveram as suas cristalinidades reduzidas dentro das blendas. A redução da cristalinidade das fases contidas em uma blenda em relação aos polímeros puros já foi relatada em uma série de estudos [6,31,32,38,41,48,72,287]. Esta redução está relacionada com o impedimento estérico gerado pelas moléculas da outra fase, o que acaba por atrapalhar o empacotamento das cadeias.

Considerando-se os dados de cristalinidade após as degradações, tem-se que o aumento nesta propriedade não pôde ser notado no PHB puro após a exposição à radiação UV. Todavia, a ocorrência de quimio-cristalização para este material já foi mostrada no estudo da sua fotodegradação exposto no capítulo anterior e relacionada com o atraso na perda de massa do PHB fotodegradado. Como as amostras testadas no presente capítulo também apresentaram uma queda na sua capacidade biodegradativa após a fotodegradação (tanto pelos ensaios de perda de massa, como pelos ensaios de respirometria), é possível que o aumento da cristalinidade responsável por esta queda não tenha sido detectado pelos ensaios de DSC ou tenha sido ainda mais superficial no caso nessas amostras. Já a biodegradação com ou sem prévia exposição à radiação UV revelou uma tendência de decréscimo nos valores de cristalinidade do PHB puro. Muitos artigos reportam o aumento de cristalinidade após a biodegradação, devido a este processo ocorrer preferencialmente nas regiões amorfas dos materiais [70,72,261]. Porém, no caso do PHB, é conhecido que, embora haja uma preferência inicial pela região amorfa, a região cristalina também é atingida pelas reações bióticas [288,289]. Sendo assim, pode ocorrer tanto da cristalinidade aumentar como diminuir, dependendo do estágio em que a biodegradação se encontra e, conseqüentemente, da razão entre as regiões cristalinas e amorfas remanescentes na amostra de PHB.

O PPcopo puro apresentou um aumento na sua cristalinidade com a fotodegradação, devido ao fenômeno de quimio-cristalização, cuja ocorrência é bem estabelecida para o polipropileno [231,236]. Após a biodegradação, o PPcopo puro não exposto na câmara de UV apresentou um pequeno decréscimo em sua cristalinidade. Todavia, nenhuma mudança seria esperada neste caso, e este resultado não pôde ser explicado. Já o PPcopo puro exposto à radiação UV apresentou um aumento na sua cristalinidade após a biodegradação, indicando o consumo de cadeias das regiões amorfas afetadas pela fotodegradação. Conforme já foi mencionado no Capítulo 3, as reações de fotodegradação ocorrem preferencialmente nas zonas amorfas, em função da menor impermeabilidade desta região à radiação UV e ao oxigênio.

Continuando a análise da cristalinidade, tem-se que esta propriedade sofreu um aumento para o PPcopo contido nas blendas após a radiação ultravioleta, o que pode ser novamente atribuído à ocorrência de quimio-cristalização. Já para o PHB, houve uma tendência de queda nesta propriedade após a fotodegradação, que foi bastante acentuada para as misturas contendo maiores teores de PHB. Caso a quimio-cristalização do PHB realmente tiver sido impedida dentro das blendas (o que pode ter ocorrido devido ao impedimento estérico gerado pelas moléculas de polipropileno), a queda de massa molar provida pela radiação UV nas moléculas de PHB, aliada a esta redução da cristalinidade, também podem ter contribuído para a maior capacidade biodegradativa das blendas PPcopo/PHB.

Por fim, após a biodegradação sem prévia foto-oxidação, a cristalinidade aumentou para o PHB contido nas blendas em alguns casos (não houve uma tendência) e para o PPcopo contido nas blendas em todos os casos. Este resultado apresentado pelo PPcopo pode ser explicado em função do reordenamento das cadeias deste polímero após as moléculas de PHB (que perturbaram a sua cristalização) terem sido consumidas no processo biodegradativo. A mobilidade das cadeias do PPcopo durante o ensaio de respirometria é possível devido à temperatura de incubação (30°C) situar-se acima da  $T_g$  deste material (2,6°C). Um aumento na cristalinidade da fase PCL foi reportado após a degradação enzimática seletiva da fase PLLA em blendas PCL/PLLA [290]. Já a análise dos valores de cristalinidade após a biodegradação do PHB e do PPcopo contidos nas blendas expostas à radiação UV não mostrou uma tendência nos valores.

#### **4.4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

As análises de MEV foram realizadas de duas maneiras: foram observadas a seção transversal das amostras e a sua superfície após os diversos tipos de degradação empregados. Primeiramente serão mostradas as imagens obtidas a partir da seção transversal e, em seguida, serão apresentadas as imagens obtidas a partir da superfície das amostras.

##### **Seção transversal**

A Figura 54 apresenta a morfologia da seção transversal de algumas das blendas PPcopo/PHB após o ensaio de respirometria por 56 dias (sem prévia exposição à radiação

UV). É importante lembrar que esta seção trata-se da face lateral das amostras que ficou em contato direto com o solo, pois a fratura criogênica foi realizada antes dos materiais serem expostos à biodegradação. As morfologias das blendas antes do processo biodegradativo nas composições apresentadas na Figura 54 já foram expostas ao longo deste trabalho (Figura 7 e Figura 42). As micrografias mostradas nesta figura demonstram os buracos deixados pela biodegradação seletiva das partículas de PHB dispersas na matriz de PPcoco. O consumo seletivo do componente biodegradável já foi apontado na análise morfológica de compósitos PP-g-MAn/fibra de coco [78].

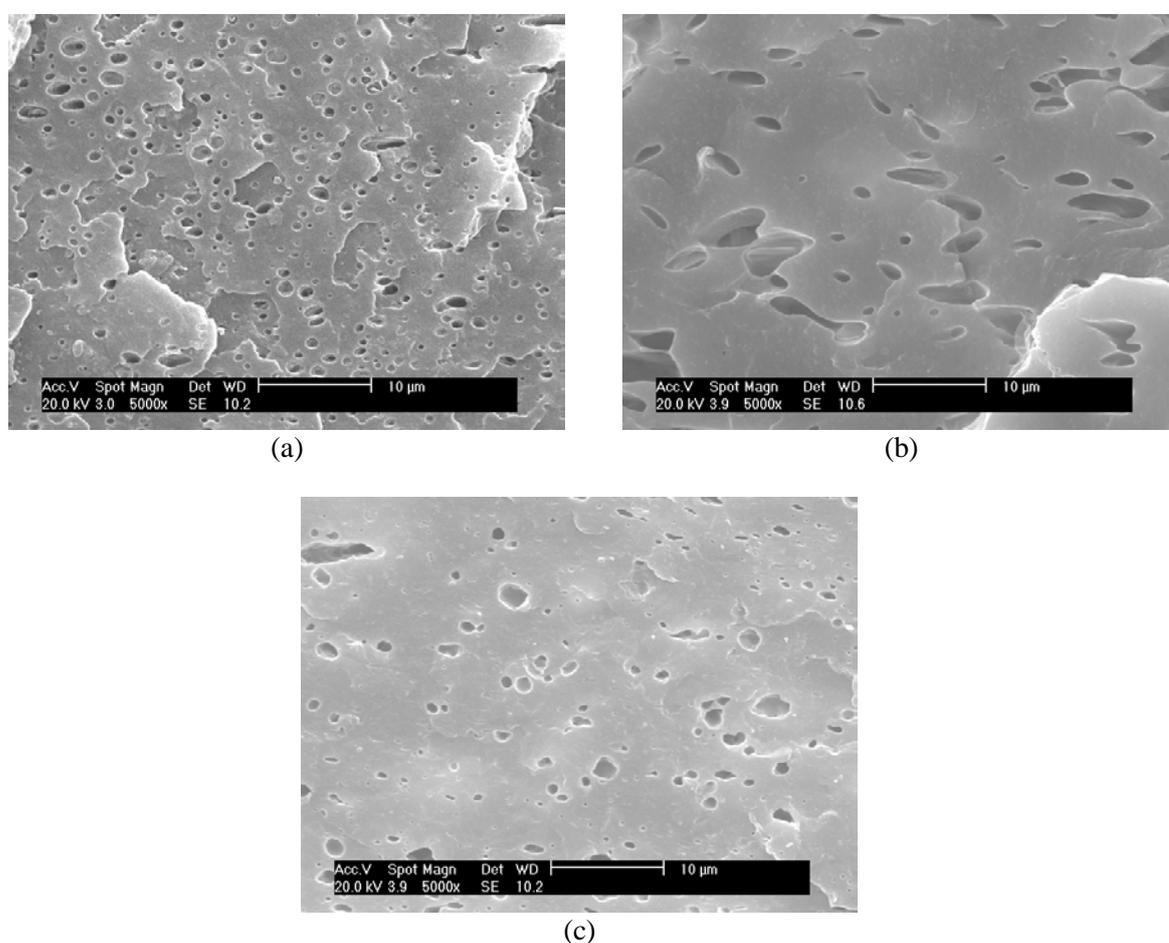


Figura 54 - MEV da seção transversal das amostras após o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias sem prévia exposição à radiação UV: (a) PPcoco/PHB 90/10, (b) PPcoco/PHB 70/30, (c) PPcoco/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10. Aumento de 5000X.

As morfologias da seção transversal de algumas das blendas PPcoco/PHB após a exposição à radiação UV seguida ou não do ensaio de respirometria por 56 dias são apresentadas na Figura 55. Da mesma maneira que as imagens anteriores, a seção transversal das amostras biodegradadas refere-se a face colocada diretamente em contato com o solo

durante os ensaios. É importante comentar também que estas micrografias foram tiradas na seção das amostras em que observou-se que havia efeito da radiação UV (presença de trincas), em cerca de 90  $\mu\text{m}$  a partir da superfície. Esta é a razão pela qual a fase dispersa encontra-se menos esférica nestas imagens, pois sabe-se que a morfologia das seções transversais superficiais de amostras injetadas contém a presença de partículas em forma de elipse, o que ocorre devido à maior deformação na direção do fluxo nestas regiões [284].

Semelhantemente as imagens apresentadas no caso da biodegradação sem prévia exposição à radiação UV, a Figura 55 mostrou a presença dos buracos formados após o consumo das partículas de PHB. Não foi possível notar nas micrografias a biodegradação da fase matriz de PPcopo após a foto-oxidação. Entretanto, só seria possível afirmar isso caso fosse feita uma análise quantitativa (diâmetro da fase dispersa) da mesma região de uma mesma amostra antes e após o ensaio de biodegradação, o que torna-se difícil devido ao recobrimento metálico necessário para a visualização das imagens de MEV de amostras poliméricas.

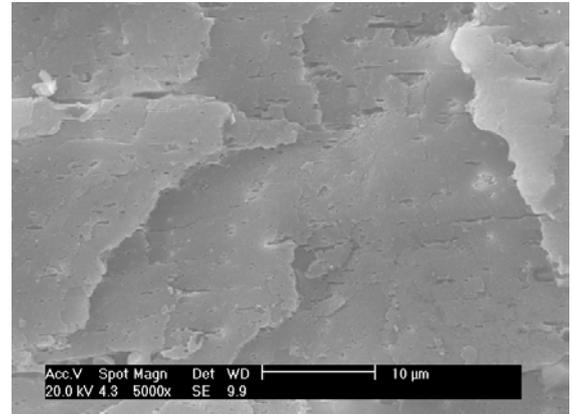
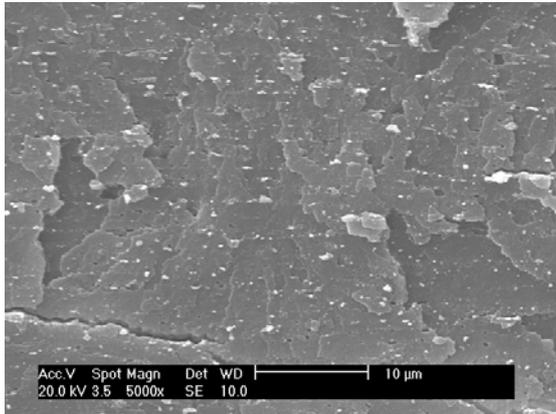
### **Superfície**

As superfícies das amostras de PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB antes da exposição à radiação UV e antes/após 56 dias do ensaio de respirometria encontram-se nas Figuras 56, 57 e 58. A Figura 56 mostra a erosão superficial que ocorreu no PHB após o ensaio de respirometria, o que já era esperado em função da biodegradabilidade deste material. O PPcopo e as blendas PPcopo/PHB 90/10 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 não apresentaram nenhuma alteração na sua morfologia superficial após o ensaio de respirometria. Já as blendas PPcopo/PHB 80/20, 70/30 e 60/40 contém o mesmo padrão visto após o ensaio de perda de massa, ou seja, o acúmulo de partículas na sua superfície, que aumentam com o teor de PHB nas misturas. Este resultado sugere novamente que estas partículas possam ser as de polipropileno não consumidas durante o processo de biodegradação das blendas.

4 semanas de UV / sem biodegradação

4 semanas de UV / 56 dias do ensaio de respirometria

PPcopo/PHB 90/10



PPcopo/PHB 70/30

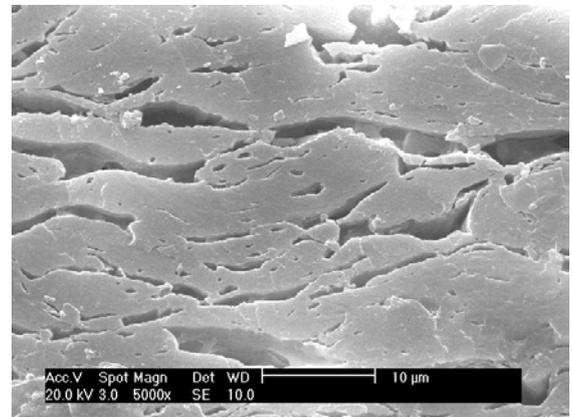
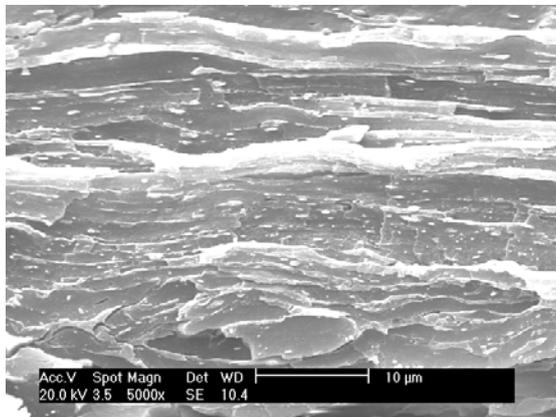
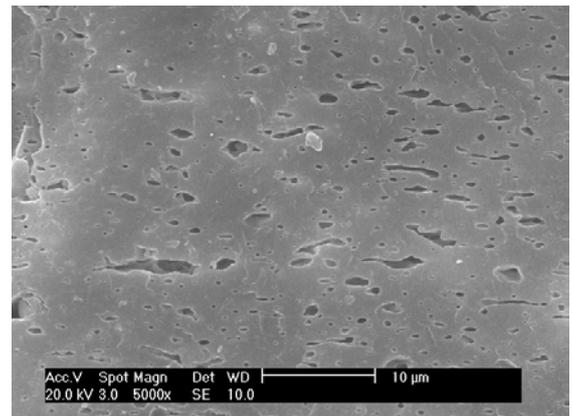
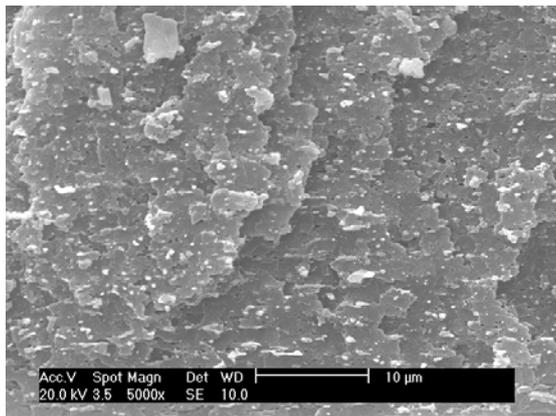
PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA)  
80/20/10

Figura 55 - MEV da seção transversal das blendas PPcopo/PHB 90/10 e 70/30 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 após 4 semanas de UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 5000X

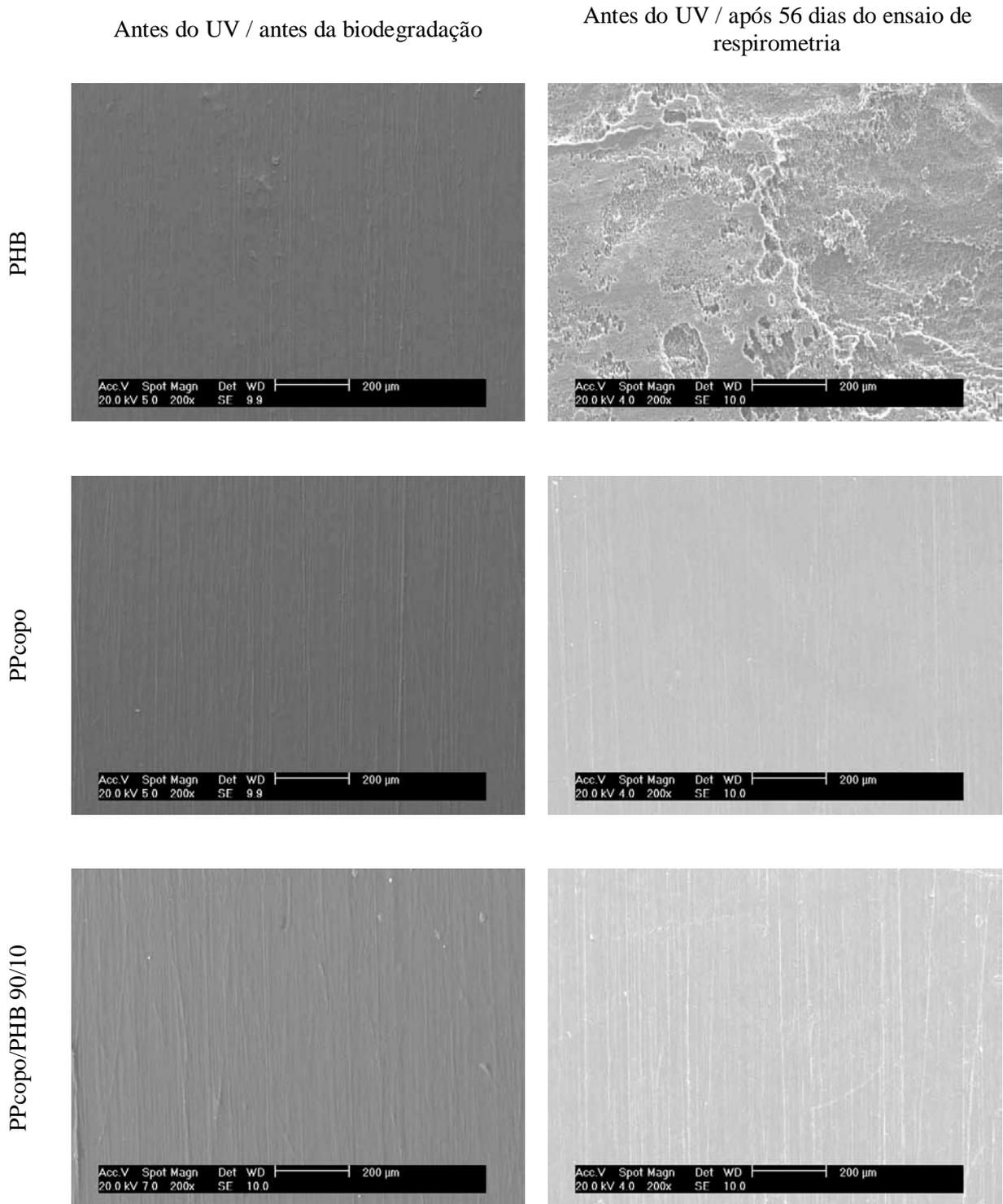


Figura 56 - MEV da superfície das amostras de PHB, PPcopo e blenda PPcopo/PHB 90/10 antes da exposição ao UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X

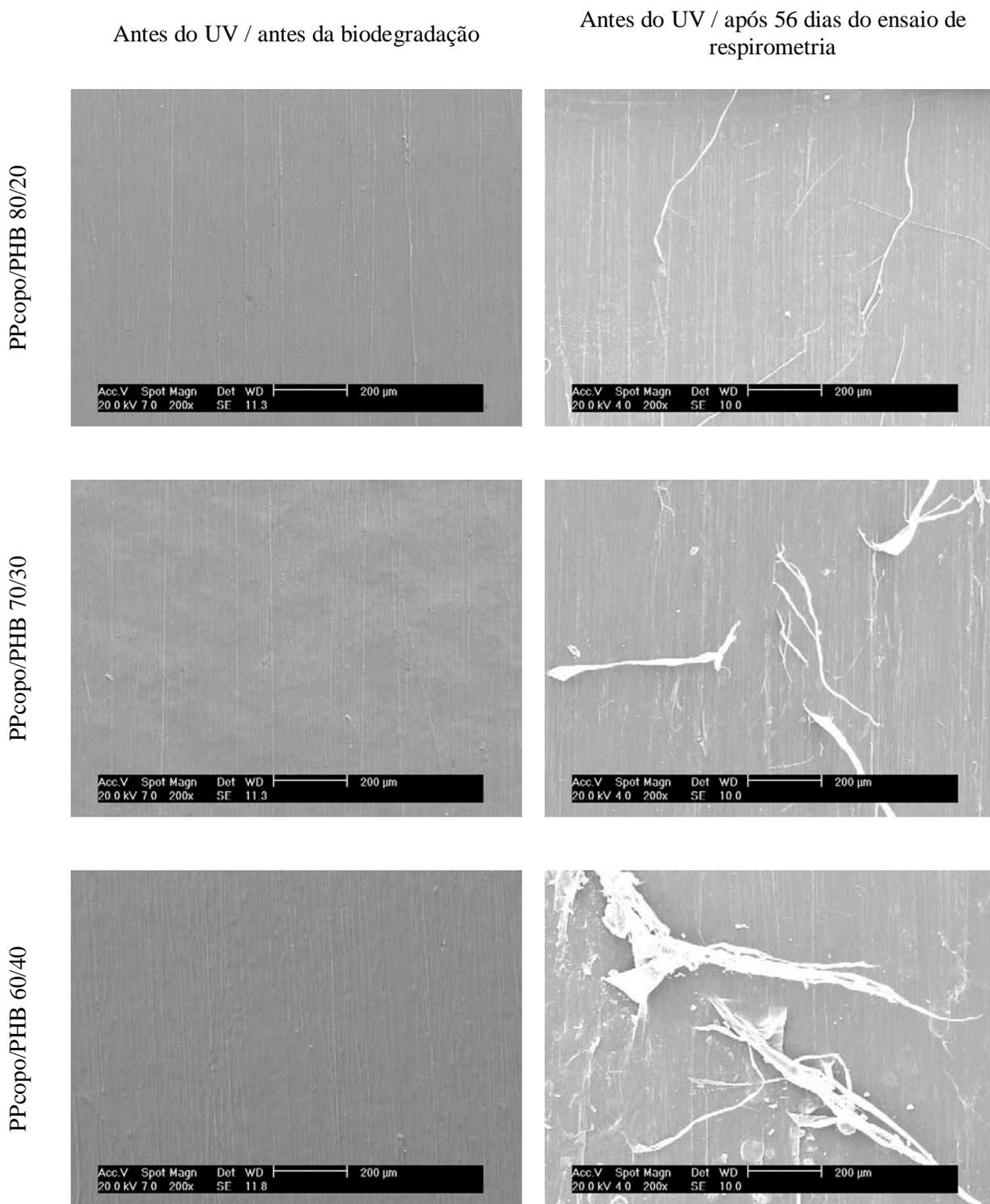


Figura 57 - MEV da superfície das blendas PPcopo/PHB 80/20, 70/30 e 60/40 antes da exposição ao UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X

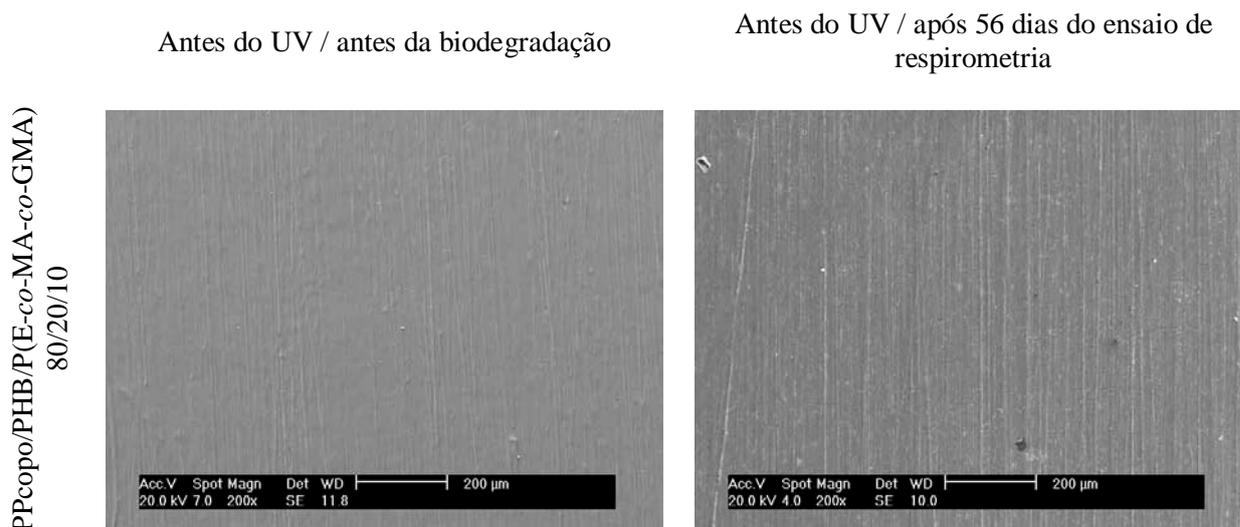


Figura 58 - MEV da superfície da blenda PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 antes da exposição ao UV seguida ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X

As Figuras 59, 60 e 61 mostram a superfície das amostras de PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB após 4 semanas de UV e antes/após 56 dias do ensaio de respirometria. Nestas figuras, os pontos mais claros que são observados na superfície das amostras originam-se das regiões de bordas onde a cobertura metálica de ouro é menos eficaz.

As micrografias dos materiais sujeitos apenas à radiação UV mostram que a medida que se tem mais PHB nas misturas, menos fissuras superficiais são formadas como efeito da fotodegradação. As análises de UV/VIS apresentadas na Figura 62 revelam que a capacidade de penetração da luz ultravioleta é reduzida com o teor de PHB nas misturas PPcopo/PHB, já que quanto mais PHB está presente, mais escuro se torna o material final (este comportamento pode ser visualizado na Figura 63 que será apresentada mais adiante). Uma discussão a respeito do efeito da cor do PHB na transmissão da radiação UV foi realizada no Capítulo 3 desta tese. Além disso, as blendas contendo maiores teores de PHB possuem em maior quantidade um polímero que é mais fotoestável do que o PPcopo, conforme também foi visto no Capítulo 3 deste documento. Sendo assim, tem-se que o efeito da fotodegradação será menos severo nas misturas contendo maiores quantidades de PHB.

Já foi apontado que as lacunas e vazios formados pela radiação UV na superfície das amostras podem facilitar o acesso do oxigênio e das enzimas às camadas poliméricas mais profundas, potencializando as reações de biodegradação posteriores [69,72]. As diversas fissuras vistas nas Figuras 59, 60 e 61 podem ter contribuído, portanto, para a maior capacidade biodegradativa das amostras de PPcopo e PPcopo/PHB pré-submetidas à fotodegradação.

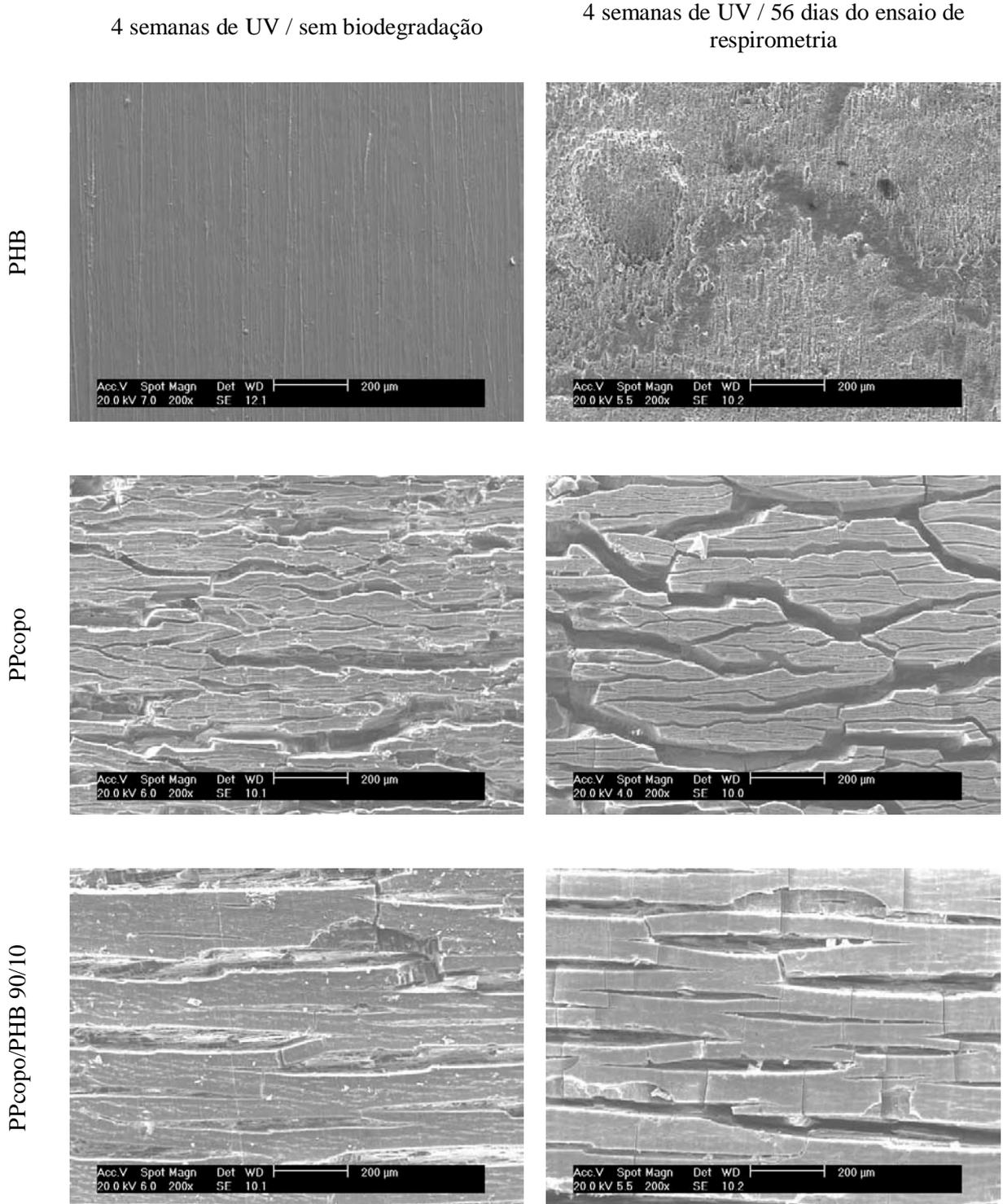


Figura 59 - MEV da superfície das amostras de PHB, PPcopo e blenda PPcopo/PHB 90/10 após 4 semanas de UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X

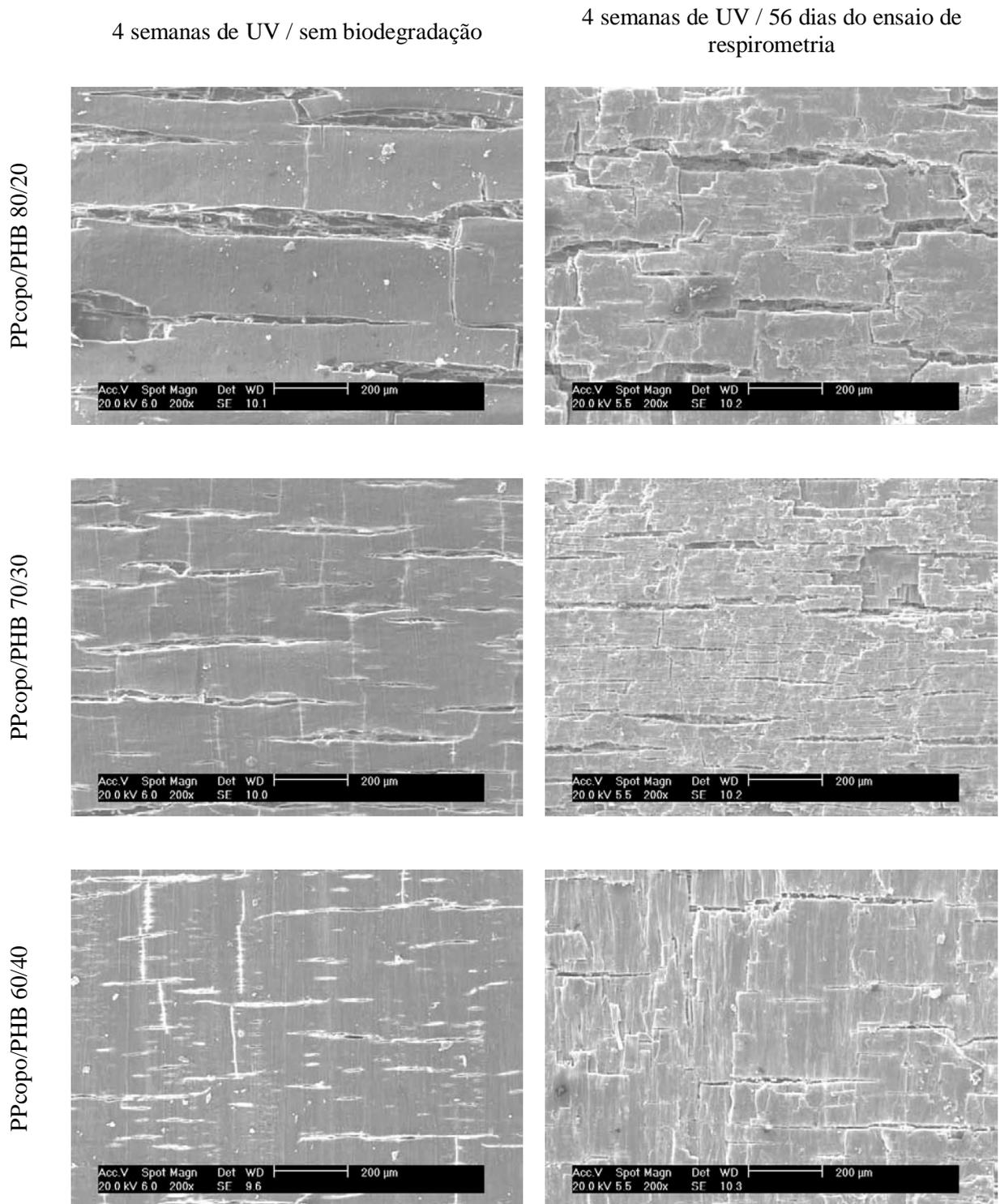


Figura 60 - MEV da superfície das blendas PPcopo/PHB 80/20, 70/30 e 60/40 após 4 semanas de UV seguidas ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X

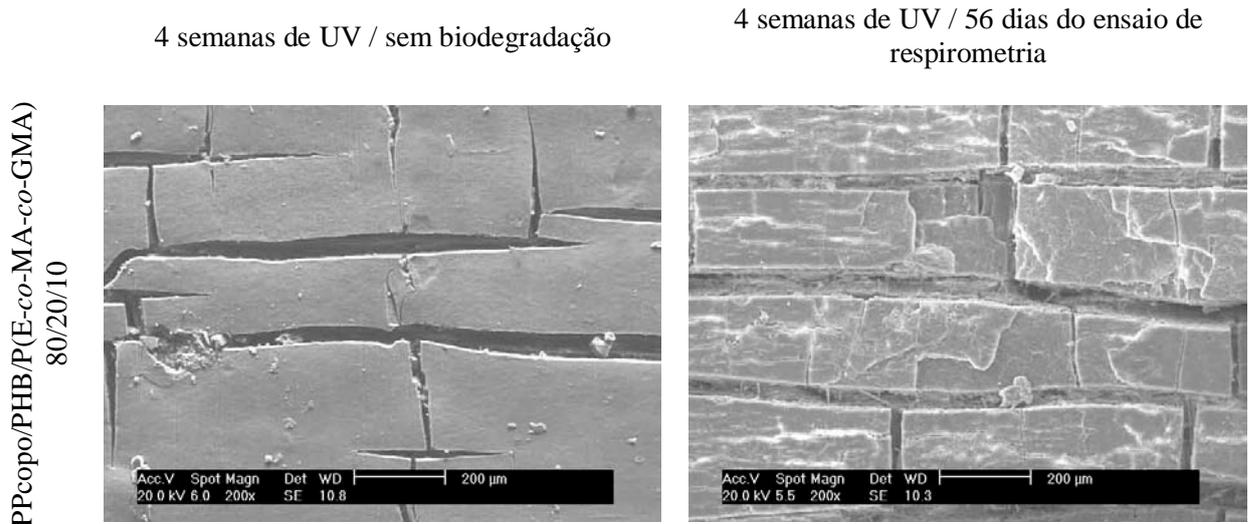


Figura 61 - MEV da superfície da blenda PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 após 4 semanas de UV seguida ou não do ensaio de respirometria por 56 dias. Aumento de 200X

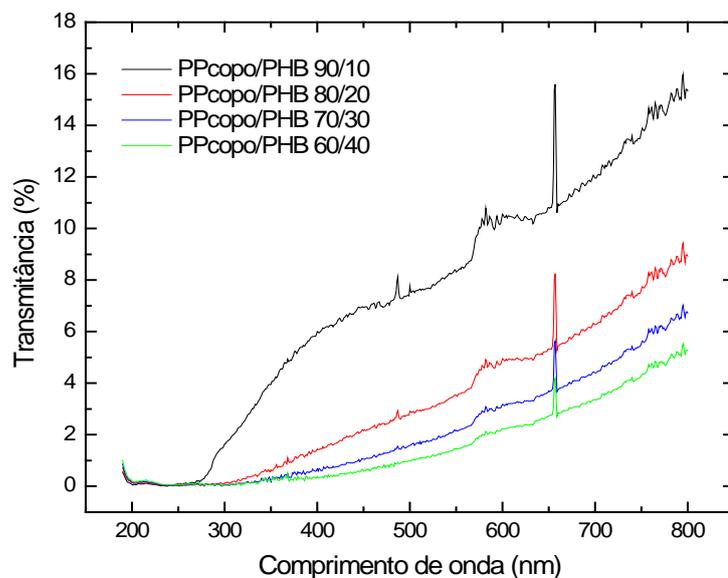


Figura 62 - Espectro UV/VIS das blendas PPcopo/PHB

As morfologias dos materiais após o ensaio de respirometria precedido da exposição à radiação UV não apresentaram muitas mudanças em relação às amostras apenas fotodegradadas. Entretanto, as amostras que sofreram combinação da radiação UV com a biodegradação não apresentaram a formação das partículas na superfície que foram vistas nas amostras que sofreram somente a biodegradação (Figura 57). Isto possivelmente ocorre porque o polipropileno remanescente nas amostras encontra-se muito fragilizado pela ação da radiação UV, não apresentando integridade suficiente para a formação de partículas contínuas.

A Figura 63 mostra as fotografias do PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB antes e após a exposição à radiação UV por 4 semanas e/ou o ensaio de respirometria de Bartha por 56 dias. Após o ensaio de respirometria (sem prévia exposição à UV), pode ser observada a alteração superficial do PHB e das blendas PPcopo/PHB 70/30 e 60/40, evidenciando a biodegradação que ocorreu nestes materiais. As amostras que foram somente expostas à fotodegradação apresentaram uma mudança de coloração devido ao embranquecimento do PHB e ao amarelecimento do PPcopo que ocorrem com a radiação UV. A razão do embranquecimento do PHB já foi explicada no estudo da sua fotodegradação apresentado no Capítulo 3 deste documento. Já no caso do polipropileno, é conhecido que o seu amarelecimento ocorre devido à formação de grupos cromóforos com a fotodegradação que são capazes de absorver a luz visível.

As amostras que sofreram combinação da radiação UV e da biodegradação apresentaram diferenças significativas no seu aspecto. O PHB evidencia que parte da sua camada superficial esbranquiçada foi consumida durante a biodegradação. O PPcopo apresentou alguns pontos escuros na sua superfície, que são frações da terra que ficaram retidas nesta região, mesmo após a lavagem da amostra. A maior penetração de terra nesta amostra ocorre devido às fissuras formadas através da radiação UV. As blendas PPcopo/PHB apresentaram a formação de diversas manchas coloridas após o ensaio de respirometria. Okamoto e colaboradores observaram manchas pretas e vermelhas na superfície de nanocompósitos de PBS após a sua biodegradação [291]. Os autores atribuíram tal resultado ao ataque do material por fungos. Algumas manchas também foram observadas após o ensaio de respirometria das blendas com maiores teores de PHB que não foram previamente expostas à radiação UV, entretanto num grau bem menos acentuado do que nas amostras sujeitas à foto e à biodegradação. Este resultado indica que a prévia fotodegradação de fato foi eficaz em auxiliar a biodegradação das blendas, ou pelo menos foi capaz de contribuir para a adesão de microrganismos em sua superfície.

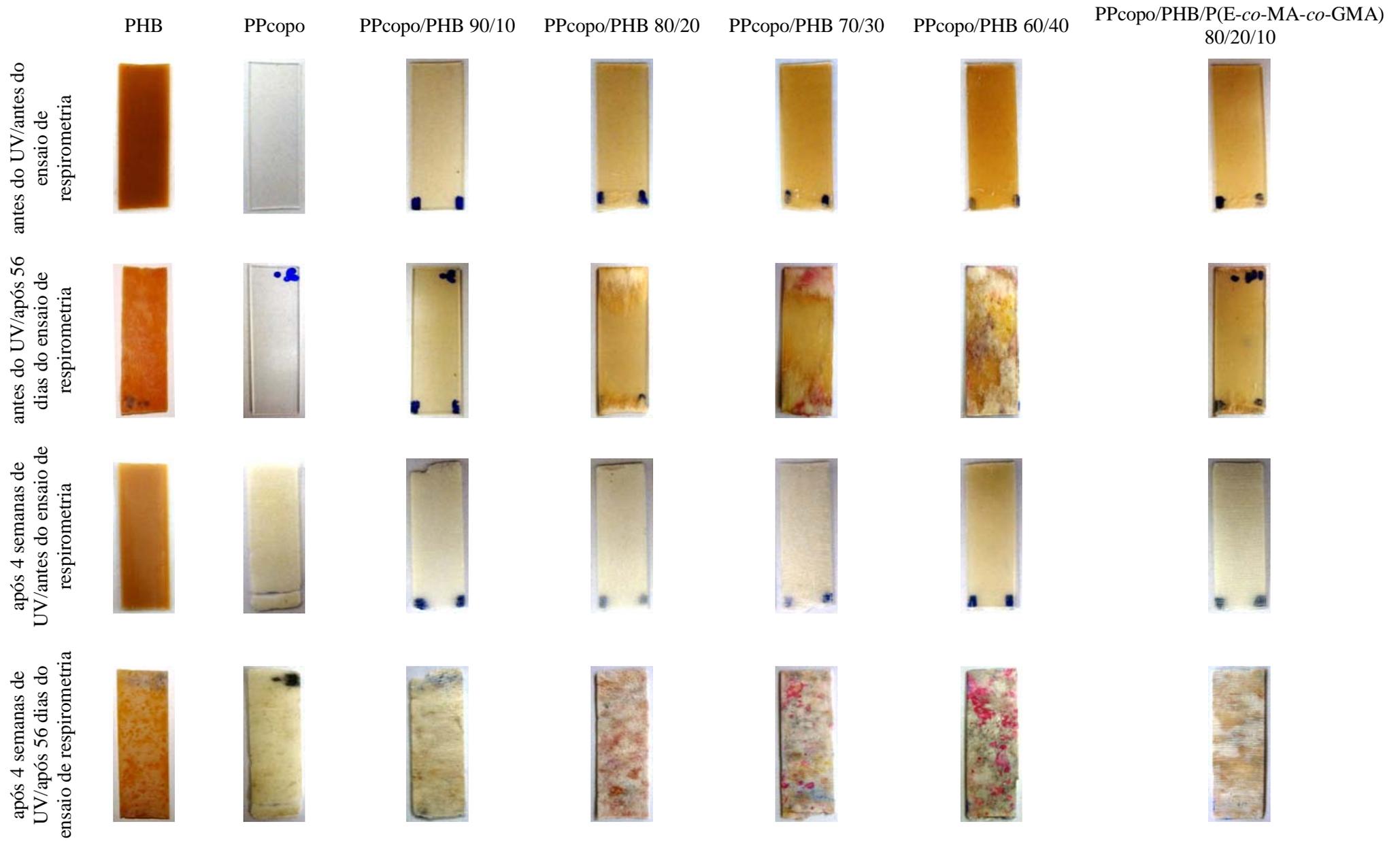


Figura 63 -Fotografias do PHB, PPcopo e blendas PPcopo/PHB antes e após 4 semanas de UV/56 dias do ensaio de respirometria

## 4.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi abordada a influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB. Foi apresentada uma revisão bibliográfica a respeito do efeito da radiação UV na biodegradabilidade de polímeros convencionais, polímeros biodegradáveis e suas misturas. A biodegradação da blenda PP/PHB foi avaliada através de ensaios de perda de massa e de respirometria de Bartha (medida do CO<sub>2</sub> produzido). Foram realizados ensaios complementares de morfologia, análise térmica, mudanças químicas e de massa molar antes e após a biodegradação precedida ou não pela exposição à radiação UV. As principais observações podem ser feitas a partir dos resultados expostos neste capítulo:

- Quanto aos ensaios de perda de massa:
  - A biodegradação da fase PHB foi suprimida dentro das blendas não expostas à radiação UV, o que foi atribuído ao fato do PHB ser a fase dispersa das misturas;
  - A fotodegradação do PHB inicialmente retardou a sua biodegradação;
  - Este tipo de ensaio não ofereceu um resultado preciso para as amostras contendo os polipropilenos que foram previamente fotodegradadas, em razão da fragmentação das mesmas que gerou um erro nos dados coletados.
  
- Quanto aos ensaios de respirometria de Bartha:
  - A prévia fotodegradação retardou a biodegradação do PHB;
  - A prévia fotodegradação acelerou a biodegradação do PPcopo e das blendas PPcopo/PHB 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40, e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10.
  
- Quanto às análises de FTIR e GPC:
  - As cadeias do PPcopo apresentaram uma queda substancial na sua massa molar e a formação de grupos químicos oxidados após a exposição à radiação UV. A análise FTIR do PPcopo após a foto/biodegradação mostrou que parte das moléculas contendo estes grupos químicos foi consumida durante o ensaio de respirometria. Entretanto, a análise de massa molar desta mesma amostra revelou que as moléculas de CO<sub>2</sub> geradas no ensaio de respirometria do PPcopo fotodegradado só

poderiam ser aquelas abaixo de 500 g/mol que não puderam ser detectadas no ensaio de GPC (devido ao limite de exclusão da coluna);

- Dentro de uma blenda PPcopo/PHB 80/20, tanto o PPcopo como o PHB tiveram a sua massa molar reduzida com a fotodegradação;
- Quanto aos ensaios de DSC:
  - A temperatura de fusão dos polímeros puros e das fases contidas nas blendas sofreu uma redução acentuada com a exposição à radiação UV;
  - A temperatura de fusão praticamente não sofreu alterações após a biodegradação, com exceção das fases contidas nas blendas que foram previamente fotodegradadas (principalmente no caso do PHB). Este resultado indicou o consumo de parte das cadeias de menor temperatura de fusão geradas pela radiação UV;
  - Antes da degradação, as cristalinidades das fases PPcopo e PHB foram reduzidas dentro das blendas em relação aos polímeros puros;
  - O PPcopo puro e a sua fase contida nas blendas sofreram quimio-cristalização com a exposição à radiação UV;
  - A cristalinidade do PPcopo contido nas blendas apresentou um aumento após a biodegradação (sem UV). Este resultado indicou um reordenamento das cadeias deste polímero após as moléculas de PHB (que perturbaram a sua cristalização) terem sido consumidas no processo biodegradativo.
- Quanto aos ensaios de MEV:
  - As análises de MEV da seção transversal das amostras biodegradadas mostraram o consumo aparentemente seletivo das partículas de PHB dispersas na matriz de PPcopo;
  - As micrografias superficiais das amostras submetidas apenas à biodegradação revelaram o acúmulo de partículas na superfície das blendas PPcopo/PHB contendo maior teor de PHB, possivelmente formadas pelas cadeias de PPcopo não consumidas pelos microrganismos;
  - Já as análises de MEV superficiais das amostras submetidas somente à fotodegradação mostraram que o seu efeito é menos severo nas blendas contendo maior teor de PHB. Este resultado foi explicado em função da menor sensibilidade

do PHB à fotodegradação, e ao bloqueio na transmissão da radiação UV causado por este polímero.

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

### **5.1 INTRODUÇÃO**

Neste capítulo serão apresentados um resumo e as principais conclusões de cada um dos estudos conduzidos nesta tese. Será feita também uma conclusão final a respeito de todo o estudo e dos materiais abrangidos nesta pesquisa. As contribuições para o conhecimento geradas a partir deste trabalho serão expostas e, por fim, serão dadas sugestões para trabalhos futuros.

### **5.2 RESUMO E CONCLUSÕES PRINCIPAIS DOS ESTUDOS**

Neste tópico será exposto um resumo dos estudos conduzidos nos Capítulos 2, 3 e 4, bem como as principais conclusões que podem ser feitas a partir de cada um deles. Maiores detalhes sobre os resultados obtidos em cada capítulo encontram-se ao final de cada um deles.

#### **5.2.1 Estudo da compatibilização da blenda PP/PHB**

O estudo da compatibilização foi feito para a blenda Polipropileno/Poli(3-hidroxibutirato) (PP/PHB) na composição 80/20 contendo ou não 10% dos seguintes compatibilizantes: polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-*g*-MA<sub>n</sub>), poli(etileno-*co*-acrilato de metila) (P(E-*co*-MA)), poli(etileno-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-GMA)) e poli(etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). A avaliação da compatibilização foi realizada através de análises morfológicas, químicas e ensaios mecânicos (tração e impacto).

Todos os materiais testados são capazes de gerar um efeito compatibilizante na blenda, entretanto em níveis muito diferentes. A seguinte ordem de compatibilização foi observada: P(E-*co*-MA-*co*-GMA) >> P(E-*co*-MA) > P(E-*co*-GMA) ≥ PP-*g*-MA<sub>n</sub>.

No caso do P(E-*co*-MA-*co*-GMA), foram testados três protocolos de mistura para a

obtenção das blendas e o maior incremento na resistência ao impacto ocorre quando este compatibilizante é previamente misturado com o PP, seguido da mistura com o PHB numa segunda etapa. O efeito compatibilizante observado para o PP-*g*-MAN e o P(E-*co*-MA) deve-se às interações físicas (ligação de hidrogênio) que podem ocorrer entre os grupos funcionais destes compatibilizantes e do PHB. Já o P(E-*co*-MA-*co*-GMA) pode promover também a compatibilização reativa através da ligação química entre o grupo epóxi contido na função GMA com os grupos COOH terminais do PHB. O uso deste material gera uma morfologia muito fina com forte adesão entre as fases e impede a deterioração das propriedades mecânicas da blenda após a adição de 20% de um polímero frágil como o PHB. O P(E-*co*-GMA) não promove uma compatibilização tão efetiva como seria esperado em função deste copolímero conter o grupo GMA reativo, o que pode ser devido as suas propriedades (composição e temperatura de transição vítrea) e/ou ao método de mistura empregado.

### **5.2.2 Estudo da fotodegradação do PHB**

A fotodegradação do PHB foi investigada expondo-se este material numa câmara de envelhecimento artificial por 3, 6, 9 e 12 semanas. O efeito da radiação UV foi monitorado através de mudanças na sua massa molar, estruturas química e cristalina, bem como nas suas propriedades térmicas, morfológicas, óticas, mecânicas e de biodegradação.

A radiação UV gera diversas mudanças no PHB, tais como: reações de cisão (que são predominantes) e reações de reticulação, formação de grupos carbonila, redução na temperatura de fusão e nas propriedades mecânicas, aumento superficial da cristalinidade, fissuramento e embranquecimento da superfície do PHB, além de um atraso inicial da sua biodegradação. Este atraso está relacionado com uma fina camada superficial que tem a sua cristalinidade aumentada com a fotodegradação. Uma vez que esta camada é consumida, a aceleração na biodegradação ocorre possivelmente devido às moléculas degradadas abaixo desta camada superficial, as quais não se reorganizaram em cristais.

O PHB apresenta um perfil de degradação muito pronunciado quando exposto à radiação UV. Este comportamento se deve à coloração escura e opaca que a amostra de PHB estudada adquire após o seu processamento no estado fundido e/ou à alta absorção da luz pelos grupos cromóforos presentes no PHB, o que bloqueia a penetração da radiação UV ao longo do corpo-de-prova.

### **5.2.3 Estudo da influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB**

As blendas PP/PHB nas composições 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e PP/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10 foram submetidas à radiação UV por 2 e 4 semanas e tiveram a sua biodegradabilidade avaliada por ensaios de perda de massa e de respirometria de Bartha (medida da produção de CO<sub>2</sub>). Os materiais antes e após as diferentes degradações foram caracterizados através de análises químicas, térmicas, morfológicas e de massa molar.

Antes de qualquer degradação, a biodegradação da fase PHB é suprimida dentro das blendas. Tal resultado ocorre em função do PHB constituir a fase dispersa das misturas, não apresentando conectividade dos seus domínios, o que dificulta o acesso dos microrganismos as suas cadeias. Este estudo confirmou que a fotodegradação prévia inicialmente retarda a biodegradação do PHB. Já no caso do PP e de todas as blendas PP/PHB, as amostras expostas à radiação UV apresentam uma maior produção de CO<sub>2</sub>. O maior potencial biodegradativo do PP é atribuído às cadeias oxidadas e de massa molar muito reduzida que são formadas durante a sua fotodegradação, as quais apresentam maior possibilidade de serem assimiladas pelos microrganismos.

## **5.3 CONCLUSÕES FINAIS**

O tema de pesquisa principal desta tese foi a blenda polimérica PP/PHB. A motivação de estudo desta blenda foi o grande problema trazido pelo acúmulo de lixo plástico no meio ambiente. Optou-se por misturar um polímero não biodegradável, mas altamente utilizado devido as suas boas propriedades mecânicas e baixo custo (o PP), com um polímero inerentemente biodegradável, entretanto pouco utilizado devido as suas pobres propriedades mecânicas e alto custo (o PHB). Esta mistura havia sido muito pouco estudada até o momento e este trabalho se propôs a investigar a sua compatibilização (devido à imiscibilidade e incompatibilidade geradas pelas diferentes estruturas químicas do PP e do PHB), e a acelerar a sua decomposição no solo induzindo-se a biodegradação do PP através da prévia fotodegradação das misturas. Encontrou-se também a necessidade do estudo da fotodegradação individual do PHB, em virtude da carência de trabalhos na literatura sobre o assunto.

Os quatro compatibilizantes testados para a blenda PP/PHB apresentaram uma certa eficiência em diferentes níveis e o melhor desempenho foi obtido com o uso do copolímero de etileno com acrilato de metila e metacrilato de glicidila (P(E-*co*-MA-*co*-GMA)). Foi constatado que a adição de 20% de PHB ao PP gerou uma considerável queda nas propriedades mecânicas, entretanto a adição de 10% do P(E-*co*-MA-*co*-GMA) à mistura impediu que esta queda ocorresse, mantendo-se as mesmas propriedades antes e após a adição do PHB.

A presença de PHB pôde trazer alguma biodegradabilidade para as blendas, porém a níveis bem menores do que se esperaria caso todo o PHB contido nas misturas fosse decomposto na mesma velocidade observada para o PHB puro. A estratégia utilizada da fotodegradação prévia foi capaz de acelerar a biodegradação do PP puro e de todas as blendas estudadas, inclusive da mistura contendo o P(E-*co*-MA-*co*-GMA). A blenda compatibilizada com este copolímero, torna-se, portanto, uma opção de um material com boas propriedades mecânicas (superiores às do PP puro) e com um certo nível de biodegradabilidade. Esta biodegradabilidade parcial é trazida, primeiramente, pela presença do PHB e tem a possibilidade de ser aprimorada pelo efeito da radiação UV contida na luz solar quando estes materiais forem dispostos em aterros ao final de sua vida útil. Deve-se atentar, no entanto, ao fato de que a presença de PHB e as mudanças trazidas pela radiação UV não permitem a classificação de nenhuma das misturas estudadas como biodegradáveis, apenas as tornam mais suscetíveis à ocorrência dos processos biológicos. Todavia, para que estes processos ocorram, os materiais devem ser dispostos corretamente no solo, permitindo o seu contato com a radiação solar e com todos os agentes responsáveis pela biodegradação (microrganismos, água, oxigênio, pH e temperatura adequados, etc). No caso da fase polipropileno, entretanto, apenas as suas cadeias contendo massa molar drasticamente reduzida pela ação da radiação UV apresentarão alguma possibilidade de serem bioassimiladas pelos microrganismos.

O estudo da fotodegradação do PHB mostrou que este polímero sofre fragilização pela ação da radiação UV, entretanto, este efeito não é tão severo como no caso do PP, por exemplo. Esta pode ser uma vantagem do PHB no que se refere às aplicações em ambientes externos, entretanto, dependendo-se do desempenho necessário para a aplicação, pode ser necessária a fotoestabilização do PHB. As mudanças geradas pela radiação UV mostraram inicialmente retardar a biodegradação do PHB, todavia isto não se constitui de uma grande desvantagem. O PHB fotodegradado continuou a apresentar uma crescente perda de sua

massa com o tempo e o efeito antagônico da foto na biodegradação foi superado em tempos mais longos de compostagem.

## **5.4 CONTRIBUIÇÕES PARA O CONHECIMENTO**

As principais contribuições para o conhecimento a partir do trabalho desenvolvido nesta tese foram:

- Avaliação da compatibilização do PP e do PHB testando-se vários materiais contendo diferentes grupos funcionais;
- Análise da melhora nas propriedades mecânicas das misturas através da adição dos compatibilizantes separando-se a contribuição devido à natureza elastomérica de alguns dos compatibilizantes adicionados, e a contribuição devido à compatibilização efetiva das misturas;
- Estudo do efeito da fotodegradação sobre uma série de propriedades de interesse do PHB;
- Análise da influência da mistura com um componente não biodegradável e presente em maior quantidade na biodegradação da fase PHB, e a sua relação com a morfologia apresentada pelas misturas;
- Verificação da influência de uma anterior ação da radiação UV sobre a biodegradabilidade do PP, do PHB e das misturas PP/PHB;
- Discussão acerca da eficiência e dos desvios apresentados por diferentes técnicas de avaliação da biodegradação de materiais previamente submetidos ou não à fotodegradação.

## **5.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

As sugestões para trabalhos futuros visando o aprofundamento dos resultados apresentados nesta tese serão divididas de acordo com os temas específicos estudados, conforme segue.

### 5.5.1 Estudo da compatibilização da blenda PP/PHB

- Estudo do efeito do protocolo de mistura para a blenda contendo o compatibilizante P(E-*co*-GMA), com o intuito de esclarecer se o menor desempenho do que o esperado obtido para este material ocorreu devido a sua mistura inicial com o PP;
- Avaliação da tensão interfacial das pré-misturas PP/compatibilizante, visando verificar a existência de diferentes afinidades entre o PP e os compatibilizantes;
- Visualização da morfologia da blenda contendo o P(E-*co*-MA-*co*-GMA) através de microscopia eletrônica de transmissão tingindo-se previamente as fases, para identificar a localização do compatibilizante;
- Quantificação da morfologia (comparação do diâmetro médio da fase dispersa das blendas antes e após a adição dos compatibilizantes);
- Ensaios de reologia das blendas compatibilizadas ou não, com o intuito de se identificar pelos valores de viscosidade uma maior massa molar gerada pela reação química no caso dos copolímeros contendo o grupo GMA reativo.

### 5.5.2 Estudo da fotodegradação do PHB

- Estudo da purificação do PHB com o intuito de esclarecer se esta tem algum efeito sobre a sua cor e sobre o seu comportamento diante da radiação UV;
- Avaliação do PHB proveniente de diferentes fontes e a comparação da sua fotodegradação com o PHB estudado neste trabalho;
- Análise mais aprofundada das reações de fotodegradação do PHB, utilizando-se, por exemplo, sistemas existentes de exposição à radiação UV acoplados a um equipamento FTIR, que permite a identificação *on-line* dos produtos gerados pela fotodegradação;
- Estudo da fotoestabilização do PHB.

### **5.5.3 Estudo da influência da fotodegradação sobre a biodegradação da blenda PP/PHB**

- Controle da morfologia da blenda PP/PHB, através do teor de PHB utilizado e da razão de viscosidade entre as fases, com o intuito de fazer com que o PHB seja a fase contínua ou co-contínua das misturas, e o estudo deste efeito na velocidade de biodegradação da fase PHB;
- Identificar a natureza das partículas formadas após a biodegradação na superfície das blendas PP/PHB não expostas à radiação UV, através, por exemplo, do uso de um microscópio acoplado a um espectrômetro;
- Estudo do mecanismo de fotodegradação da blenda PP/PHB, visando esclarecer se ocorre alguma interação entre os componentes desta mistura e como isto é afetado pela presença do compatibilizante;
- Submeter o PP e as blendas PP/PHB à radiação UV por períodos mais longos e estudar a relação tempo de fotodegradação x biodegradabilidade dos materiais;
- Acompanhar e quantificar a morfologia da mesma região de uma mesma amostra das blendas PP/PHB antes e após o ensaio de biodegradação precedido ou não de exposição à radiação UV, com o intuito de se determinar com precisão se a fase matriz também está sendo consumida pelos microrganismos. Isto pode ser realizado, por exemplo, através do uso de um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (MEV ambiental), onde não há a necessidade de metalização das amostras poliméricas;
- Avaliação da biodegradação através do Teste de Sturm e de respirômetros automáticos existentes (acoplados a equipamentos de FTIR ou cromatógrafos gasosos, onde são realizadas a captura do CO<sub>2</sub> produzido), visando avaliar se estes métodos forneceriam um menor desvio padrão do que o respirômetro de Bartha.

## CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> Garbim, L. *Reciclagem municipal atinge só 0,03% do lixo*. O Estado de São Paulo, Caderno Cidades, 2002, p. 4.
- <sup>2</sup> Abrelpe (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil (2009)*. Documento consultado a partir do *website* [www.abrelpe.org.br](http://www.abrelpe.org.br), visitado em Julho/2010.
- <sup>3</sup> Apresentação *Plásticos e o meio ambiente*, consultada a partir do *website* [www.resbrasil.com.br](http://www.resbrasil.com.br), visitado em Fevereiro/2006.
- <sup>4</sup> Camargo, L. *Aquecimento nas alturas*. Revista Veja, 01/08/07, p. 116.
- <sup>5</sup> Rosa, D. S.; Filho, R. P. *Biodegradação - um ensaio com polímeros*. Editora Moara, Itatiba, São Paulo e Editora Universitária São Francisco, Bragança Paulista, São Paulo, 2003.
- <sup>6</sup> Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. *Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers*. Journal of Materials Science, 2000, 35, 523– 545.
- <sup>7</sup> Revista Meio Ambiente Industrial, 2000, 24 (23), 44-45.
- <sup>8</sup> Parra, D. F.; Rodrigues, J. A. F. R.; Lugao, A. B. *Use of gamma-irradiation technology in the manufacture of biopolymer-based packaging films for shelf-stable foods*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, 236, 563-566.
- <sup>9</sup> Rodrigues, J. A. F. R.; Parra, D. F.; Lugao, A. B. *Crystallization on films of PHB/PEG blends. Evaluation by DSC*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 79(2), 379-381.
- <sup>10</sup> Cheng, G.; Cai, Z.; Wang, L. *Biocompatibility and biodegradation of poly(hydroxybutyrate) /poly(ethylene glycol) blend films*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004, Volume Date 2003, 14(12), 1073-1078.
- <sup>11</sup> Zhang, Q.; Zhang, Y.; Wang, F.; Liu, L.; Wang, C. *Thermal properties of PHB/PEG blends*. Journal of Materials Science & Technology, 1998, 14(1), 95-96.
- <sup>12</sup> Chiu, H.-J. *Segregation morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-10% 3-hydroxyvalerate)/poly(vinyl acetate) blends as studied via small angle X-ray scattering*. Polymer, 2005, 46(11), 3906-3913.
- <sup>13</sup> El-Taweel, S. H.; Stoll, B.; Hoehne, G. W. H.; Mansour, A. A.; Seliger, H. *Stress-strain behavior of blends of bacterial polyhydroxybutyrate*. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6), 2528-2537.

- 
- <sup>14</sup> Abou-Aiad, T. H.; El-Sabee, M. Z.; Abd-El-Nour, K. N.; Saad, G. R.; El-Sayed, El-Sayed A.; Gaafar, E. A. *Miscibility and the specific interaction of polyhydroxybutyrate blended with polyvinylacetate and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) with some biological applications*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(9), 2363-2374.
- <sup>15</sup> Shafee, E. E. *Investigation of the phase structure of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) blends by dielectric relaxation spectroscopy*. *European Polymer Journal*, 2001, 37(3), 451-458.
- <sup>16</sup> Hay, J. N.; Sharma, L. *Crystallisation of poly(3-hydroxybutyrate)/polyvinyl acetate blends*. *Polymer*, 2000, 41(15), 5749-5757.
- <sup>17</sup> Chiu, H.-J.; Chen, H.-L.; Lin, T.-L.; Lin, J. S. *Phase Structure of Poly(3-hydroxy butyrate)/Poly(vinyl acetate) Blends Probed by Small-Angle X-ray Scattering*. *Macromolecules*, 1999, 32(15), 4969-4974.
- <sup>18</sup> An, Y.; Li, L.; Dong, L.; Mo, Z.; Feng, Z. *Nonisothermal crystallization and melting behavior of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)-Poly(vinyl-acetate) blends*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, 37(5), 443-450.
- <sup>19</sup> Kumagai, Y.; Doi, Y. *Enzymic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, 36(3), 241-248.
- <sup>20</sup> Li, J.; He, Y.; Inoue, Y. *Spontaneous thinning/thickening deformation observed for plastic blend films and some factors affecting film deformation*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(23), 2736-2743.
- <sup>21</sup> Xing, P.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z.; Avella, M.; Martuscelli, E. *Miscibility and Crystallization of Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) and Poly(*p*-vinylphenol) Blends*. *Macromolecules*, 1997, 30(9), 2726-2733.
- <sup>22</sup> Iriondo, P.; Iruin, J. J.; Fernandez-Berridi, M. J. *Association Equilibria and Miscibility Prediction in Blends of Poly(vinylphenol) with Poly(hydroxybutyrate) and Related Homo- and Copolymers: An FTIR Study*. *Macromolecules*, 1996, 29(17), 5605-5610.
- <sup>23</sup> Liu, J.; Jungnickel, B.-J. *Crystallization and morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate) blends. I. Spherulitic morphology and growth by polarized microscopy*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(9), 873-882.
- <sup>24</sup> Chiu, H.-J.; Chen, H.-L.; Lin, J. S. *Crystallization induced microstructure of crystalline/crystalline poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate) blends probed by small angle x-ray scattering*. *Polymer*, 2001, 42(13), 5749-5754.
- <sup>25</sup> Edie, S. L.; Marand, H. *Study of miscible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(3-hydroxybutyrate)*. *Polymer Preprints*, 1991, 32(3), 329-330.
- <sup>26</sup> Marand, H.; Collins, M. *Crystallization and morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate) blends*. *Polymer Preprints*, 1990, 31(1), 552-553.

- 
- <sup>27</sup> An, Y.; Dong, L.; Li, G.; Mo, Z.; Feng, Z. *Miscibility, crystallization kinetics, and morphology of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) and poly(methyl acrylate) blends*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(14), 1860-1867.
- <sup>28</sup> Gonzalez, A.; Iriarte, M.; Iriondo, P. J.; Irui, J. J. *Miscibility and carbon dioxide transport properties of blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) and a poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile) copolymer*. *Polymer*, 2002, 43(23), 6205-6211.
- <sup>29</sup> Lee, J.-C.; Nakajima, K.; Ikehara, T.; Nishi, T. *Miscibility in blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1997, 35(16), 2645-2652.
- <sup>30</sup> Iordanskii, A. L.; Pankova, Y. N.; Yakovlev, V. V.; Ol'khov, A. A.; Shershnev, V. A.; Vlasov, S. V.; Potapov, E. E. *Impact of morphology upon physical properties in environmentally friendly blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) and synthetic polymers with different hydrophilicity*. *Polymer Analysis, Degradation, and Stabilization*, 2005, 1-14.
- <sup>31</sup> Silva, C. E. R. *Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Polietileno de baixa densidade (PEBD)*. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- <sup>32</sup> Ol'Khov, A. A.; Iordanskii, A. L.; Zaikov, G. E.; Shibryaeva, L. S.; Litvinov, I. A.; Vlasov, S. V. *Morphologically special features of poly(3-hydroxybutyrate)/low-density polyethylene blends*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2000, 39(5), 783-792.
- <sup>33</sup> Rychly, J.; Csomorova, K.; Janigova, I.; Broska, R.; Bakos, D. *Thermogravimetry of poly(beta-hydroxybutyrate) and its blends with polypropylene and poly(methyl methacrylate)*. *Iranian Journal of Polymer Science & Technology (English Edition)*, 1995, 4(4), 274-282.
- <sup>34</sup> Graebing, D.; Bataille, P. *Polypropylene/poly(hydroxybutyrate) blends: preparation of a grafted copolymer and its use as surface-active agent*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1994, 33(3), 341-356.
- <sup>35</sup> Pachekoski, W. M.; Agnelli, J. A. M.; Belem, L. P. *Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing*. *Materials Research*, 2009, 12(2), 159-164.
- <sup>36</sup> Lee, S. N.; Lee, M. Y.; Park, W. H. *Thermal stabilization of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(glycidyl methacrylate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(13), 2945-2952.
- <sup>37</sup> Lee, M. S.; Park, W. H. *Compatibility and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(glycidyl methacrylate) blends*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2001, Volume Date 2002, 40(3), 351-358.
- <sup>38</sup> Arcana, I. M.; Sulaeman, A.; Pandiangan, K. D.; Handoko, A.; Ledyastuti, M. *Synthesis of polyblends from polypropylene and poly(R,S)- $\beta$ -hydroxybutyrate, and their characterization*. *Polymer International*, 2006, 55, 435-440.

- 
- <sup>39</sup> Santos, P. A.; De Paoli, M.-A.; Rosa, D. S. *Blendas PP/PHB oxibiodegradáveis*. Congresso Plastshow, 2010, São Paulo.
- <sup>40</sup> Tertyshnaya, J. V.; Shibryaeva, L. S.; Zaikov, G. E. *Crystallisation behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) and ethylene-propylene copolymer blends*. Journal of the Balkan Tribological Association, 2003, 9(2), 285-290.
- <sup>41</sup> Greco, P.; Martuscelli, E. *Crystallization and thermal behaviour of poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends*. Polymer, 1989, 30(8), 1475-1483.
- <sup>42</sup> Tertyshnaya, J. V.; Shibryaeva, L. S.; Popov, A. A. *Thermal properties and destruction of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and ethylene-propylene copolymer*. Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites, 2002, 2, 175-181.
- <sup>43</sup> Chen, W.; David, D. J.; MacKnight, W. J.; Karasz, F. E. *Miscibility and morphology of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl butyral)*. Polymer, 2001, 42(20), 8407-8414.
- <sup>44</sup> Calvão, P. S. *Obtenção e caracterização de misturas do polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-3HV] com elastômeros*. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2009.
- <sup>45</sup> Avella, M.; Martuscelli, E.; Orsello, G.; Raimo, M.; Pascucci, B. *Poly(3-hydroxybutyrate)/poly(methylene oxide) blends: thermal, crystallization and mechanical behavior*. Polymer, 1997, 38(25), 6135-6143.
- <sup>46</sup> Scandola, M. *Polymer blends based on bacterial poly(3-hydroxybutyrate)*. Canadian Journal of Microbiology, 1995, 41(1), 310-315.
- <sup>47</sup> Lotti, N.; Pizzoli, M.; Ceccorulli, G.; Scandola, M. *Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates*. Polymer, 1993, 34(23), 4935-4940.
- <sup>48</sup> Parulekar, Y.; Mohanty, A. K. *Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene*. Green Chemistry, 2006, 8(2), 206-213.
- <sup>49</sup> Lee, H. K.; Ismail, J.; Kammer, H. W.; Bakar, M. A. *Melt reaction in blends of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and epoxidized natural rubber (ENR-50)*. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(1), 113-129.
- <sup>50</sup> Yoon, J.-S.; Lee, W.-S.; Jin, H.-J.; Chin, I.-J.; Kim, M.-N.; Go, J.-H. *Toughening of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(cis-1,4-isoprene)*. European Polymer Journal, 1999, 35(5), 781-788.
- <sup>51</sup> Wang, X.; Peng, S.; Dong, L. *Effect of poly(vinyl acetate) (PVAc) on thermal behavior and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(propylene carbonate) (PHB/PPC) blends*. Colloid and Polymer Science, 2005, 284(2), 167-174.

- 
- <sup>52</sup> Ceccorulli, G.; Scandola, M.; Adamus, G. *Compatibilizing effect of a graft copolymer on bacterial poly(3-hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(13), 1390-1399.
- <sup>53</sup> Cimmino, S.; Iodice, P.; Silvestre, C. *Poly(3-D(-)hydroxybutyrate)/atactic poly(methyl methacrylate) blends. Morphology, miscibility and crystallization relationships*. *Thermochimica Acta*, 1998, 321(1-2), 89-98.
- <sup>54</sup> Avella, M.; Errico, M. E.; Immirzi, B.; Malinconico, M.; Falcigno, L.; Paolillo, L. *Preparation of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends by reactive blending and their characterization*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998, 199(9), 1901-1907.
- <sup>55</sup> Siciliano, A.; Seves, A.; Marco, T. De; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C. *Miscibility and Thermal and Crystallization Behaviors of Poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)/Atactic Poly(methyl methacrylate) Blends*. *Macromolecules*, 1995, 28(24), 8065-8072.
- <sup>56</sup> Bain, D. R.; Goodwin, A. A.; Hay, J. N. *Miscible biocompatible blends*. *Macromolecular Reports*, 1994, A31(6&7), 1135-1141.
- <sup>57</sup> Canetti, M.; Sadocco, P.; Siciliano, A.; Seves, A. *Investigation of the phase structure of poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)/atactic poly(methyl methacrylate) blends by small-angle x-ray scattering*. *Polymer*, 1994, 35(13), 2884-2887.
- <sup>58</sup> Kim, M.-N.; Lee, A.-R.; Lee, K.-H.; Chin, I.-J.; Yoon, J.-S. *Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate) or poly(ethylene oxide)*. *European Polymer Journal*, 1999, 35(6), 1153-1158.
- <sup>59</sup> Yoon, J.-S.; Oh, S.-H.; Kim, M.-N. *Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends*. *Polymer*, 1998, 39(12), 2479-2487.
- <sup>60</sup> Zhang, L. L.; Goh, S. H.; Lee, S. Y.; Hee, G. R. *Miscibility, melting and crystallization behavior of two bacterial polyester/poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend systems*. *Polymer*, 1999, Volume Date 2000, 41(4), 1429-1439.
- <sup>61</sup> Lima, J. A.; Felisberti, M. I. *Poly(hydroxybutyrate) and epichlorohydrin elastomers blends: Phase behavior and morphology*. *European Polymer Journal*, 2006, 42(3), 602-614.
- <sup>62</sup> Shafee, E. El. *Dielectric relaxation study of atactic poly(epichlorohydrin)/poly(3-hydroxybutyrate) blends*. *European Polymer Journal*, 2002, 38(3), 413-421.
- <sup>63</sup> Miguel, O.; Egiburu, J. L.; Iruin, J. J. *Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with synthetic poly(3-hydroxybutyrate) and poly(epichlorohydrin): transport properties of carbon dioxide and water vapor*. *Polymer*, 2000, Volume Date 2001, 42(3), 953-962.
- <sup>64</sup> Finelli, L.; Sarti, B.; Scandola, M. *Miscibility and biodegradation behavior of melt-processed blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(epichlorohydrin)*. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, 1997, A34(1), 13-33.

- 
- <sup>65</sup> Choi, J. Y.; Lee, J. K.; You, Y.; Park, W. H. *Epoxidized polybutadiene as a thermal stabilizer for poly(3-hydroxybutyrate). II. Thermal stabilization of poly(3-hydroxybutyrate) by epoxidized polybutadiene*. *Fibers and Polymers*, 2003, 4(4), 195-198.
- <sup>66</sup> Avella, M.; Immirzi, B.; Malinconico, M.; Martuscelli, E.; Orsello, G.; Pudia, A.; Ragosta, G. *Poly(butyl acrylate) inclusive polymerization in the presence of bacterial polyesters. I. Synthesis and preliminary mechanical and morphological characterization*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1993, 205, 151-160.
- <sup>67</sup> Park, T.; Kwan, K. S.; Ward, T. C. *Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate)/polyurethane blends*. *Polymer Preprints*, 1994, 35(2), 1008-1009.
- <sup>68</sup> Morancho, J. M.; Ramis, X.; Fernandez, X.; Cadenato, A.; Salla, J. M.; Valles, A.; Contat, L.; Ribes, A. *Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(1), 44-51.
- <sup>69</sup> Kaczmarek, H.; Oldak, D.; Malanowski, P.; Chaberska, H. *Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(2), 189-198.
- <sup>70</sup> Abd El-Rehim, H. A.; Hegazy, E. A.; Ali, A. M.; Rabie, A. M. *Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2004, 163(3), 547-556.
- <sup>71</sup> Erlandsson, B.; Karlsson, S.; Albertsson, A. *The mode of action of corn starch and a pro-oxidant system in LDPE: influence of thermooxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes*. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 55(2), 237-245.
- <sup>72</sup> Kaczmarek, H.; Oldak, D. *The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10), 2282-2291.
- <sup>73</sup> Zainuddin; Razzak, M. T.; Yoshii, F.; Makuuchi, K. *Radiation effect on the mechanical stability and biodegradability of CPP/Bionolle blend*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63, 311-320.
- <sup>74</sup> Pandey, J. K.; Singh, R. P. *UV-Irradiated Biodegradability of Ethylene-Propylene Copolymers, LDPE, and I-PP in Composting and Culture Environments*. *Biomacromolecules*, 2001, 2(3), 880-885.
- <sup>75</sup> Jones, P. H.; Prasad, D.; Heskins, M.; Morgan, M. H.; Guillet, J. E. *Biodegradability of photodegraded polymers. I. Development of experimental procedures*. *Environmental Science & Technology*, 1974, 8(10), 919-923.
- <sup>76</sup> Hadad, D.; Geresh, S.; Sivan, A. *Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis**. *Journal of Applied Microbiology*, 2005, 98(5), 1093-1100.

- 
- <sup>77</sup> Albertsson, A.; Andersson, S. O.; Karlsson, S. *The mechanism of biodegradation of polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 1987, 18(1), 73-87.
- <sup>78</sup> Pandey, J. K.; Ahmad, A.; Singh, R. P. *Ecofriendly behavior of host matrix in composites prepared from agro-waste and polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(4), 1009-1017.
- <sup>79</sup> Demarquette, N. R. *Tensão interfacial entre polímeros*. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção de Livre-Docência, 1999.
- <sup>80</sup> Souza, A. M. C. *Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas*. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2002.
- <sup>81</sup> Demarquette, N.R. *Interfacial tension in polymer blends: measurements and analysis*. Tese de Doutorado (Engenharia Química), McGill University, Canadá, 1994.
- <sup>82</sup> Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989.
- <sup>83</sup> Utracki, L. A.; Favis, B. D. *Polymer Alloys and Blends em Handbook of Polymer Science and Technology*, Vol. 4 (Editado por Cheremisinoff, N. P.), New York and Basel, 1989.
- <sup>84</sup> Paul, D. R.; Newman, S., Editores. *Polymer Blends*. Vols. 1 e 2, Academic Press, New York, 1978.
- <sup>85</sup> Park, J. W.; Doi, Y.; Iwata, T. *Unique Crystalline Orientation of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/Cellulose Propionate Blends under Uniaxial Drawing*. *Macromolecules*, 2005, 38(6), 2345-2354.
- <sup>86</sup> Maekawa, M.; Pearce, R.; Marchessault, R. H.; Manley, R. S. J. *Miscibility and tensile properties of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)-cellulose propionate blends*. *Polymer*, 1998, Volume Date 1999, 40(6), 1501-1505.
- <sup>87</sup> Wang, T.; Cheng, G.; Ma, S.; Cai, Z.; Zhang, L. *Crystallization behavior, mechanical properties, and environmental biodegradability of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(8), 2116-2122.
- <sup>88</sup> El-Shafee, E.; Saad, G. R.; Fahmy, S. M. *Miscibility, crystallization and phase structure of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends*. *European Polymer Journal*, 2001, 37(10), 2091-2104
- <sup>89</sup> Tomasi, G.; Scandola, M. *Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose acetate butyrate in activated sludge*. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, 1995, A32(4), 671-81.
- <sup>90</sup> Pizzoli, M.; Scandola, M.; Ceccorulli, G. *Crystallization Kinetics and Morphology of Poly(3-hydroxybutyrate)/Cellulose Ester Blends*. *Macromolecules*, 1994, 27(17), 4755-4761.

- 
- <sup>91</sup> Tighe, B. J.; Amass, A. J.; Yasin, M. *Novel biodegradable ester-based polymer blends*. *Macromolecular Symposia*, 1997, 123, 133-145.
- <sup>92</sup> Scandola, M.; Ceccorulli, G.; Pizzoli, M. *Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters*. *Macromolecules*, 1992, 25(24), 6441-6446.
- <sup>93</sup> Cheung, M. K.; Wan, K. P. Y.; Yu, P. H. *Miscibility and morphology of chiral semicrystalline poly-(R)-(3-hydroxybutyrate)/chitosan and poly-(R)-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ chitosan blends studied with DSC, <sup>1</sup>H T<sub>1</sub> and T<sub>1</sub>ρ CRAMPS*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(5), 1253-1258.
- <sup>94</sup> Ikejima, T.; Yagi, K.; Inoue, Y. *Thermal properties and crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyric acid) in blends with chitin and chitosan*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, 200(2), 413-421.
- <sup>95</sup> Cao, W.; Wang, A.; Jing, D.; Gong, Y.; Zhao, N.; Zhang, X. *Novel biodegradable films and scaffolds of chitosan blended with poly(3-hydroxybutyrate)*. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2005, 16(11), 1379-1394.
- <sup>96</sup> Chen, C.; Zhou, X.; Zhuang, Y.; Dong, L. *Thermal behavior and intermolecular interactions in blends of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate) with chitosan*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(1), 35-47.
- <sup>97</sup> Cardenas T., Galo; Sanzana L., Johana; Mei, L. H. I. *Synthesis and Characterization of Chitosan-PHB Blends*. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 2002, 47(4), 529-535.
- <sup>98</sup> Zheng, Z.; Bei, F.-F.; Tian, H.-L.; Chen, G.-Q. *Effects of crystallization of polyhydroxyalkanoate blend on surface physicochemical properties and interactions with rabbit articular cartilage chondrocytes*. *Biomaterials*, 2005, 26(17), 3537-3548.
- <sup>99</sup> Zhao, K.; Deng, Y.; Chen, G.-Q. *Effects of surface morphology on the biocompatibility of polyhydroxyalkanoates*. *Biochemical Engineering Journal*, 2003, 16(2), 115-123.
- <sup>100</sup> Xu, J.; Zhang, Z. *Modelling of optical morphology of banded spherulites of bio-polyesters*. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 549-550.
- <sup>101</sup> Zhao, K.; Yang, X.; Chen, G.-Q.; Chen, J.-C. *Effect of lipase treatment on the biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2002, 13(9), 849-854.
- <sup>102</sup> Yang, X.; Zhao, K.; Chen, G.-Q. *Effect of surface treatment on the biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates*. *Biomaterials*, 2002, 23(5), 1391-1397.
- <sup>103</sup> Finelli, L.; Scandola, M.; Sadocco, P. *Biodegradation of blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with ethyl cellulose in activated sludge and in enzymic solution*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998, 199(4), 695-703.

- 
- <sup>104</sup> Zhang, L.; Deng, X.; Huang, Z. *Miscibility, thermal behavior and morphological structure of poly(3-hydroxybutyrate) and ethyl cellulose binary blends*. *Polymer*, 1997, 38(21), 5379-5387.
- <sup>105</sup> Lai, S.-M.; Don, T.-M.; Huang, Y.-C. *Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(3), 2371-2379.
- <sup>106</sup> Mei, L. H. I.; Bartoli, J. R.; Baltieri, R. C. *Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives*. *Macromolecular Symposia*, 2003, 197, 77-87.
- <sup>107</sup> Godbole, S.; Gote, S.; Latkar, M.; Chakrabarti, T. *Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films*. *Bioresource technology*, 2003, 86(1), 33-37.
- <sup>108</sup> Dufresne, A.; Vincendon, M. *Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxyoctanoate) blends: morphology and mechanical behavior*. *Macromolecules*, 2000, 33(8), 2998-3008.
- <sup>109</sup> Horowitz, D. M.; Sanders, J. K. M. *Phase separation within artificial granules from a blend of polyhydroxybutyrate and polyhydroxyoctanoate: biological implications*. *Polymer*, 1994, 35(23), 5079-5083.
- <sup>110</sup> Abe, H.; Doi, Y.; Kumagai, Y. *Synthesis and characterization of poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate-b-6-hydroxyhexanoate] as a compatibilizer for a biodegradable blend of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly(6-hydroxyhexanoate)*. *Macromolecules*, 1994, 27(21), 6012-17.
- <sup>111</sup> Saito, M.; Inoue, Y.; Yoshie, N. *Cocrystallization and phase segregation of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. *Polymer*, 2001, 42(13), 5573-5580.
- <sup>112</sup> Withey, R. E.; Hay, J. N. *The effect of seeding on the crystallisation of poly(hydroxybutyrate), and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate)*. *Polymer*, 1999, 40(18), 5147-5152.
- <sup>113</sup> Immirzi, B.; Malinconico, M.; Martuscelli, E.; Volpe, M. G. *Reactive blending of bioaffine polyesters through free-radical processes initiated by organic peroxides*. *Macromolecular Symposia*, 1994, 78, 243-258.
- <sup>114</sup> Barham, P. J.; Organ, S. J. *Mechanical properties of polyhydroxybutyrate-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymer blends*. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(6), 1676-1679.
- <sup>115</sup> Satoh, H.; Yoshie, N.; Inoue, Y. *Hydrolytic degradation of blends of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. *Polymer*, 1994, 35(2), 286-290.

- 
- <sup>116</sup> Organ, S. J. *Phase separation in blends of poly(hydroxybutyrate) with poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate): variation with blend components*. *Polymer*, 1994, 35(1), 86-92.
- <sup>117</sup> Kumagai, Y.; Doi, Y. *Enzymic degradation of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with enzymically active polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, 37(3), 253-256.
- <sup>118</sup> Weihua, K.; He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y. *Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(6), 2466-2474.
- <sup>119</sup> Ghosh, I.; Jain, R. K.; Glasser, W. G. *Multiphase materials with lignin. Part 16. Blends of biodegradable thermoplastics with lignin esters*. *ACS Symposium Series*, 2000, 742, 331-350.
- <sup>120</sup> Gassner, F.; Owen, A. J. *Some properties of poly(3-hydroxybutyrate)-poly(3-hydroxyvalerate) blends*. *Polymer International*, 1996, 39(3), 215-219.
- <sup>121</sup> Chee, M. J. K.; Kummerloewe, C.; Lechner, M. D.; Kammer, H. W. *Light scattering studies on ternary polymer blend solutions comprising poly(hydroxybutyrate)*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205(8), 1108-1115.
- <sup>122</sup> Zhao, L.; Kai, W.; He, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y. *Effect of aging on fractional crystallization of poly(ethylene oxide) component in poly(ethylene oxide)/poly(3-hydroxybutyrate) blends*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(19), 2665-2676.
- <sup>123</sup> Yang, H.; Li, Z.-S.; Qian, H.-J.; Yang, Y.-B.; Zhang, X.-B.; Sun, C.-C. *Molecular dynamics simulation studies of binary blend miscibility of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide)*. *Polymer*, 2004, 45(2), 453-457.
- <sup>124</sup> You, J.-W.; Chiu, H.-J.; Don, T.-M. *Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide)*. *Polymer*, 2003, 44(15), 4355-4362.
- <sup>125</sup> Chee, M. J. K.; Ismail, J.; Kummerlowe, C.; Kammer, H. W. *Study on miscibility of PEO and PCL in blends with PHB by solution viscometry*. *Polymer*, 2001, Volume Date 2002, 43(4), 1235-1239.
- <sup>126</sup> Park, S. H.; Lim, S. T.; Shin, T. K.; Choi, H. J.; Jhon, M. S. *Viscoelasticity of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide)*. *Polymer*, 2001, 42(13), 5737-5742.
- <sup>127</sup> Choi, H. J.; Kim, J. H.; Kim, J. *Mechanical spectroscopy study on biodegradable synthetic and biosynthetic aliphatic polyesters*. *Macromolecular Symposia*, 1997, 119, 149-155.
- <sup>128</sup> Choi, H. J.; Park, S. H.; Yoon, J. S.; Lee, H.-S.; Choi, S. J. *Rheological study on poly-D-(-)(3-hydroxybutyrate) and its blend with poly(ethylene oxide)*. *Polymer Engineering and Science*, 1995, 35(20), 1636-1642.

- 
- <sup>129</sup> Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. *Fractionated crystallization phenomenon in poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends*. *Mathematical and Physical Sciences*, 1993, 405, 509-514.
- <sup>130</sup> Kumagai, Y.; Doi, Y. *Enzymic degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based blends: poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blend*. *Polymer Degradation and Stability*, 1991, Volume Date 1992, 35(1), 87-93.
- <sup>131</sup> He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y. *Biodegradable blends of high molecular weight poly(ethylene oxide) with poly(3-hydroxypropionic acid) and poly(3-hydroxybutyric acid): a miscibility study by DSC, DMTA and NMR spectroscopy*. *Polymer International*, 2000, 49(6), 609-617.
- <sup>132</sup> Koyama, N.; Doi, Y. *Miscibility, Thermal Properties, and Enzymic Degradability of Binary Blends of Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] with Poly(ε-caprolactone-co-lactide)*. *Macromolecules*, 1996, 29(18), 5843-5851.
- <sup>133</sup> Antunes, M. C. M.; Felisberti, M. I. *Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly(□ caprolactone) obtained from melting mixture*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005, 15(2), 134-138.
- <sup>134</sup> La Cara, F.; Immirzi, B.; Ionata, E.; Mazzella, A.; Portofino, S.; Orsello, G.; De Prisco, P. P. *Biodegradation of poly-ε-caprolactone/poly-β-hydroxybutyrate blend*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, Volume Date 2003, 79(1), 37-43.
- <sup>135</sup> Shuai, X.; He, Y.; Na, Y.-H.; Inoue, Y. *Miscibility of block copolymers of poly(ε-caprolactone) and poly(ethylene glycol) with poly(3-hydroxybutyrate) as well as the compatibilizing effect of these copolymers in blends of poly(ε-caprolactone) and poly(3-hydroxybutyrate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(13), 2600-2608.
- <sup>136</sup> Immirzi, B.; Malinconico, M.; Orsello, G.; Portofino, S.; Volpe, M. G. *Blends of biodegradable polyesters by reactive blending: preparation, characterisation and properties*. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(7), 1625-1639.
- <sup>137</sup> Kim, B. O.; Woo, S. I. *Compatibilizing capability of poly(β-hydroxybutyrate-co-ε-caprolactone) in the blend of poly(β-hydroxybutyrate) and poly(ε-caprolactone)*. *Polymer Bulletin*, 1998, 41(6), 707-712.
- <sup>138</sup> Zhang, L.; Xiong, C.; Deng, X. *Biodegradable polyester blends for biomedical application*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56(1), 103-112.
- <sup>139</sup> Gassner, F.; Owen, A. J. *Physical properties of poly(β-hydroxybutyrate)-poly(ε-caprolactone) blends*. *Polymer*, 1994, 35(10), 2233-2236.
- <sup>140</sup> He, Y.; Asakawa, N.; Masuda, T.; Cao, A.; Yoshie, N.; Inoue, Y. *The miscibility and biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate) blends with poly(butylene succinate-co-butylene adipate) and poly(butylene succinate-co-ε-caprolactone)*. *European Polymer Journal*, 2000, 36(10), 2221-2229.

- 
- <sup>141</sup> Huang, H.; Hu, Y.; Zhang, J.; Sato, H.; Zhang, H.; Noda, I.; Ozaki, Y. *Miscibility and Hydrogen-Bonding Interactions in Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and a Partially Hydrolyzed Poly(vinyl alcohol)*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(41), 19175-19183.
- <sup>142</sup> Zhao, L.; Tsuchiya, K.; Inoue, Y. *Fully-biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blend films with compositional gradient*. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(8), 699-705.
- <sup>143</sup> Olkhov, A. A.; Vlasov, S. V.; Iordanskii, A. L.; Zaikov, G. E.; Lobo, V. M. M. *Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(6), 1471-1476.
- <sup>144</sup> Ikejima, T.; Yoshie, N.; Inoue, Y. *Surface composition and biodegradability of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol) blend films*. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62(3), 463-469.
- <sup>145</sup> Azuma, Y.; Yoshie, N.; Sakurai, M.; Inoue, Y.; Chujo, R. *Thermal behavior and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends*. *Polymer*, 1992, 33(22), 4763-4767.
- <sup>146</sup> Ikejima, T.; Inoue, Y. *Experimental approaches to generate compositional gradients in the fully biodegradable polymer blend system based on poly(3-hydroxybutyric acid)*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201(14), 1598-1604.
- <sup>147</sup> Zhang, L.; Xiong, C.; Deng, X. *Miscibility, crystallization and morphology of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/poly(DL-lactide) blends*. *Polymer*, 1996, 37(2), 235-241.
- <sup>148</sup> Furukawa, T.; Sato, H.; Murakami, R.; Zhang, J.; Duan, Y.-X.; Noda, I.; Ochiai, S.; Ozaki, Y. *Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry*. *Macromolecules*, 2005, 38(15), 6445-6454.
- <sup>149</sup> Park, J. W.; Doi, Y.; Iwata, T. *Uniaxial drawing and mechanical properties of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/poly(L-lactic acid) blends*. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4), 1557-1566.
- <sup>150</sup> Yoon, J.-S.; Lee, W.-S.; Kim, K.-S.; Chin, I.-J.; Kim, M.-N.; Kim, C. *Effect of poly(ethylene glycol)-block-poly(L-lactide) on the poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/poly(L-lactide) blends*. *European Polymer Journal*, 1999, Volume Date 2000, 36(2), 435-442.
- <sup>151</sup> Bluemm, E.; Owen, A. J. *Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactide) blends*. *Polymer*, 1995, 36(21), 4077-4081.
- <sup>152</sup> Freier, T.; Kunze, C.; Nischan, C.; Kramer, S.; Sternberg, K.; Sass, M.; Hopt, U. T.; Schmitz, K.-P. *In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate)*. *Biomaterials*, 2002, 23(13), 2649-2657.

- 
- <sup>153</sup> Gazzano, M.; Focarete, M. L.; Riekkel, C.; Scandola, M. *Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate): An Optical Microscopy and Microfocus X-ray Diffraction Study*. *Biomacromolecules*, 2000, 1(4), 604-608.
- <sup>154</sup> Rane, S.; Beaucage, G.; Satkowski, M. M. *Morphological study of polyhydroxyalkanoates and their blends*. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1999, 80, 402-403.
- <sup>155</sup> Pearce, R.; Brown, G. R.; Marchessault, R. H. *Crystallization kinetics in blends of isotactic and atactic poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)*. *Polymer*, 1994, 35(18), 3984-3989.
- <sup>156</sup> Abe, H.; Doi, Y.; Satkowski, M. M.; Noda, I. *Miscibility and morphology of blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate)*. *Macromolecules*, 1994, 27(1), 50-54.
- <sup>157</sup> Pearce, R.; Jesudason, J.; Orts, W.; Marchessault, R. H.; Bloembergen, S. *Blends of bacterial and synthetic poly( $\beta$ -hydroxybutyrate): effect of tacticity on melting behavior*. *Polymer*, 1992, 33(21), 4647-4649.
- <sup>158</sup> Kumagai, Y.; Doi, Y. *Physical properties and biodegradability of blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate)*. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1992, 13(3), 179-183.
- <sup>159</sup> Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. *Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization*. *Polymer*, 2003, 44(8), 2503-2508.
- <sup>160</sup> Zhang, L.; Deng, X.; Zhao, S.; Huang, Z. *Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(DL-lactide)-co-polyethylene glycol*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(10), 1849-1856.
- <sup>161</sup> Erceg, M.; Kovacic, T.; Klaric, I. *Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic-aromatic copolyester blends*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(1), 86-94.
- <sup>162</sup> Wu, S. *Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects*. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(5), 335-343.
- <sup>163</sup> Sundararaj, U.; Macosko, C. W. *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization*. *Macromolecules*, 1995, 28, 2647-2657.
- <sup>164</sup> Koning, C.; Duin, M. V.; Pagnouille, C.; Jerome, R. *Strategies for compatibilization of polymer blends*. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23, 707-757.
- <sup>165</sup> Macosko, C. W.; Jeon, H. K.; Hoyer, T. R. *Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization*. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30, 939-947.
- <sup>166</sup> Baker, W. E.; Scott, C. E.; Hu, G-H, Editores. *Reactive Polymer Blending*. Hanser Publishing, München, 2001.

- 
- <sup>167</sup> Hu, G.-H.; Sun, Y.-J.; Lambla, M. *Devolatilization: A Critical Sequential Operation for In Situ Compatibilization of Immiscible Polymer Blends by One-Step Reactive Extrusion*. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(5), 676-684.
- <sup>168</sup> Tsai, C.-H.; Chang, F.-C. *Polymer Blends of PBT and PP Compatibilized by Ethylene-co-glycidyl Methacrylate Copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61, 321-332.
- <sup>169</sup> Champagne, M. F.; Huneault, M. A.; Row, C.; Peyrel, W. *Reactive Compatibilization of Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends*. *Polymer Engineering and Science*, 1999, 39(6), 976-984.
- <sup>170</sup> Pracella, M.; Chionna, D. *Reactive Compatibilization of Blends of PET and PP Modified by GMA Grafting*. *Macromolecular Symposia*, 2003, 198, 161-171.
- <sup>171</sup> Friedrich, K.; Evstatiev, M.; Fakirov, S.; Evstatiev, O.; Ishii, M.; Harrass, M. *Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties*. *Composites Science and Technology*, 2005, 65, 107-116.
- <sup>172</sup> Fuchs, C.; Bhattacharyya, D.; Friedrich, K.; Fakirov, S. *Application of Halpin-Tsai equation to microfibril reinforced polypropylene/poly(ethylene terephthalate) composites*. *Composite Interfaces*, 2006, 13(4-6), 331-344.
- <sup>173</sup> Kaci, M.; Benhamida, A.; Cimmino, S.; Silvestre, C.; Carfagna, C. *Waste and Virgin LDPE/PET Blends Compatibilized with an Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate (EBAGMA) Terpolymer, I Morphology and Mechanical Properties*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, 290, 987-995.
- <sup>174</sup> Barhoumi, N.; Jaziri, M.; Massardier, V.; Cassagnau, P. *Valorization of Poly(butylene terephthalate) Wastes by Blending With Virgin Polypropylene: Effect of the Composition and the Compatibilization*. *Polymer Engineering and Science*, 2008, 48, 1592-1599.
- <sup>175</sup> Pietrasanta, Y.; Robin, J.-J.; Torres, N.; Boutevin, B. *Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, 200(1), 142-149.
- <sup>176</sup> Yoon, K. H.; Lee, H. W.; Park, O. O. *Properties of Poly(ethylene terephthalate) and Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Blends by Reactive Processing*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70, 389-395.
- <sup>177</sup> Arencón, D.; Velasco, J. I.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Saja, J. A. *Poly(Propylene)/Poly(Ethylene Terephthalate-co-Isophthalate) Blends and Glass Bead Filled Composites: Microstructure and Thermomechanical Properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94, 1841-1852.
- <sup>178</sup> Cheung, M. K.; Chan, D. *Mechanical and Rheological Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene Blends*. *Polymer International*, 1997, 43, 281-287.

- 
- <sup>179</sup> Chiu, H.-T.; Hsiao, Y.-K. *Compatibilization of Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene Blends with Maleic Anhydride Grafted Polyethylene-Octene Elastomer*. *Journal of Polymer Research*, 2006, 13, 153–160.
- <sup>180</sup> Lepers, J.-C.; Favis, B. D.; Lacroix, C. *The Influence of Partial Emulsification on Coalescence Suppression and Interfacial Tension Reduction in PP/PET Blends*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, 37, 939–951.
- <sup>181</sup> Papadopoulou, C. P.; Kalfoglou, N. K. *Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization*. *Polymer*, 2000, 41, 2543–2555.
- <sup>182</sup> Shieh, Y.-T.; Liao, T.-N.; Chang, F.-C. *Reactive Compatibilization of PP/PBT Blends by a Mixture of PP-g-MA and Epoxy Resin*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 2272–2285.
- <sup>183</sup> Heino, M.; Kirjava, J.; Hietaoja, P.; Seppälä, J. *Compatibilization of Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Blends with Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene (SEBS) Block Copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65, 241–249.
- <sup>184</sup> Pluta, M.; Bartczak, Z.; Pawlak, A.; Galeski, A.; Pracella, M. *Phase Structure and Viscoelastic Properties of Compatibilized Blends of PET and HDPE Recyclates*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82, 1423–1436.
- <sup>185</sup> Pracella, M.; Chionna, D.; Pawlak, A.; Galeski, A. *Reactive Mixing of PET and PET/PP Blends with Glycidyl Methacrylate–Modified Styrene-*b*-(Ethylene-co-Olefin) Block Copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 2201–2211.
- <sup>186</sup> Sun, Y.-J.; Hu, G.-H.; Lambla, M.; Kotlar, H. K. *In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion*. *Polymer*, 1996, 37(18), 4119–4127.
- <sup>187</sup> Kalfoglou, N. K.; Skafidas, D. S.; Kallitsis, J. K.; Lambert, J.-C.; Stappen, L. V. *Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends*. *Polymer*, 1995, 36(23), 4453–4462.
- <sup>188</sup> Pracella, M.; Pazzagli, F.; Galeski, A. *Reactive compatibilization and properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends*. *Polymer Bulletin*, 2002, 48, 67–74.
- <sup>189</sup> Vocke, C.; Anttila, U.; Heino, M.; Hietaoja, P.; Seppälä, J. *Use of Oxazoline Functionalized Polyolefins and Elastomers as Compatibilizers for Thermoplastic Blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70, 1923–1930.
- <sup>190</sup> Vainio, T.; Hu, G.-H.; Lambla, M.; Seppälä, J. *Functionalization of Polypropylene with Oxazoline and Reactive Blending of PP with PBT in a Corotating Twin-Screw Extruder*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63, 883–894.
- <sup>191</sup> Vainio, T.; Hu, G.-H.; Lambla, M.; Seppälä, J. V. *Functionalized Polypropylene Prepared by Melt Free Radical Grafting of Low Volatile Oxazoline and Its Potential in*

---

*Compatibilization of PP/PBT Blends*. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61, 843-852.

<sup>192</sup> Zhang, A.; Zhang, B.; Feng, Z. *Compatibilization by Main-Chain Thermotropic Liquid Crystalline Ionomer of Blends of PBT/PP*. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85, 1110–1117.

<sup>193</sup> Zhang, B.-Y.; Sun, Q.-J.; Li, Q.-Y.; Wang, Y. *Thermal, Morphological, and Mechanical Characteristics of Polypropylene/Polybutylene Terephthalate Blends with a Liquid Crystalline Polymer or Ionomer*. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102, 4712–4719.

<sup>194</sup> Ao, Y.-H.; Sun, S.-L.; Tan, Z.-Y.; Zhou, C.; Xu, N.; Tang, K.; Yang, H.-D.; Zhang, H.-X.; *Polymer Blends of PBT and PP Compatibilized by Epoxidized Ethylene Propylene Diene Rubber*. Polymer Bulletin, 2007, 58, 447–455.

<sup>195</sup> Børve, K. L.; Kotlar, H. K.; Gustafson, C.-G. *Polypropylene–Phenol Formaldehyde-Based Compatibilizers. III. Application in PP/PBT and PP/PPE Blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75, 361–370.

<sup>196</sup> Bae, T.-Y.; Park, K.-Y.; Kim, D.-H.; Suh, K.-D. *Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene Reactive Blends through Isocyanate Functional Group*. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81, 1056-1062.

<sup>197</sup> Yazdani-Pedram, M.; Vega, H.; Retuert, J.; Quijada, R. *Compatibilizers Based on Polypropylene Grafted With Itaconic Acid Derivatives. Effect on Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends*. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(4), 960-964.

<sup>198</sup> Zhang, H. X.; Hourston, D. J. *Reactive Compatibilization of Poly(butylene terephthalate)/Low-Density Polyethylene and Poly(butylene terephthalate)/Ethylene Propylene Diene Rubber Blends with a Bismaleimide*. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71, 2049-2057.

<sup>199</sup> Oyman, Z. O.; Tinçer, T. *Melt Blending of Poly(ethylene terephthalate) with Polypropylene in the Presence of Silane Coupling Agent*. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89, 1039-1048.

<sup>200</sup> Duin, M. V.; Gulp, M. V.; Leemans, L.; Walet, M.; Aussems, M.; Martin, P.; Legras, R.; Machado, A. V.; Covas, J. A. *Interfacial Chemistry and Morphology of In-Situ Compatibilised PA-6 and PBT Based Blends*. Macromolecular Symposia, 2003, 198(1), 135-145.

<sup>201</sup> Carvalho, G. B.; Sousa, J. A. *Compatibilização reativa e tenacificação em blendas poliméricas de PET reciclado com elastômeros olefínicos*. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu.

<sup>202</sup> Tang, L.-M.; Li, Y.-G.; Ye, W.-P.; Li, Y.-S. *Ethylene-propylene copolymerization with Bis( $\beta$ -enaminoketonato) titanium complexes activated with modified methyl aluminoxane*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(20), 5846–5854.

- 
- <sup>203</sup> Koning, G. J. M.; Lemstra P. J. *Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement and rejuvenation*. *Polymer*, 1993, 34(19), 4089-4094.
- <sup>204</sup> Bergmann, A.; Teßmar, J.; Owen, A. *Influence of electron irradiation on the crystallization, molecular weight and mechanical properties of poly-(R)-3-hydroxybutyrate*. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(11), 3732-3738.
- <sup>205</sup> ASTM D 638-08. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
- <sup>206</sup> ASTM D 256-02. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*.
- <sup>207</sup> Martin, P.; Devaux, J.; Legras, R.; Gurp, M. V.; Duin, M. V. *Competitive reactions during compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber*. *Polymer*, 2001, 42(6), 2463–2478.
- <sup>208</sup> Sato, H.; Murakami, R.; Padermshoke, A.; Hirose, F.; Senda, K.; Noda, I.; Ozaki, Y. *Infrared Spectroscopy Studies of CH Hydrogen Bondings and Thermal Behavior of Biodegradable Poly(hydroxyalkanoate)*. *Macromolecules*, 2004, 37(19), 7203-7213.
- <sup>209</sup> Martin, P.; Devaux, J.; Legras, R.; Leemans, L.; Gurp, M. V.; Duin, M. V. *Complex Processing–Morphology Interrelationships During the Reactive Compatibilization of Blends of Poly(butylene terephthalate) with Epoxide-Containing Rubber*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(2), 703–718.
- <sup>210</sup> Lele, A. K.; Hirve, M. M.; Badiger, M. V.; Mashelkar, R. A. *Predictions of Bound Water Content in Poly(N-isopropylacrylamide) Gel*. *Macromolecules*, 1997, 30(1), 157-159 (Communications to the Editor).
- <sup>211</sup> Valera, T. S. *Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo*. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2005.
- <sup>212</sup> ABNT NBR 15448-1:2008. *Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 1: Terminologia*.
- <sup>213</sup> De Paoli, M.-A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Editora Artliber, São Paulo, 2008.
- <sup>214</sup> Klemchuk, P. P. *Degradable plastics: a critical review*. *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 27(2), 183-202.
- <sup>215</sup> Rabek, J. F. *Polymer Photodegradation: mechanisms and experimental methods*. Chapman & Hall, London, 1995.
- <sup>216</sup> Fechine, G. J. M.; Santos, J. A. B.; Rabello, M. S. *Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial*. *Química Nova*, 2006, 29(4), 674-680.

- 
- <sup>217</sup> Rosa, D. S.; Calil, M. R.; Guedes, C. G. F.; Santos, C. E. O. *The Effect of UV-B Irradiation on the Biodegradability of Poly- $\beta$ -Hydroxybutyrate (PHB) and Poly- $\epsilon$ -Caprolactone (PCL)*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, 9(3), 109-113.
- <sup>218</sup> Caraschi, J. C.; Ramos, U. M.; Leão, A. L. *Biodegradable composites of poly(hydroxybutyrate) (PHB) reinforced by wood flour: properties and degradation*. *Acta Scientiarum*, 2002, 24(6), 1609-1614.
- <sup>219</sup> Ikada E. *Photodecomposition of aliphatic polyesters. V*. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1998, 11(1), 23-28.
- <sup>220</sup> Ikada E. *Relationship between photodegradability and biodegradability of some aliphatic polyesters*. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1999, 12(2), 251-256.
- <sup>221</sup> Ivanov, V. B.; Khavina, E. Y.; Voinov, S. I.; Ol'Khov, A. A. *Photooxidation of polyhydroxybutyrate*. *International Polymer Science and Technology*, 2009, 36(5), 19-22.
- <sup>222</sup> Saad, G. R.; Khalil, T. M.; Sabaa, M. W. *Photo- and bio-degradation of poly(ester-urethane)s films based on poly[(R)-3-Hydroxybutyrate] and poly( $\epsilon$ -Caprolactone) blocks*. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17(1), 33-42.
- <sup>223</sup> Rabello, M. S.; White, J. R. *Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1997, 7(2), 27-37.
- <sup>224</sup> Holmes, P. A. Em: Bassett, D. C, editor. *Developments in Crystalline Polymers*. Vol. 2, Elsevier Applied Science, London and New York, 1988, p. 1-65.
- <sup>225</sup> ASTM D 4812-06. *Standard Test Method for Unnotched Cantilever Beam Impact Resistance of Plastics*.
- <sup>226</sup> Canevarolo Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber Editora, São Paulo, 2003.
- <sup>227</sup> ASTM D 5988-03. *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting*.
- <sup>228</sup> Shyichuk, A. V.; Turton, T. J.; White, J. R.; Syrotynska, I. D. *Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(2), 377-383.
- <sup>229</sup> Manabe, N.; Yokota, Y. *The method for analyzing anhydride formed in poly(butylene terephthalate) (PBT) during thermal and photo-degradation processes and applications for evaluation of the extent of degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 2000;69(2):183-190.
- <sup>230</sup> Rappon, M. *Depth profile of polymer photodegradation*. *European Polymer Journal*, 1986, 22(4), 319-322.

- 
- <sup>231</sup> Rabello, M. S.; White, J. R. *The role of physical structure and morphology in the photodegradation behavior of polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56(1), 55-73.
- <sup>232</sup> Sperling, L. H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- <sup>233</sup> Oliveira, L. M.; Araújo, E. S., Guedes, S. M. L. *Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(9), 2157-2162.
- <sup>234</sup> Mitomo, H.; Watanabe, Y.; Ishigaki, I.; Saito, T. *Radiation-induced degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and the copolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 45(1), 11-17.
- <sup>235</sup> Hermida, E. B.; Mega, V. I.; Yashchuk, O.; Fernández, V.; Eisenberg, P.; Miyazaki, S. S. *Gamma irradiation effects on mechanical and thermal properties and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) based films*. *Macromolecular Symposia*, 2008, 263(1), 102-113.
- <sup>236</sup> Rabello, M. S.; White, J. R. *Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene - I. Chemi-crystallization*. *Polymer* 1997, 38(26), 6379-6387.
- <sup>237</sup> El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Müller, G.; Henning, S. *Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends*. *Polymer Testing*, 2002, 21(6), 665-674.
- <sup>238</sup> Gijsman, P.; Meijers, G.; Vitarelli, G. *Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(3), 433-441.
- <sup>239</sup> Noda, I.; Marchessault, R. H.; Terada, M. Em: Mark, J. E., editor. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999, p. 586-597.
- <sup>240</sup> Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, New York, 2005, 7ª edição.
- <sup>241</sup> Tsuji, H.; Echizen, Y.; Nishimura, Y. *Photodegradation of biodegradable polyesters: a comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone)*. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91(5), 1128-1137.
- <sup>242</sup> Maia, D. R. J.; De Paoli, M.-A. *Embranquecimento do polipropileno isotático injetado contendo TiO<sub>2</sub> como pigmento*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2000, 10(4), 209-217.
- <sup>243</sup> Renstad, R.; Karlsson, S.; Albertsson, A. C. *Influence of processing parameters on the molecular weight and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57(3), 331-338.
- <sup>244</sup> Bergmann, A.; Owen, A. *Hydroxyapatite as a filler for biosynthetic PHB homopolymer and P(HB-HV) copolymers*. *Polymer International*, 2003, 52(7), 1145-1152.

- 
- <sup>245</sup> Carswell-Pomerantz, T.; Dong, L.; Hill, D. J. T.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J. *Mechanistic studies on the radiation chemistry of poly(hydroxybutyrate)*. ACS Symposium Series, 1996, 620, 11-27.
- <sup>246</sup> Wang, Y.-W.; Mo, W.; Yao, H.; Wu, Q.; Chen, J.; Chen, G.-Q. *Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)*. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2), 815-821.
- <sup>247</sup> Zhao, Q.; Cheng, G.; Song, C.; Zeng, Y.; Tao, J.; Zhang, L. *Crystallization behavior and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) multiblock copolymers*. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6), 1240-1246.
- <sup>248</sup> Bibers, I.; Tupureina, V.; Dzene, A.; Savenkova, L.; Kalnins, M. *Biodegradable materials from plasticized PHB biomass*. Macromolecular Symposia, 2001, 170(1), 61-72.
- <sup>249</sup> Tansengco, M.; Dogma, I. Jr. *Microbial degradation of poly-β-hydroxybutyrate using landfill soils*. Acta Biotechnologica, 1999, 19(3), 191-203.
- <sup>250</sup> Miyazaki, S. S.; Yep, A. R.; Kolton, F.; Hermida, E. B.; Povolo, F.; Fernandes, E. G.; Chiellini, E. *Biodegradable polymeric films based on microbial poly(3-hydroxybutyrate). Effect of gamma-radiation on mechanical properties and biodegradability*. Macromolecular Symposia, 2003, 197(1), 57-64.
- <sup>251</sup> Corrêa, M. C. S.; Rezende, M. L.; Rosa, D. S.; Agnelli, J. A. M.; Nascente, P. A. P. *Surface composition and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) exposed to biodegradation*. Polymer Testing, 2008, 27(4), 447-452.
- <sup>252</sup> Imam, S. H.; Chen, L.; Gordon, S. H.; Shogren, R. L.; Weisleder, D.; Greene, R. V. *Biodegradation of injection molded starch-poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends in a natural compost environment*. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1998, 6(2), 91-98.
- <sup>253</sup> Abe, H.; Doi, Y. *Structural effects on enzymatic degradabilities for poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and its copolymers*. International Journal of Biological Macromolecules, 1999, 25(1-3), 185-192.
- <sup>254</sup> Spyros, A.; Kimmich, R.; Briese, B. H.; Jendrossek, D. *<sup>1</sup>H NMR imaging study of enzymatic degradation in poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Evidence for preferential degradation of the amorphous phase by PHB depolymerase B from pseudomonas lemoignei*. Macromolecules, 1997, 30(26), 8218-8225.
- <sup>255</sup> Tokiwa, Y.; Calabria, B. P. *Degradation of microbial polyesters*. Biotechnology Letters, 2004, 26(15), 1181-1189.
- <sup>256</sup> Santos, R. F. S.; Araujo, E. S.; Ferreira, C. R. C.; Ribeiro, A. S. *Radiolytic stabilization of poly(hydroxybutyrate)*. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(2), 85-91.
- <sup>257</sup> Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. *Biological degradation of plastics: a comprehensive review*. Biotechnology Advances, 2008, 26(3), 246-265.

- 
- <sup>258</sup> ABNT NBR 15448-2:2008. *Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 2: Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio.*
- <sup>259</sup> ASTM D 6400-04. *Standard Specification for Compostable Plastics.*
- <sup>260</sup> ASTM D 5338-98 (Reaprovada em 2003). *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions.*
- <sup>261</sup> Tsuji, H.; Echizen, Y.; Nishimura, Y. *Enzymatic degradation of poly(L-lactic acid): Effects of UV irradiation.* Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14(3), 239–248.
- <sup>262</sup> Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.-E. *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A Review.* Chemosphere, 2008, 73(4), 429–442.
- <sup>263</sup> Bastioli, C., Editora. *Handbook of Biodegradable Polymers.* Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005.
- <sup>264</sup> Stevens, E. S. *Green Plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics.* Editora Princeton University Press, 1938.
- <sup>265</sup> Stevens, E. S. *What makes green plastics green?* BioCycle, 2003, 44(3), p.24-27.
- <sup>266</sup> Hocking, P. J.; Marchessault, R. H.; Timmins, M. R.; Lenz, R. W.; Fuller, R. C. *Enzymic Degradation of Single Crystals of Bacterial and Synthetic Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate).* Macromolecules, 1996, 29(7), 2472-8.
- <sup>267</sup> Chandra R.; Rustgi, R. *Biodegradable polymers.* Progress in Polymer Science, 1998, 23(7), 1273-1335.
- <sup>268</sup> Hocking, P. J.; Marchessault, R. H. *Biopolyesters.* Em: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers* (Editado por G. J. L. Griffin), Blackie Academic & Professional, 1994.
- <sup>269</sup> *Novos caminhos em pesquisa empresarial: resultados do Programa Inovação Tecnológica em Pequenas Empresas.* FAPESP, 2004, p. 144-151.
- <sup>270</sup> Albertsson, A. C.; Karlsson, S. *Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation.* Em: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers* (Editado por G. J. L. Griffin), Blackie Academic & Professional, 1994.
- <sup>271</sup> Arnaud, R.; Dabin, P.; Lemaire, J.; Al-Malaika, S.; Chohan, S.; Coker, M.; Scott, G.; Fauve, A.; Maaroufi, A. *Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes.* Polymer Degradation and Stability, 1994, 46(2), 211-224.
- <sup>272</sup> Arkatkar, A.; Arutchelvi, J.; Sudhakar, M.; Bhaduri, S.; Uppara, P. V.; Doble, M. *Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins.* The Open Environmental Engineering Journal, 2009, 2, 68-80.

- 
- <sup>273</sup> ABNT NBR 14283:1999. *Resíduo em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico.*
- <sup>274</sup> Campos, A. *Degradação de blendas poliméricas por microrganismos de solo e de chorume.* Tese de Doutorado (Instituto de Biociências), Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2008.
- <sup>275</sup> Kruczala, K.; Aris, W.; Schlick, S. *Stabilization and Early Degradation of UV-Irradiated Heterophasic Propylene-Ethylene Copolymers Based on ESR, ESR Imaging, UV-Vis, and DSC: Effect of Ethylene Content and UV Wavelength.* *Macromolecules*, 2005, 38(16), 6979-6987.
- <sup>276</sup> Bartczak, Z.; Chiono, V.; Pracella, M. Blends of propylene-ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure. *Polymer*, 2004, 45(22), 7549–7561.
- <sup>277</sup> Maiti, P.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P. *New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites.* *Biomacromolecules*, 2007, 8(11), 3393-3400.
- <sup>278</sup> Chandra, R.; Rustgi, R. *Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends.* *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56(2), 185-202.
- <sup>279</sup> Goheen, S. M.; Wool, R. P. *Degradation of polyethylene-starch blends in soil.* *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(10), 2691-2701.
- <sup>280</sup> Peanasky, J. S.; Long, J. M.; Wool, R. P. *Percolation effects in degradable polyethylene-starch blends.* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1991, 29(5), 565-579.
- <sup>281</sup> Choi, E.-J.; Park, J.-K. *Study on biodegradability of PCL/SAN blend using composting method.* *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 52(3), 321-326.
- <sup>282</sup> Kumagai, Y.; Doi, Y. *Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(1,4-butylene adipate and poly(vinyl acetate)).* *Polymer Degradation and Stability*, 1992, 36(3), 241-248.
- <sup>283</sup> Iwamoto, A; Tokiwa, Y. *Effect of the phase structure on biodegradability of polypropylene/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends.* *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52(9), 1357-1360.
- <sup>284</sup> Walling, N. *Phase morphology and properties of injection moulded Polypropylene/Ethylene Vinyl Alcohol copolymer blends.* Dissertação de Mestrado, McGill University, Canadá, 1995.
- <sup>285</sup> Avella, M.; Calandrelli, L.; Immirzi, B.; Malinconico, M.; Martuscelli, E.; Pascucci, B.; Sadocco, P. *Novel synthesis blends between bacterial polyesters and acrylic rubber: a study on enzymatic biodegradation.* *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1995, 3(1), 49-60.
- <sup>286</sup> Waldman, W. R.; De Paoli, M.-A. *Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-styrene compatibilisation effect.* *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1), 273-280.

- 
- <sup>287</sup> Verhoogt, H.; Ramsay, B. A.; Favis, B. D. *Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s*. *Polymer*, 1994, 35(24), 5155-5169.
- <sup>288</sup> Abe, H.; Doi, Y. *Structural effects on enzymatic degradabilities for poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and its copolymers*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999, 25(1-3), 185-192.
- <sup>289</sup> Spyros, A.; Kimmich, R.; Briese, B. H.; Jendrossek, D. *<sup>1</sup>H NMR imaging study of enzymatic degradation in poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Evidence for preferential degradation of the amorphous phase by PHB depolymerase B from pseudomonas lemoignei*. *Macromolecules*, 1997, 30(26), 8218-8225.
- <sup>290</sup> Tsuji, H.; Horikawa, G.; Itsuno, S. *Melt-Processed Biodegradable Polyester Blends of Poly(L-lactic acid) and Poly(ε-caprolactone): Effects of Processing Conditions on Biodegradation*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(2), 831–841.
- <sup>291</sup> Okamoto, K.; Ray, S. S.; Okamoto, M. *New poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. Part II. Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology, and biodegradability*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(24), 3160–3172.

## **ANEXO A**

Gráficos de Análise dinâmico-mecânica (DMA)

### A.1. Introdução

Este anexo traz as curvas de DMA dos materiais estudados no Capítulo 2 desta tese. Os ensaios de DMA foram realizados com o intuito de se determinar a temperatura de transição vítrea destes materiais ( $T_g$ ). A  $T_g$  foi determinada no pico máximo da curva de Tan delta em função da temperatura. Os valores determinados encontram-se listados na Tabela 6 do referido capítulo.

### A.2. Métodos

As curvas foram coletadas no equipamento DMA 8000 da Perkin Elmer. O tipo de ensaio realizado foi o de flexão em três pontos. As condições de ensaio utilizadas foram: frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras testadas apresentavam cerca de 7,5 mm de largura e 3,5 mm de espessura.

### A.3. Gráficos

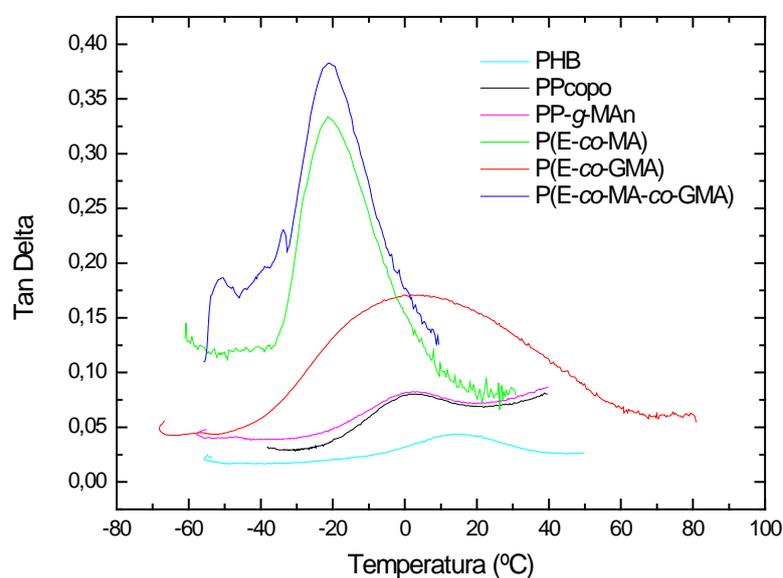


Figura A.1 - Curvas de DMA (transição vítrea) do PHB, PPcoco, PP-g-MAn, P(E-co-MA), P(E-co-GMA) e P(E-co-MA-co-GMA)

## **ANEXO B**

Gráficos de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de  
Fourier (FTIR)

## B.1. Introdução

Este anexo traz alguns espectros de FTIR complementares aos já mostrados no Capítulo 2 deste trabalho. As condições das amostras analisadas e do ensaio são as mesmas reportadas no referido capítulo.

## B.2. Gráficos

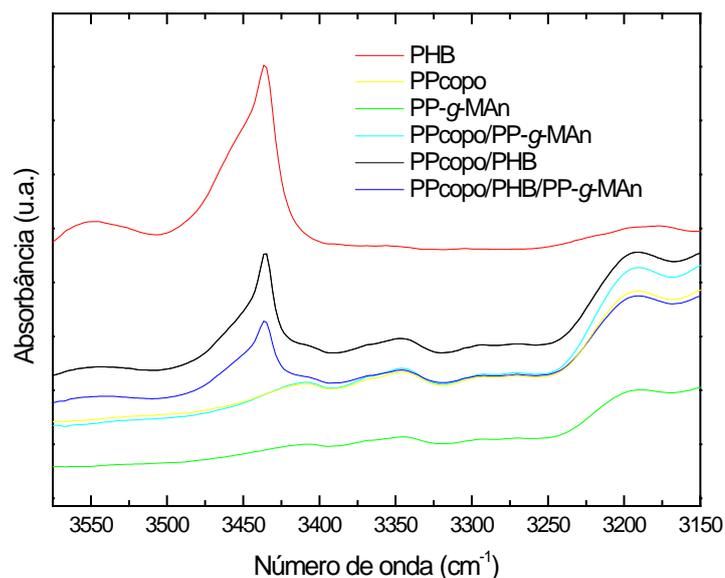


Figura B.1 - Espectro FTIR da região OH do PHB, PPcopo, PP-g-MAn, e misturas PPcopo/PP-g-MAn 8:1, PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/PP-g-MAn 80/20/10

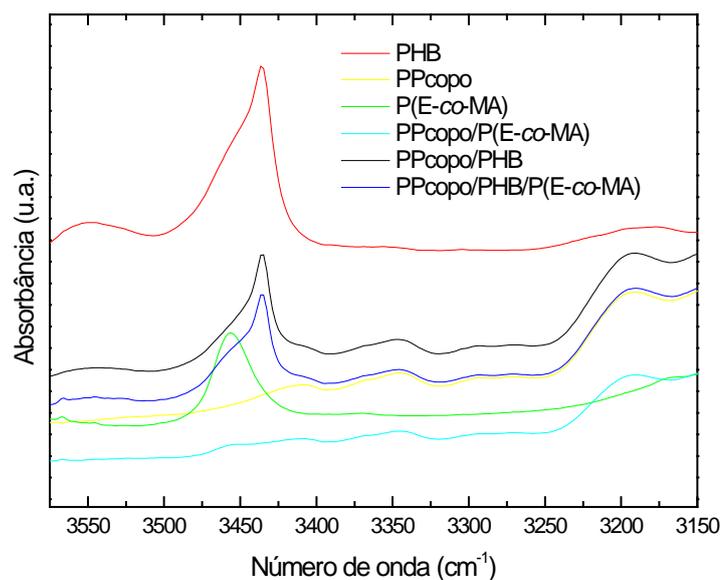


Figura B.2 - Espectro FTIR da região OH do PHB, PPcopo, P(E-co-MA), e misturas PPcopo/P(E-co-MA) 8:1, PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/P(E-co-MA) 80/20/10

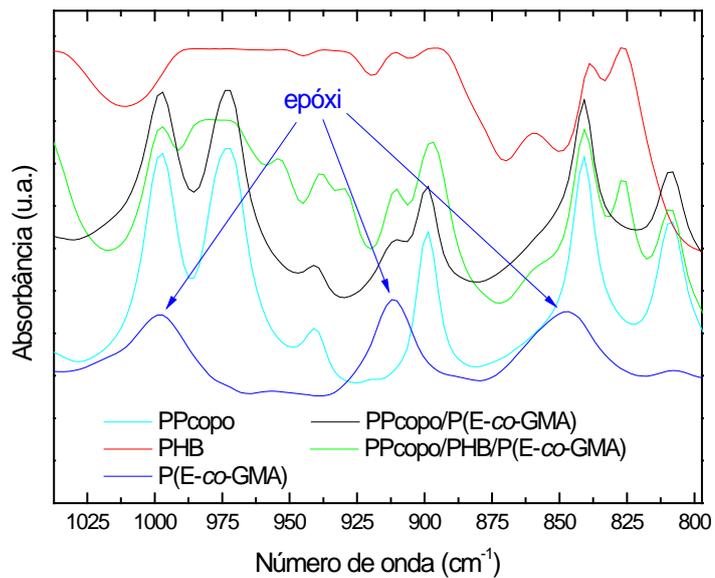


Figura B.3 - Espectro FTIR do PPcopo, PHB, P(E-co-GMA) e misturas PPcopo/P(E-co-GMA) 8:1 e PPcopo/PHB/P(E-co-GMA) 80/20/10

## **ANEXO C**

### **Gráficos de Reometria de Torque**

### C.1. Introdução

Os ensaios de torque mostrados neste anexo são complementares ao estudo da compatibilização da blenda PP/PHB apresentado no Capítulo 2 desta tese. O aumento do torque durante a mistura de materiais é comumente relacionado na literatura com um aumento de massa molar gerado por uma reação química. Este aumento de torque já foi reportado quando polímeros contendo o grupo GMA foram misturados com os poliésteres PET e PBT [1-5]. No caso deste trabalho, os ensaios foram realizados com todos os compatibilizantes testados com o intuito de se confirmar a reatividade do PHB com o P(E-co-GMA) e o P(E-co-MA-co-GMA), e a não reatividade do PHB com o P(E-co-MA) e o PP-g-MAn.

### C.2. Métodos

Estes ensaios foram realizados num reômetro de torque da Haake PolyLab 900 acoplado a um misturador interno (Rheomix 600p). Este misturador consiste de uma câmara de mistura (volume interno de 69 cm<sup>3</sup>) contendo dois rotores. As condições de ensaio utilizadas foram: temperatura de 160°C e rotação de 50 rpm. Com o intuito de simular a ordem de mistura realizada na preparação das blendas na extrusora, primeiramente adicionou-se ao equipamento o PPcopo e o compatibilizante, ou apenas o PPcopo no caso da blenda não compatibilizada. Esperou-se o torque estabilizar e, após 10 minutos de mistura, a câmara foi aberta para a adição do PHB. Realizou-se também um outro tipo de mistura adicionando primeiramente o PHB e depois o compatibilizante após 10 minutos de ensaio. Todas as composições das misturas realizadas correspondem às mesmas proporções estudadas no Capítulo 2.

### C.3. Resultados

As curvas de torque das blendas PPcopo/PHB contendo ou não os compatibilizantes testados são apresentadas na Figura C.1. Os picos de torque em 10 minutos ocorrem em razão da adição do PHB na câmara de mistura. Em seguida, ocorre a redução do torque em função da fusão do PHB. Esperava-se, após a fusão do PHB, a ocorrência de um aumento no torque no caso das misturas contendo o P(E-co-GMA) e o P(E-co-MA-co-GMA), devido à reação do grupo GMA com o grupo COOH do PHB. Entretanto, este aumento de torque não pôde ser observado, conforme pode ser melhor visto na ampliação contida no gráfico. A Figura C.2 demonstra que o PHB sofre uma redução contínua do torque com o tempo de mistura, devido

a grande suscetibilidade deste material à degradação térmica. Sendo assim, é possível que o aumento no torque gerado pela reação química tenha sido contrabalanceado pela redução no torque causada pelo PHB, gerando um equilíbrio nos valores.

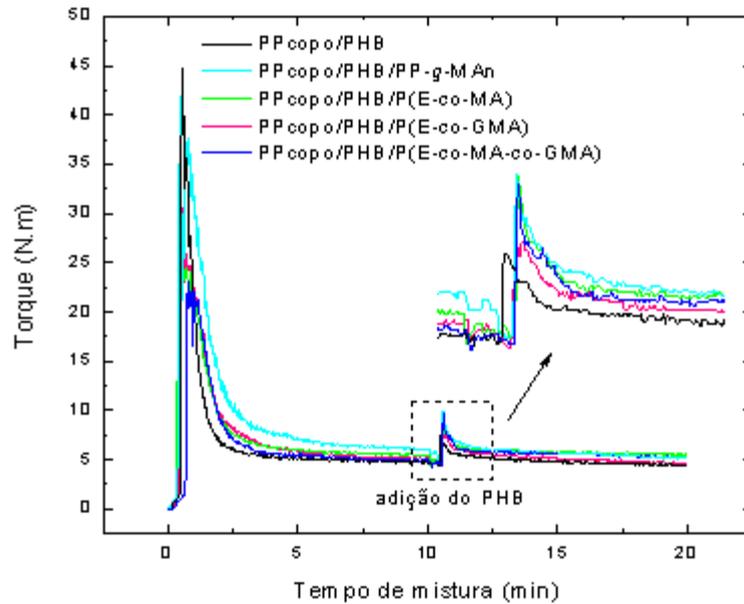


Figura C.1 - Curvas de torque das blendas PPcopo/PHB 80/20 e PPcopo/PHB/PP-g-MAn, PPcopo/PHB/P(E-co-MA), PPcopo/PHB/P(E-co-GMA) e PPcopo/PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 80/20/10

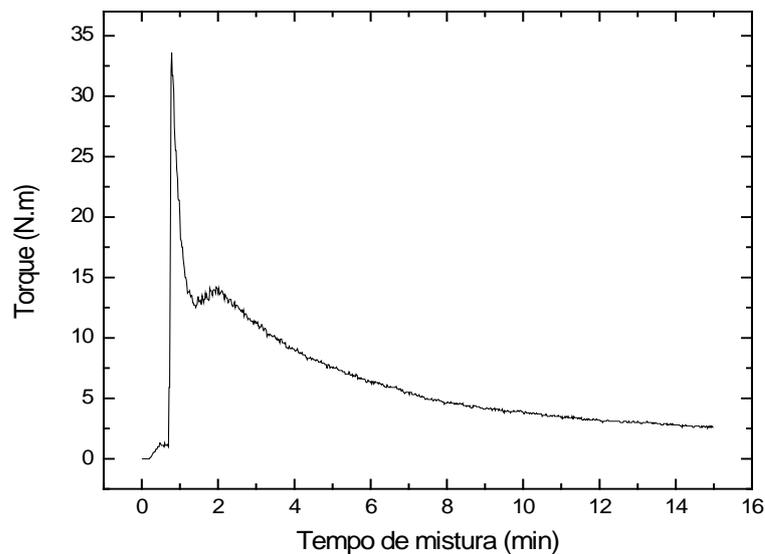


Figura C.2 - Curva de torque do PHB

A Figura C.3 mostra a curva de torque obtida quando foi realizada a mistura PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 2:1. Neste caso primeiramente adicionou-se o PHB no reômetro de torque

porque este era o material presente em maior quantidade na mistura. Neste gráfico também não pôde ser notado o aumento no torque após a segunda alimentação. No entanto, os espectros FTIR das misturas PHB/P(E-co-MA-co-GMA) (Figura 12 do Capítulo 2) e PHB/P(E-co-GMA) (Figura 14 do Capítulo 2) comprovaram que ocorre reação química entre os compatibilizantes contendo o grupo GMA e o PHB. Desta forma, a Figura C.3 confirma que esta reação não foi detectada nos ensaios de torque realizados.

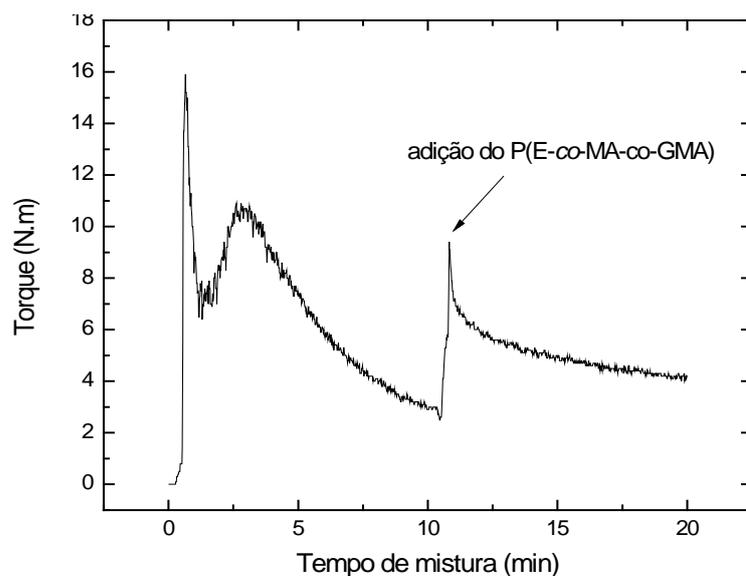


Figura C.3 - Curva de torque da mistura PHB/P(E-co-MA-co-GMA) 2:1

## **ANEXO D**

Dados de perda de massa

## D.1. Introdução

Conforme foi comentado no Capítulo 4 desta tese, os ensaios de perda de massa não foram precisos em se determinar a biodegradabilidade das amostras previamente fotodegradadas contendo os polipropilenos PPhomo e PPcoco. Estas amostras encontravam-se muito fragilizadas após a exposição à radiação UV, soltando pó e sendo facilmente rompidas durante o seu manuseio e limpeza, o que gerava perda de algumas de suas partes durante o ensaio. Mesmo assim, os dados foram coletados e são apresentados a seguir. A perda de massa nesses casos foi denominada como perda de massa aparente, em função de não se traduzir na perda de massa real das amostras. Os gráficos também mostram os dados colhidos para os materiais não degradados (0 semanas), que neste caso representam a perda de massa real dessas amostras.

## D.2. Dados coletados

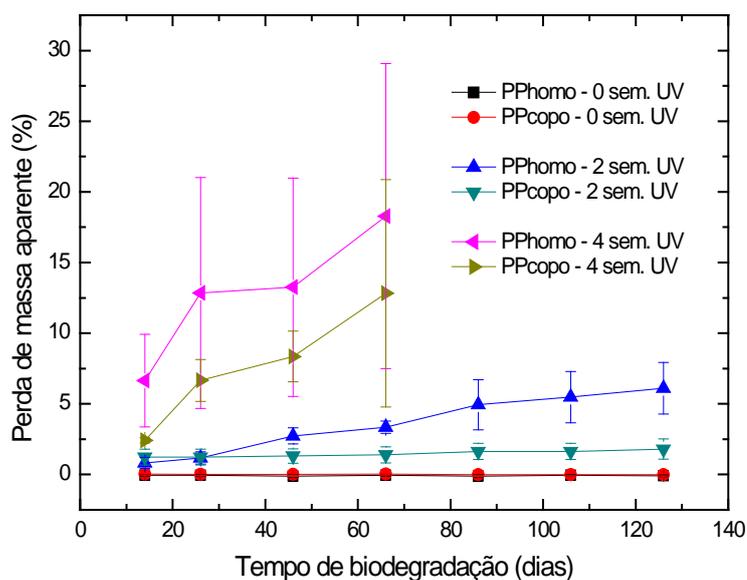


Figura D.1 - Perda de massa aparente do PPhomo e do PPcoco previamente expostos ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas

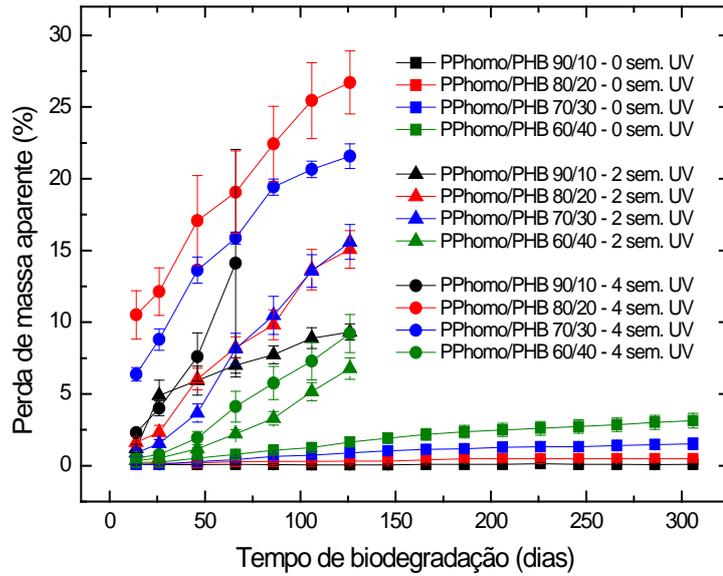


Figura D.2 - Perda de massa aparente das blendas PPhomo/PHB previamente expostas ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas

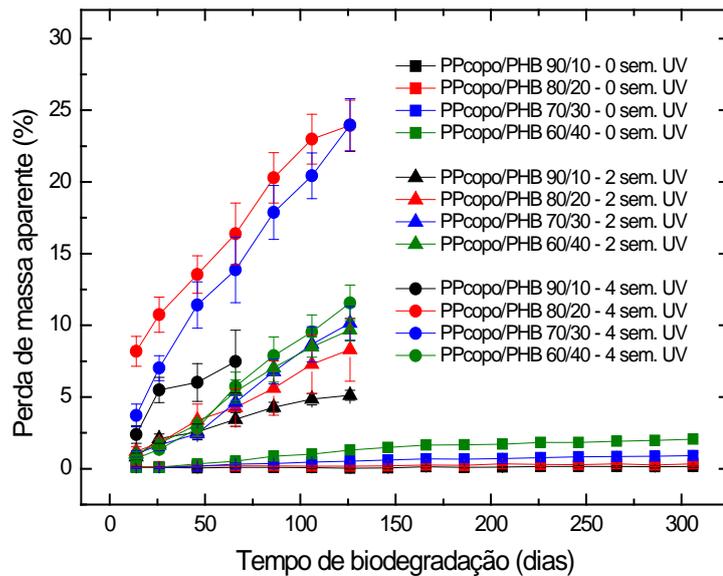


Figura D.3 - Perda de massa aparente das blendas PPcopo/PHB previamente expostas ou não à radiação UV por 2 e 4 semanas

Os maiores valores de perda de massa aparente do PPhomo puro e de suas blendas em relação ao PPcopo se devem ao fato deste material ter sido mais sensível à fotodegradação do que o PPcopo, o que, conseqüentemente, o tornou mais frágil e quebradiço. Os altos valores de desvio-padrão dos materiais expostos por 4 semanas ocorrem porque algumas amostras se fragmentam mais que as outras, principalmente no caso do PPhomo. Em virtude desta fragmentação que dificultou o teste, em alguns casos a coleta de dados das amostras

submetidas à foto-oxidação foi interrompida antes do tempo final dos ensaios. A seguir mostram-se os dados de perda de massa colhidos para as amostras não expostas e expostas à radiação UV por 4 semanas (perda de massa aparente), após o término do ensaio de respirometria de Bartha. Os valores de perda de massa antes e após o ensaio de respirometria para o PHB já foram apresentados na Tabela 19 desta tese.

Tabela D.1 - Valores de perda de massa aparente após ensaio de Bartha por 56 dias do PPcopo e blendas PPcopo/PHB expostos ou não à radiação UV por 4 semanas

<b>Material</b>	<b>Perda de massa sem UV (%)</b>	<b>Perda de massa aparente após 4 semanas de UV (%)</b>
PPcopo	0,00 ± 0,00	4,15 ± 0,90
PPcopo/PHB 90/10	0,07 ± 0,02	4,25 ± 0,85
PPcopo/PHB 80/20	0,61 ± 0,30	14,30 ± 1,50
PPcopo/PHB 70/30	1,03 ± 0,61	13,60 ± 1,95
PPcopo/PHB 60/40	3,01 ± 0,87	12,35 ± 3,50

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DOS ANEXOS

- <sup>1</sup> Tsai, C.-H.; Chang, F.-C. *Polymer Blends of PBT and PP Compatibilized by Ethylene-co-glycidyl Methacrylate Copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61, 321-332.
- <sup>2</sup> Pracella, M.; Chionna, D. *Reactive Compatibilization of Blends of PET and PP Modified by GMA Grafting*. *Macromolecular Symposia*, 2003, 198, 161-171.
- <sup>3</sup> Pracella, M.; Chionna, D.; Pawlak, A.; Galeski, A. *Reactive Mixing of PET and PET/PP Blends with Glycidyl Methacrylate-Modified Styrene-b-(Ethylene-co-Olefin) Block Copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 2201-2211.
- <sup>4</sup> Carvalho, G. B.; Sousa, J. A. *Compatibilização reativa e tenacificação em blendas poliméricas de PET reciclado com elastômeros olefínicos*. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu.
- <sup>5</sup> Freitas, C. A. *Nanocompósitos Poliméricos de Poli(Tereftalato de Butileno) - PBT*. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2010.