INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização da blenda de PBAT/PLA – poli (butileno adipato co-tereftalato)/poli (ácido láctico) irradiada por feixe de elétrons

PEDRO MARCIO MUNHOZ

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Wilson Aparecido Parejo Calvo.

São Paulo
2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização da blenda de PBAT/PLA – poli (butileno adipato co-tereftalato)/poli (ácido láctico) irradiada por feixe de elétrons

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

PEDRO MARCIO MUNHOZ

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

**Orientador:
Prof. Dr. Wilson Aparecido Parejo Calvo.**

**São Paulo
2020**

Munhoz, Pedro Marcio

Caracterização da blenda de PBAT/PLA – poli (butileno adipato co-tereftalato)/poli (ácido láctico) irradiada por feixe de elétrons / Pedro Marcio Munhoz; orientador Dr. Wilson A. P. Calvo; co-orientador Dr. Fernando Codelo Nascimento. -- São Paulo, 2020.

183 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Blenda polimérica (PBAT/PLA). 2. Feixe de elétrons. 3. Polímeros biodegradáveis. 4. Irradiação. 5. Caracterização. I. Calvo, Wilson A. P., orient. II. Nascimento, Fernando Codelo, co-orient. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha querida e amada esposa Lilian Regina Ozelin Munhoz que, além de me apoiar, me incentivou a concluir o curso de pós-graduação em uma renomada instituição como IPEN – CNEN/SP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me proporcionou encontrar o IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, instituto de renome que soube reconhecer meu potencial e valorizou meu trabalho desenvolvido durante o curso de pós-graduação.

Agradeço a todos os professores doutores e funcionários do IPEN que me ajudaram a concluir esta dissertação, em especial à Dra. Maria da Conceição Costa Pereira e à doutoranda Maiara Salla Ferreira que ajudaram com os ensaios térmicos, à Dra. Aurea Beatriz Cerqueira Geraldo que me indicou o caminho para a realização dos ensaios mecânicos, ao MSc. Djalma Batista Dias que me auxiliou nestes ensaios, ao Dr. Cyro Teiti Enokihara que autorizou a utilização das estufas para o ensaio de umidade de solo, ao Dr. Samir Luiz Somessari que me indicou diversos caminhos no CETER – Centro de Tecnologia das Radiações, à Eng. Elizabeth Sebastiana Ribeiro Somessari e ao Heitor Duarte que me ajudaram com a radiação das amostras de PBAT/PLA a Dra. Yasko Kodama que deu-me suportes técnicos valiosos.

A todos os amigos e colegas que me ajudaram nesta jornada em especial aos amigos: Bruno Caravelas Gary. Márcio Sainsonas de Andrade, Leni Meire Pereira Ribeiro Lima e Jocileno Pereira de Souza que contribuíram com excelentes sugestões durante as aulas, cafés e restaurantes que frequentamos juntos.

Aos meus familiares em especial ao meu pai Pedro Munhoz Hortêncio (*in memorium*), minha mãe Clarice Aparecida Munhoz, minha irmã Ligia Aparecida Munhoz de Brito, ao meu sogro Élcio Ozelin e minha sogra Maria da Glória Pontóglio Ozelin que contribuíram e contribuem com meu caráter.

Também agradeço em especial aos Doutores: Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva e Dr. Fernando Codelo Nascimento cujas sugestões de melhorias, tanto para este trabalho, quanto para os artigos publicados, correções, orientações, ajudas, apoios, elogios entre outras ações, foram fundamentais para elevar a qualidade destas tarefas e ao Dr Júlio Harada que além das sugestões forneceu a matéria-prima para o desenvolvimento da presente pesquisa.

Ao Dr. Hélio Wiebeck que prontamente aceitou fazer parte da composição da banca.

E por último, e o mais importante, ao meu orientador Wilson A. P. Calvo, que com suas contribuições, orientações, sugestões e ensinamentos, entre outras ações, não só tornou este trabalho melhor, mas também, me fez um profissional melhor.

Obrigado a todos que contribuíram com esta jornada!

EPÍGRAFE

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe.
Leonardo da Vinci (1452 – 1519).

RESUMO

MUNHOZ, P. M. ***Caracterização da blenda de PBAT/PLA – poli (butileno adipato co-tereftalato)/poli (ácido láctico) irradiada por feixe de elétrons***. 2020. 182 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

O objetivo desta pesquisa foi caracterizar a blenda polimérica de Poli(adipato de butileno co-tereftalato)/Poli (ácido láctico) (PBAT/PLA), após processamento de irradiação com feixe de elétrons em diferentes doses. As amostras foram irradiadas com doses absorvidas de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy, após irradiação, foram submetidas aos experimentos de ensaios de tração, impacto, dureza, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X (DRX) e suscetibilidade microbiana. Os resultados mostraram um incremento de 44% em relação à resistência ao impacto na dose absorvida de 65 kGy, porém o módulo de elasticidade diminuiu 56%, e a tensão de ruptura diminuiu 55% nesta mesma dose. Em relação ao alongamento, não foram observadas alterações significativas causadas pela radiação o mesmo ocorrendo com: a dureza, o grau de cristalinidade, analisada por meio do ensaio de DRX, a suscetibilidade microbiana e a temperatura de transição vítrea. Para a termogravimetria – TG foi observado um incremento de 17,4% na dose absorvida de 65 kGy, em relação ao calor de mudança cristalina do PLA, observou-se um acréscimo de 13,1% na dose de 80 kGy, entretanto, para esta mesma dose, verificou-se uma redução de: 2,4% na temperatura de fusão e de 12,1% no calor de fusão da blenda de PBAT/PLA. Para o grau de cristalinidade, analisado por meio do DSC, pode-se observar um decréscimo de 12,1%. Concluindo, essa mistura irradiada, conforme prevista pode ser usada para produzir produtos ambientalmente amigáveis os quais podem absorver energia de impacto e obter mais estabilidade térmica quando a blenda polimérica de PBAT/PLA é irradiada com a dose de 65 kGy.

Palavras-chave: blenda polimérica (PBAT/PLA); feixe de elétrons; polímeros biodegradáveis; irradiação; caracterização.

ABSTRACT

MUNHOZ, P. M. **Characterization of the blend of PBAT / PLA - poly (butylene adipate co-terephthalate) / poly (lactic acid) irradiated by electron beam.** 2020. 182 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

The aim of this research was the characterization of Poly(butylene adipate co-terephthalate)/Poly(lactic acid) (PBAT/PLA) polymeric blend, after irradiation processing with electron beam in different doses. The samples were irradiated with absorbed doses of 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 25 kGy, 50 kGy, 65 kGy and 80 kGy. The samples, after irradiation, were submitted to experiments of tensile test, impact, hardness, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X ray diffraction (XRD) and microbial susceptibility. The results showed an increment of 44% in relation impact resistance at absorbed dose of 65 kGy, however the module of elasticity decreased of 56% and ultimate strength decreased 55% at same dose, in relation of elongation was not observed significant alterations caused by radiation the same occurred with hardness, crystallinity, analyzed using the analysis XRD, microbial susceptibility and glass transition temperature. For thermogravimetry – TG was observed an increment of 17,4% at absorbed dose of 65 kGy, in relation to the heat of crystallization of the PLA, there was an increase of 13.1% in the dose of 80 kGy, however, for this same dose, there was a reduction of 2.4% in the melting temperature and 12, 1% in the heat of fusion of the PBAT / PLA blend. For the degree of crystallinity, analyzed using the DSC, a decrease of 12.1% can be observed. In conclusion, this irradiated blend could be used to make environmental friendly products, which could absorb impact energy and with more thermal stability when the polymeric blend of PBAT/PLA is irradiated with the dose of 65 kGy.

Keywords: (PBAT/PLA) polymeric blend; electron beam; biodegradable polymers; irradiation; characterization.

LISTA DE EQUAÇÕES

	Página
Equação 1 – Mudanças na molécula em função da dose	72
Equação 2 – Mudanças da molécula em função da dose absorvida em quilogray	73
Equação 3 – Densidade aparente	87
Equação 4 – Grau de cristalinidade por meio de análise de DSC.....	106
Equação 5 – Lei de Bragg	108
Equação 6 – Grau de cristalinidade por meio do ensaio de DRX.....	109

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Exemplo de monômero, mero e polímero	29
Figura 2 – Linha do tempo da invenção dos principais polímeros.....	34
Figura 3 – Classificação dos polímeros quanto ao critério ambiental.....	49
Figura 4 – Capacidade de produção, em porcentagem, de biopolímeros e polímeros biodegradáveis por continente (2019)	53
Figura 5 – Blenda polimérica de PBAT/PLA.....	54
Figura 6 – Estrutura química do PBAT	55
Figura 7 – Estrutura química do PLA	55
Figura 8 – Analogia de fonte, atividade, exposição e dose com uma macieira	64
Figura 9 – Grau de modificação de diversos tipos de polímeros em função da dose absorvida.....	72
Figura 10 – Métodos utilizados para a caracterização da blenda de PBAT/PLA irradiada.....	75
Figura 11 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA para ensaio de tração.....	77
Figura 12 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA para ensaio de impacto – Izod	78
Figura 13 – Injetora Hatian PL 1600 de corpos de prova	78
Figura 14 – Esquema de um acelerador de feixe de elétrons do tipo Dynamtron e seus principais constituintes.....	79
Figura 15 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA acondicionados para o processo de irradiação	81
Figura 16 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA posicionados no acelerador de elétrons.....	82

LISTA DE FIGURAS (continuação)

	Página
Figura 17 – Solo fértil	83
Figura 18 – Esterco comercial.....	84
Figura 19 – Areia grossa	85
Figura 20 – Solo simulado produzido	85
Figura 21 – Estufa de convecção forçada	86
Figura 22 – Balança analítica mi-Micro Modelo AUW220D.....	86
Figura 23 – Proveta utilizada para a determinação da densidade aparente.....	88
Figura 24 – pHmetro de solo.....	89
Figura 25 – Determinação do pH do solo simulado.....	89
Figura 26 – Algodão cru soterrado	90
Figura 27 – Algodão cru após 60 dias de degradação em solo simulado	91
Figura 28 – Exemplos de corpos de prova de PBAT/PLA utilizados no ensaio de degradação	92
Figura 29 – Corpos de prova de PBAT/PLA enterrados em solo simulado.....	92
Figura 30 – Curvas típicas dos polímeros em relação ao ensaio de tração	94
Figura 31 – Classificação dos plásticos em função da curva tensão <i>versus</i> deformação	94
Figura 32 – Máquina universal de ensaios INSTRON 5567.....	95
Figura 33 – Pêndulo de ensaio de resistência ao impacto NZ Philpolymer, modelo XRL – 400	96
Figura 34 – Endentador e durômetro digital Shore D – Novotest TEC-35540D	99
Figura 35 – Classificação da TG em função da forma da curva.....	101
Figura 36 – Forno SDT Q600 V20.9 <i>Build</i> 20 para o ensaio de TG	102
Figura 37 – Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC	104
Figura 38 – Funcionamento de um equipamento de análise de DSC	104

LISTA DE FIGURAS (continuação)

	Página
Figura 39 – Equipamento de análise de DSC Shimadzu, modelo DSC-60	105
Figura 40 – Desenho esquemático da difração de Bragg	108
Figura 41 – Curva de raios X típico de análise de DRX	109
Figura 42 – Difratorômetro de raios X marca Rigau modelo Multiflex	110
Figura 43 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA após a irradiação.....	111
Figura 44 – Suscetibilidade microbiana da blenda de PBAT/PLA em função do tempo e da dose	113
Figura 45 – Tipo de fratura da blenda de PBAT/PLA no ensaio de tração.....	116
Figura 46 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA utilizados no ensaio de impacto	120
Figura 47 – Termogravimetrias para blenda de PBAT/PLA irradiada.....	168
Figura 48 – Derivadas das termogravimetrias para blenda de PBAT/PLA irradiada	169
Figura 49 – Resultados da análise de DSC da blenda de PBAT/PLA.....	172
Figura 50 – Curvas da difração de raios X para blenda de PBAT/PLA irradiada	176

LISTA DE GRÁFICOS

	Página
Gráfico 1 – Produção de plásticos e polímeros em função das regiões mundiais (2019)	42
Gráfico 2 – Distribuição percentual das principais áreas de utilização plásticos no Brasil (2018)	43
Gráfico 3 – Distribuição percentual da utilização de plásticos em relação ao ciclo de vida de uso (2018).....	43
Gráfico 4 – Distribuição percentual das principais aplicações de plásticos com ciclo de vida curto (2018).....	44
Gráfico 5 – Evolução da produção das indústrias brasileiras de transformação de plásticos <i>versus</i> variação <i>per capita</i> do PIB (2018)	46
Gráfico 6 – Evolução na produção mundial de biopolímeros e polímeros biodegradáveis (2019)	52
Gráfico 7 – Massa residual da blenda de PBAT/PLA em função do tempo e da dose	114
Gráfico 8 – Alongamento da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	116
Gráfico 9 – Tensão na ruptura da blenda de PBAT/PLA em função da dose	117
Gráfico 10 – Módulo de elasticidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	119
Gráfico 11 – Gráfico de resistência ao impacto da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	121
Gráfico 12 – Dureza da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	123

LISTA DE GRÁFICOS (continuação)

	Página
Gráfico 13 – Resultados da termogravimetria da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	126
Gráfico 14 – Temperatura de transição vítrea da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	128
Gráfico 15 – Calor de mudança cristalina do PLA em função da dose absorvida	129
Gráfico 16 – Temperatura de fusão da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	131
Gráfico 17 – Calor de fusão em função da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	132
Gráfico 18 – Grau de cristalinidade obtida por meio de ensaio de DSC da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	133
Gráfico 19 – Curvas da difração de raios X da blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada	135
Gráfico 20 – Grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de DRX da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	136
Gráfico 21 – Resultados de caracterização da blenda de PBAT/PLA normalizados	138
Gráfico 22 – Tensão versus alongamento da blenda de PBAT/PLA	164

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 – Exemplos de classificação quanto a função química do monômero	35
Quadro 2 – Classificação de polímeros.....	37
Quadro 3 – Classificação dos polímeros segundo MORASSI (2013)	40
Quadro 4 – Classificação de polímeros biodegradáveis quanto à origem	50
Quadro 5 – Perigos à saúde humana apresentados pela blenda de PBAT/PLA.....	56
Quadro 6 – Classificação das radiações	58
Quadro 7 – Propriedades das radiações alfa, beta, gama e nêutrons	61
Quadro 8 – Grandezas ligadas à radiação ionizante.....	63
Quadro 9 – Classificação de irradiadores gama em relação à operação	66
Quadro 10 – Classificação de aceleradores de elétrons em relação a faixa de energia.....	67
Quadro 11 – Classificação de aceleradores de elétrons quanto a sua blindagem.....	68
Quadro 12 – Efeitos da radiação ionizante em polímeros.....	71
Quadro 13 = Objetivos de cada análise executada.....	76
Quadro 14 – Características de solos simulados em diversas pesquisa.....	83
Quadro 15 – Classificação do ensaio de dureza quanto ao método	98
Quadro 16 – Escala de dureza Shore	99
Quadro 17 – Classificação da TG quanto ao método.....	100
Quadro 18 – Classificação da curva de TG em função da forma.....	101

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Número teórico de alterações por molécula presente na blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida.....	73
Tabela 2 – Parâmetros de injeção de corpos de prova	79
Tabela 3 – Parâmetros utilizados para a irradiação da blenda de PBAT/PLA	81
Tabela 4 – Parâmetros do ensaio de tração.....	95
Tabela 5 – Parâmetros utilizados para o ensaio de TG	102
Tabela 6 – Massas utilizadas para o ensaio de DSC	107
Tabela 7 – Percentagem de massa residual da blenda de PBAT/PLA	112
Tabela 8 – Alongamento da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	115
Tabela 9 – Tensão na ruptura da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	117
Tabela 10 – Módulo de elasticidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	118
Tabela 11 – Resistência ao impacto da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	120
Tabela 12 – Dureza da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	122
Tabela 13 – Resultado da termogravimetria da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	125
Tabela 14 – Temperatura de transição vítrea da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	127
Tabela 15 – Calor de mudança cristalina do PLA em função da dose absorvida	129

LISTA DE TABELAS (continuação)

	Página
Tabela 16 – Temperatura de fusão da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	130
Tabela 17 – Calor de fusão da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	131
Tabela 18 – Grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de DSC da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	133
Tabela 19 – Grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de DRX da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida	136
Tabela 20 – Massas utilizadas para determinação da amostra de solo simulado	155
Tabela 21 – Massa e volume para cálculo de densidade aparente de solo simulado	159
Tabela 22 – Resultados de resistência ao impacto para cada corpo de prova da blenda de PBAT/PLA.....	161
Tabela 23 – Resultados de resistência ao impacto para cada corpo de prova da blenda de PBAT/PLA	163
Tabela 24 – Resultados de dureza para cada corpo de prova da blenda de PBAT/PLA	166
Tabela 25 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose.....	178

LISTA DE SIGLAS

${}^4_2\text{He}$	Hélio
${}^{137}\text{Cs}$	Césio 137
${}^{14}\text{C}$	Carbono 14
${}^{232}\text{Th}$	Tório 232
${}^{238}\text{Rn}$	Radônio 228
${}^{238}\text{U}$	Urânio 238
${}^{40}\text{K}$	Potássio 40
${}^{60}\text{Co}$	Cobalto 60
a.C.	Antes de Cristo
ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>
CECTM	Centro de ciência e tecnologia de materiais
CETER	Centro de Tecnologia das Radiações
CH₄	Gás metano
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CO₂	Gás carbônico
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning calorimeter</i>)
EUA	Estados Unidos da América
H₂O	Água
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
NAFTA	<i>North American Free Trade Agreement</i>
PA	Poliamida
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PBAT/PLA	Poli(butileno adipato co-tereftalato)/poli(ácido láctico)
PE	Polietileno

LISTA DE SIGLAS (continuação)

PES	Poliéster
pH	Potencial hidrogênio iônico
PHA	Polihidroxialcanoatos
PIB	Produto interno bruto brasileiro
PLA	Poli (ácido lático)
TG	Termogravimetria
UE	União Europeia

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
${}^4_2\alpha$	Radiação alfa
A	Ampère
A	Número de Avogrado ($6,021 \times 10^{23}$ molécula $\times$ mol ⁻¹)
Å	Angstrons
Bar	Unidades barométricas de pressão
Bq	Becquerel
c	Submúltiplo de unidade – centí – ($\times 10^{-2}$)
C	Celsius
d	Dias
d	Distância interplanar
D	Dose absorvida
E	Módulo de elasticidade
eV	Elétron-volt
g	Gramma
G	Número de reações para cada 100 eV
Gy	Gray
h	Hora
H	Calor de fusão
Hz	Hertz
I	Superfície abaixo da curva
In	Polegada
J	Joule
K	Múltiplo de unidade – quilo – ($\times 10^3$)
L	Litro
lx	Iluminância

LISTA DE SÍMBOLOS (continuação)

m	Submúltiplo de unidade – mili – ($\times 10^{-3}$)
m	Metro
M	Massa molar
M	Múltiplo de unidade – mega – ($\times 10^6$)
min	Minuto
mol	Mol
n	Nêutron
n	Número inteiro
n	Submúltiplo de unidade – nano – ($\times 10^{-9}$)
°	Grau
Pa	Pascal
psi	<i>Pound force per square inch</i>
s	Segundo
Sv	Sievert
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volt
W	Watt
X	Grau de cristalinidade
β	Radiação beta
γ	Radiação gama
Δ	Variação
ϵ	Deformação
θ	Ângulo
λ	Comprimento de onda
σ	Tensão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVO	28
2.1	Objetivo geral	28
2.2	Objetivos específicos	28
3	POLÍMEROS	29
3.1	Histórico dos polímeros	30
3.2	Classificação dos polímeros	35
3.3	Aplicação dos polímeros	41
4	POLÍMEROS VERDES, BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	48
4.1	Classificação dos polímeros biodegradáveis	50
4.2	Aspectos econômicos dos polímeros biodegradáveis	51
4.3	Blenda polimérica de PBAT/PLA	53
5	RADIAÇÃO	57
5.1	Radiação ionizante	59
5.2	Grandezas físicas relacionadas à radiação ionizante	63
5.3	Irradiadores	65
5.3.1	Irradiadores gama	65
5.3.2	Aceleradores de elétrons	67
5.4	Aplicações da radiação ionizante	69
5.5	Efeitos da radiação em polímeros	70
6	MATERIAIS E MÉTODOS	75
6.1	Blenda polimérica de PBAT/PLA	77
6.2	Injeção dos corpos de prova	77
6.3	Irradiação dos corpos de prova	79
6.4	Suscetibilidade microbiana	82
6.4.1	Solo simulado	82
6.4.2	Preparação das amostras	91

SUMÁRIO (continuação)

6.5	Ensaaios mecânicos	93
6.5.1	Resistência à tração	93
6.5.2	Resistência ao impacto	96
6.5.3	Dureza	97
6.6	Ensaaios térmicos	100
6.6.1	Termogravimetria	100
6.6.2	Calorimetria exploratória diferencial – DSC	103
6.7	Difração de raios X	107
7	RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÃO	111
7.1	Irradiação por feixe de elétrons	111
7.2	Suscetibilidade microbiana	112
7.3	Ensaaios mecânicos	114
7.3.1	Resistência à tração	115
7.3.2	Resistência ao impacto	119
7.3.3	Dureza	122
7.4	Ensaaios térmicos	123
7.4.1	Termogravimetria – TG	123
7.4.2	Calorimetria exploratória diferencial – DSC	127
7.5	Difração de raios X	134
7.6	Resultados normalizados	137
8	CONCLUSÕES	139
9	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	141
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
	APÊNDICE A – MASSAS DO ENSAIO DE UMIDADE DO SOLO	153

SUMÁRIO (continuação)

APÊNDICE B – CÁLCULO DA MASSA DE ÁGUA A ACRESCENTAR NO SOLO SIMULADO	156
APÊNDICE C – MASSAS E VOLUMES PARA CÁLCULO DA DENSIDADE APARENTE	158
APÊNDICE D – RESULTADOS DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO	160
APÊNDICE E – RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO	162
APÊNDICE F – RESULTADOS DO ENSAIO DE DUREZA	165
APÊNDICE G – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TERMOGRAVIMETRIA	167
APÊNDICE H – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	171
APÊNDICE I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	175

1 INTRODUÇÃO

Para que se tenha um equilíbrio em desenvolvimento e conservação ambiental é necessário um progresso sustentável da sociedade, onde a preservação ao meio ambiente, a manutenção da renda econômica e o crescimento da indústria se complementam.

A blenda polimérica de PBAT/PLA – Poli(butileno adipato co-tereftalato)/poli(ácido láctico), que é conhecida comercialmente como Ecovio®, é o objeto de estudo desta pesquisa. Produzida e comercializada em escala industrial, o uso desta blenda polimérica é um exemplo de desenvolvimento industrial e conservação ambiental por se tratar de uma blenda polimérica biodegradável, isto é, não agride o meio ambiente, minimiza o consumo de recurso natural, preserva vida e a sociedade, além de contribuir economicamente para a organização, por ser a blenda um produto diferenciado quando comparado com produtos similares e sintéticos.

Teve-se como problematização: quais são os efeitos da irradiação ionizante sobre a blenda de PBAT/PLA?

Assim para responder à esta questão, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a blenda polimérica de PBAT/PLA, com 55% de PBAT – Poli (butileno adipato co-tereftalato) e 45% de PLA – Poli (ácido láctico) irradiada com feixe de elétrons, nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy.

A possibilidade de ocorrência de alterações significativas das moléculas dos polímeros da blenda de PBAT/PLA em relação às propriedades mecânicas, térmicas e de suscetibilidade microbiana em função da dose de radiação foi escolhida como hipótese.

Esta pesquisa foi realizada no IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e na empresa de prestação de serviços AFINKO POLÍMEROS.

A metodologia adotada nesta pesquisa foi estudo de caso, que se valeu de dados e informações qualitativas e quantitativas, obtidas por meio de ensaios e análises executados em laboratórios dos centros de tecnologias do IPEN e da Afinko Polímeros. Os dados foram obtidos por meio de ensaios mecânicos (tensão à ruptura,

alongamento, módulo de elasticidade, impacto e dureza), térmicos (temperatura de fusão, calor de fusão e temperatura de degradação térmica), microanálise DRX – difração de raios X) e de suscetibilidade microbiana (ensaio de biodegradação para polímeros).

Justifica-se a escolha do tema, pois, os polímeros biodegradáveis podem ser utilizados na confecção de produtos com ciclo médio de vida (que variam entre 1 e 5 anos), como, por exemplo, embalagens biodegradáveis de produtos que necessitam ser irradiados para sua comercialização, necessitando, portanto, da verificação das alterações das propriedades da blenda polimérica de PBAT/PLA em função da dose absorvida.

Assim o desenvolvimento da pesquisa para caracterizar a blenda polimérica de PBAT/PLA após tratamento com radiação ionizante com feixe de elétrons é justificada, pois, apesar do aumento da produção de tal blenda polimérica, observa-se que não há pesquisas sobre os efeitos da radiação ionizante sobre o material, evidenciando assim, o ineditismo desta pesquisa além de mostrar a inovação em relação ao processamento por feixe de elétrons em tal material.

Para a caracterização da blenda de PBAT/PLA utilizou-se como referências básicas: BASF (2015), BASF (2019), CANEVAROLO JR (2002) e CANEVAROLO JR (2004). Em relação à revisão dos conceitos de polímeros e de biopolímeros utilizou-se como referências básicas: AKCELRUD (2007), ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019), CALLISTER (2000), EUROPEAN BIOPLASTICS (2016) e EUROPEAN BIOPLASTICS (2020a). Para o capítulo dedicado à radiação teve-se como referências fundamentais: CALVO (2019a), CALVO (2019b), COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (2019) e NASCIMENTO (2013)

Para o desenvolvimento desta pesquisa, este trabalho encontra-se dividido em sete capítulos. O objetivo da pesquisa foi destacado no capítulo dois. sendo que o capítulo três apresenta uma revisão dos conceitos de polímeros, o capítulo quatro conceitos e critérios de classificação de polímeros verdes, biopolímeros e polímeros biodegradáveis, o capítulo cinco conceitos e equipamentos ligados à radiação, o capítulo seis, os materiais e métodos utilizados para a caracterização da blenda polimérica PBAT/PLA irradiada, o capítulo sete, os resultados das análises utilizadas para caracterizar a blenda de PBAT/PLA irradiada e, por fim, a conclusão dos ensaios de caracterização da referida blenda polimérica tratada por feixe de elétrons.

2 OBJETIVO

Neste capítulo do trabalho destacam-se os objetivos geral e específicos desta pesquisa.

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa foi caracterizar a blenda polimérica de PBAT/PLA, com 55% de PBAT – Poli (butileno adipato co-tereftalato) e 45% de PLA – Poli (ácido láctico) irradiada com feixe de elétrons, nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy.

2.2 Objetivos específicos

Verificar a influência da radiação ionizante nas propriedades mecânicas da blenda polimérica de PBAT/PLA.

Avaliar a influência da radiação ionizante na suscetibilidade microbiana na blenda polimérica de PBAT/PLA.

Identificar a influência da radiação ionizante nas propriedades térmicas da blenda polimérica de PBAT/PLA.

3 POLÍMEROS

Os polímeros estão presentes no dia a dia, por exemplo, em filmes, fibras têxteis, borrachas, entre outros produtos (AKCELRUD, 2007).

Entretanto, qual é a definição de polímeros? AKCELRUD (2007) define polímero como “[...] compostos de origem natural ou sintética com massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 formados pela repetição de um grande número de unidades químicas”. Outra definição de polímero é dada por INNOCENTINI-MEI e MARIANI (2005) e CANEVAROLO JR (2004), polímeros são macromoléculas de cadeia longa, composta de um número significativo de unidades de estruturas idênticas que se repetem.

GUITIÁN (1994) apresenta uma definição de polímeros em consonância com as apresentadas anteriormente.

Polímero é um composto químico de peso molecular elevado, formado por muitas moléculas pequenas iguais, chamadas monômeros (do grego monos = um), unidas umas à outras por ligações covalentes, resultantes de muitas reações de adição consecutivas (GUITIÁN, 1994).

Já MANO e MENDES (2013) definem polímero de uma forma técnica como sendo:

Macromoléculas regulares em que as forças de ligação interatômicas não fossem apenas covalências, como nos polímeros em geral, mas também ligações coordenativas, iônicas, metálicas, dipolo-dipolo, pontes hidrogênicas etc., desde que existissem moléculas independentes, nas quais fossem observadas propriedades crescentes (ou decrescentes) conforme o aumento (ou diminuição da cadeia, a partir de certo grau de associação) (MANO e MENDES, 2013).

MANO e MENDES (2013) enfatizam ainda que, além do polímero ser uma macromolécula formada por unidades de repetição, estas proporcionam propriedades físico-químicas específicas sendo necessário que tais propriedades sejam diferentes das substâncias químicas que dão origem ao mero.

Verifica-se, portanto, que a definição de polímero está relacionada com a etimologia da palavra, pois a palavra polímero é originada do grego, cujo significado do prefixo “*poli*” é “muitas partes” (BATHISTA e DA SILVA, 2003).

Pelas definições de polímeros, verifica-se que é necessária a repetição de uma unidade na cadeia, esta unidade é chamada de mero, como mostrado na Figura 1, tal unidade de repetição diferencia polímeros de macromoléculas, pois as macromoléculas não possuem uma unidade de repetição (AKCELRUD, 2007).

Figura 1 – Exemplo de monômero, mero e polímero

Fonte: DEMARQUETE (2001).

Na Figura 1, também é mostrado o monômero que dá origem ao mero por meio de ações físico-químicas (AKCELRUD, 2007).

O termo polímero teve sua origem em 1832, como pode ser visto no próximo subtítulo deste capítulo, que apresenta a história dos polímeros.

3.1 Histórico dos polímeros

A utilização de polímeros está ligada à evolução da humanidade. Conforme a sociedade evoluiu, a utilização e avanços científicos dos polímeros também evoluíram. Segundo PITT; BOING e BARROS (2011), as primeiras utilizações dos polímeros foram pelo uso de biopolímeros¹ de origem vegetal, sendo o primeiro registrado em 1000 a.C. – antes de Cristo, ocasionado pela descoberta do verniz extraído de uma árvore (*Rhus vernicflua*) pelos chineses como revestimento para acabamento de peças de madeira. A próxima utilização é relatada em 79 a.C., com a utilização do âmbar, que é um biopolímero que provém de uma resina vegetal que fossilizou dentro da planta ou após ter escorrido desta. O âmbar foi utilizado para a

¹ **Biopolímeros:** são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras, podendo ou não serem biodegradáveis (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019).

fabricação de pequenas peças por meio da moldagem por compressão (STURM, 2012).

As próximas utilizações também foram de biopolímeros só que de origem animal, sendo, no século I, descobertas técnicas de corte e moldagem, com essas técnicas foram utilizados chifres para a confecção de botões, depois, por meio dos mesmos processos, foram usados cascos de tartaruga no ano 400, sendo comuns para a fabricação de óculos.

No ano de 800 segundo HARADA e WIEBECK (2005), surge a gutapercha, uma resina natural presente na casca de árvores da Malásia, introduzida por John Tradescant no Ocidente. Esse material foi usado para fabricar desde mangueiras de jardim até móveis, além de revestimento de cabos submarinos na década de 1940.

Em 1550 é mencionada a borracha natural por Valdes após uma expedição à América Central, onde os nativos a utilizavam como artigos esportivos e impermeáveis há milhares de anos.

Segundo HAGE JR (1998), o século XIX é marcado pela alteração de polímeros naturais e a produção de polímeros sintéticos.

O termo polímero foi criado pelo famoso químico alemão J. Berzelius em 1832 (HAGE JR, 1998).

HARADA e WIEBECK (2005) escrevem que em relação à borracha, Charles Goodyear em 1839 descobre a vulcanização, um processo que consiste na adição de enxofre à borracha natural, tornando-a mais forte e resistente, assim viabilizando seu uso como importante material de engenharia. No ano de 1845 foi inventado o pneu de borracha por Robert William Thomson, que exigiu o melhoramento de suas propriedades, como também a produção em maior escala, o que foi o principal motivo da invenção da borracha sintética em meados do século XX.

Em 1870 os irmãos Hyatt patentearam o processo de plastificação do nitrato de celulose, cujo nome comercial passou a ser conhecido como *celluloid*. Inúmeras aplicações deste produto se iniciaram desde então, tais como bolas de bilhar, dentaduras, escova de dente, pentes, bonecas, entre outras. Em meados do século XX a celulose foi transformada em fibras têxteis por meio de um processo de regeneração de celulose conhecido como processo viscose (HARADA e WIEBECK, 2005).

Em 1907 Lord Baekeland patenteou o processo de síntese de um material polimérico essencialmente sintético, ou seja, a resina fenolformaldeído conhecida

popularmente como resina fenólica e comercialmente como resina *Bakelite*, em homenagem a seu inventor (HARADA e WIEBECK, 2005).

Os anos de 1930 foram impactantes para a indústria do plástico. Os fabricantes aprenderam como produzir poliestireno, polímeros acrílicos e poli (cloreto de vinila) a partir do petróleo. Em 1938, a Poliamida (Nylon®) foi inventada, novo passo foi dado pelo plástico em direção à intimidade e ao corpo humano. O plástico entrou no âmbito da moda, do estilo e da elegância. Nos anos de 1950 vem o crescimento dos laminados decorativos, aqueles conhecidos como Formica® muito populares em lanchonetes e restaurantes nos EUA – Estados Unidos da América. Ao mesmo tempo, a resina de melamina-formaldeído torna-se popular na fabricação de utensílios domésticos. Nos anos de 1950, os plásticos tornam-se a nova tendência na indústria de confecção de vestuário. Tecidos de poliéster, Nylon® e Lycra® eram fáceis de lavar, dispensavam a necessidade de passar as roupas e eram muito mais baratos que os tecidos naturais. Como resultado, o plástico se tornou muito popular entre os consumidores cansados do cotidiano do trabalho doméstico (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019). Este início da revolução dos polímeros é mostrado na Figura 2. A importância dos polímeros como materiais disponíveis para a transformação tecnológica do século XX é tal que não seria exagero considerar a hipótese que algum historiador no futuro venha a designar este período, cronologicamente, como a Idade dos Polímeros, em analogia às épocas anteriores (HAGE JR, 1998).

Observa-se, pela Figura 2, que há um aumento significativo de produção de novos polímeros a partir da década de 1950. A ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019) afirma que isto acontece pois:

Percebe-se que o plástico foi referência estética, visual e de bom gosto. O plástico chegou com apelo futurista, arrojado, dinâmico e alinhou o Brasil à modernidade do mundo. Também na área tecnológica, nos idos dos anos 60 os plásticos aparecem como importante material na produção de componentes para naves espaciais, durante a corrida espacial. Seu baixo peso e versatilidade fazem dele um material fundamental para o sucesso da exploração espacial. A música, a fotografia e o vídeo também souberam se servir dos benefícios do plástico. Ninguém que tenha crescido nos anos 70/80 pode estar completamente imune ao plástico, ao seu caráter divertido ou à sua presença constante e marcante no cotidiano, seja na música ou nos brinquedos o plástico se fazia presente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019).

Verifica-se que o consumo de polímeros em meados do século XX, passa a fazer parte do dia a dia das pessoas, pois possuir produtos confeccionados de plásticos indicava bom gosto. O aumento da produção de plásticos em meados do século XX também está intimamente relacionado com o desenvolvimento da tecnologia aeroespacial, pois diversos componentes poliméricos foram fundamentais, para o desenvolvimento de espaçonaves e ônibus espaciais, como, por exemplo, o Teflon®, por consequência, houve um aumento no consumo de plástico na indústria de brinquedos, objetos de decoração, moda e vestuário, proporcionando a melhoria da qualidade de vida da sociedade, a facilidade e a disponibilidade de itens de consumo para a sociedade devido à redução de custos de vários itens, como, por exemplo: itens de cozinha, brinquedos, ferramentas, entre outros.

solução para aplicação de produtos plásticos que necessitam de uma degradação ambiental mais rápida que os polímeros desenvolvidos no século anterior (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019).

É perceptível que os próximos polímeros que serão desenvolvidos, estarão alicerçados no desenvolvimento sustentável, um desenvolvimento que incorpora a prosperidade econômica, a proteção ao meio ambiente e o respeito à sociedade. Polímeros estarão alinhados com *ecodesign*² para aumentar a quantidade de polímeros reciclados nos produtos e a viabilidade de recuperação e inserção de polímeros recuperados na cadeia de produção.

Entretanto, para que se possa recuperar qualquer tipo de polímero se faz necessário classificá-los e definir os critérios de classificação assuntos apresentados no próximo subtítulo deste capítulo.

² **Ecodesign:** compõe um modelo “projetual” ou de design, orientado por critérios ecológicos. Deve ser economicamente viável, isto é, um produto competitivo no mercado e ecologicamente correto, ou seja, um produto que minimize o impacto ao meio ambiente e que possa ser mensurada sua qualidade ambiental (PAZMINO, 2007).

Figura 2 – Linha do tempo da invenção dos principais polímeros

Fonte: adaptado de HAGE JR (1998); HARADA e WIEBECK (2005) e ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019).

Observa-se na Figura 2 que, no início do século XXI, aparecem os biopolímeros e, principalmente, aqueles biodegradáveis que se apresentam como

3.2 Classificação dos polímeros

A primeira classificação dos polímeros feita por Carothers, em 1929, foi baseada em dois critérios interdependentes: a relação entre as composições centesimais de polímero e monômero, e a formação ou não de subprodutos. Carothers dividiu os polímeros em dois grupos: polímeros de adição e de condensação (GUITIÁN, 1994). Uma segunda classificação dos polímeros baseou-se na estrutura química da cadeia principal, como apresentado no Quadro 1, nestes são destacados três exemplos de classificação segundo a função química do monômero. Na primeira coluna está a função química, e a estrutura química é apresentada na segunda coluna. Um exemplo de um polímero com esta função química repetida em sua cadeia é dado na terceira coluna e, na última, são apresentados os principais usos do polímero exemplificado.

Quadro 1 – Exemplos de classificação quanto a função química do monômero

Função química	Estrutura química	Exemplo de polímero	Principais usos
Alceno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	PE – Polietileno	Filmes para embalagens
Éster	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1$	PES – Poliéster	Filamentos
Amida	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{NH}-\text{R}^1$	PA – Poliamida	Fios têxteis

Fonte: adaptado de COUTINHO; MELLO e SANTA MARIA (2003) e FONSECA (2018).

Conforme apresentado no Quadro 1, há vários tipos de usos e aplicações dos polímeros, o que se procurou fazer foi registrar algumas destas aplicações que ocorrem na vida cotidiana das pessoas, procurando aproximar este mercado de materiais poliméricos à vida da pessoas.

Também segundo GUITIÁN (1994), outra classificação das polimerizações pôde ser feita por Flory em 1953, baseando-se nos mecanismos das reações de polimerização, que são diferentes e significativos. Flory dividiu as polimerizações em dois grupos: polimerização em cadeia e polimerização em etapas.

Além das classificações de Carothers e Flory existem outras segundo PATEL et al. (2011), sendo elas: sua origem, resposta térmica, linha de estrutura, aplicação e propriedades físicas, taticidade³, cristalinidade⁴, polaridade⁵ e cadeia. No Quadro 2 são apresentadas as classificações e suas definições, sendo, na coluna da esquerda a classificação, depois as classes presentes nesta classificação e na direita, a definição da classe.

³ **Taticidade:** é a regularidade espacial com que grupos laterais são alocados na cadeia polimérica (CANEVAROLO JR, 2002).

⁴ **Cristalinidade:** em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito (CALLISTER, 2000).

⁵ **Polaridade:** é a capacidade que das ramificações possuem e de atraírem elétrons (BALDI; ATVARS, 2005).

Quadro 2 – Classificação de polímeros.

Classificação	Classes	Definição	Exemplos
Origem	Polímeros naturais ou biopolímeros	Os polímeros que ocorrem na natureza são chamados de polímeros naturais conhecidos como biopolímeros.	Borracha natural; Seda natural; Celulose; Proteínas de amido.
	Polímeros semissintéticos	São polímeros naturais modificados quimicamente.	Nitrato de celulose; Metil Celulose;
	Polímeros sintéticos	Os polímeros que são sintetizados em laboratório.	Álcool polivinílico; Polietileno; Poliestireno; Polissulfona.
Resposta térmica	Polímeros termoplásticos	Eles podem ser amolecidos ou plastificados repetidamente por meio da aplicação de energia térmica, com poucas alterações em suas propriedades se tomadas certas precauções.	Poliiolefina; Nylon; Poliésteres e poliéteres lineares; Policloreto de vinila (PVC).
	Polímeros termofixos	Alguns polímeros sofrem certas modificações químicas quando aquecidos e são convertidos em uma massa infusível. A cura ou processo de definição envolve reação química levando a um maior crescimento e reticulação do polímero e de suas moléculas e produzindo moléculas maiores.	Resina fenólica; Ureia formaldeído; Resinas epóxi.

Fonte: adaptado de AKCELRUD, (2007); PATEL et al. (2011) e BARBOSA (2016).

Quadro 2 – Classificação dos polímeros (continuação).

Classificação	Classes	Definição	Exemplo
Modo de formação	Polímeros de adição	Eles são formados pela simples adição de moléculas de monômeros umas às outras em rápida sucessão pelo mecanismo de cadeia.	Polietileno; Poliestireno; Polipropileno.
	Polímeros de condensação	Eles são formados por reações intermoleculares entre moléculas de monômeros bifuncionais e polifuncionais, tendo grupo funcional reativo.	Nylon Kevlar Policarbonato.
Linha de estrutura	Polímero linear	Se as unidades de monômero são ligados de forma linear.	Polietileno Neopreno.
	Polímero ramificado	Se as unidades de monômero são ligados de forma ramificada.	Polietileno; Poliacetato de vinila.
	Polímero reticulado	Se as unidades de monômero são ligados de forma reticulada.	Álcool polivinílico
Taticidade Aplicação e propriedades físicas	Elastômeros	Possuem peso molecular elevado com longas cadeias flexíveis e fracas ligações intermoleculares. Eles exibem resistência à tração que varia entre 300 e 3000 psi e quebra de alongamento entre 300-1000%.	Borracha natural; Neopreno.
	Plásticos	São substâncias resistentes com peso molecular elevado e podem ser moldados com ou sem adição de calor. São usualmente mais fortes que os elastômeros. . Eles exibem resistência à tração que varia entre 4000 e 15000 psi e quebra de alongamento entre 20-200% ou até maior.	Polietileno; Poliestireno; Polipropileno; Policloreto de vinila.

Fonte: adaptado de AKCELRUD, (2007); PATEL et al. (2011) e BARBOSA (2016).

Quadro 2 – Classificação dos polímeros (continuação).

Classificação	Classes	Definição	Exemplo
Cristalinidade	Polímero amorfo	O termo indica polímeros que por causa de sua constituição é incapaz de cristalizar, ou seja, não é um polímero cristalizável. Também pode ser referência a um polímero cristalizável, ou componente polimérico que não é cristalino devido à circunstância.	Polimetacrilato de Metila Poliestireno.
	Polímero cristalino e semicristalino	Polímeros que possuem uma fração significativa em estado cristalino, sendo que o polímero dificilmente é cristalizado completamente, e virtualmente qualquer polímero cristalino possui certa quantidade de material amorfo que coexiste com a fase cristalina ou fases.	Politereftalato de etileno (PET); Polietileno.
Cadeia	Homopolímero	Polímero cuja cadeia principal é formada por um único mero (ou polímero formado a partir de um único monômero).	Polietileno; Polipropileno; Policloreto de vinila.
	Copolímero	Polímero cuja cadeia principal é formada por dois meros diferentes.	Borracha sintética de estireno-butadieno (SBR).
	Terpolímero	Polímero cuja cadeia principal é formada por três meros diferentes. No meio industrial, terpolímeros são usualmente referenciados de copolímeros	Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

Fonte: adaptado de AKCELRUD, (2007); PATEL et al. (2011) e BARBOSA (2016).

O Quadro 2 apresentou diversas características dos polímeros, confirmando a versatilidade deste material os quais podem ser de origem sintética ou natural; termoplástico ou termofixo; polímero de adição ou de condensação; de cadeia linear, reticulada ou ramificada; elastômero, amorfo, semicristalino ou cristalino; e homopolímero, copolímero ou termopolímero.

Ambos os polímeros da blenda objeto de estudo deste trabalho, tanto o PBAT quanto o PLA, podem ser classificados como termopolímero, de estrutura ramificada, polímero de adição, termoplástico e semicristalino.

Outra classificação dos polímeros é dada por MORASSI (2013) com relação a sua composição, sendo eles divididos em copolímeros e homopolímeros, quanto a sua origem entre naturais e sintéticos e com relação a seu comportamento como termofixos (termorrígidos) e termoplásticos.

O Quadro 3 apresenta as classes citadas por MORASSI (2013), sendo que a primeira coluna trata da classificação do polímero com relação a suas propriedades, e a segunda, aborda a classe, já a definição desta classificação encontra-se na última coluna.

Quadro 3 – Classificação dos polímeros segundo MORASSI (2013)

Classificação com relação	Classe	Definição
à composição de monômeros	Homopolímero	E aquele polímero é formado por um único tipo de monômero, é chamado de Homopolímero.
	Copolímero	É aquele formado por dois ou mais monômero. Este é chamado de Copolímero.
à origem	Natural	São aqueles polímeros originados na natureza, como celulose, amido, proteínas do leite, lignina, são classificados como polímeros naturais.
	Sintético	São aqueles polímeros obtidos por meio de reações (polimerizações) de moléculas simples (monômeros) fabricados comercialmente. Como exemplos: o polipropileno, polietileno, poliestireno, as resinas epóxi, fenólicas e outras.
ao comportamento	Termofixos	Geralmente são líquidos e que após reação de polimerização, tornam-se infusíveis.
	Termoplástico	Fundem-se e solidificam várias vezes.

Fonte: adaptado de MORASSI (2013).

Os polímeros também podem ser classificados quanto a sua degradabilidade, entretanto tal classificação não foi apresentada nos Quadros 2 e 3, pois será tratada no próximo capítulo deste trabalho.

Assim, por meio da classificação de um polímero segundo origem, composição do monômero, comportamento, dentre outros critérios, pode-se determinar sua compatibilidade com outras substâncias químicas e selecionar a melhor aplicação para tal polímero.

Ou seja, os critérios de classificação apresentados nos Quadros 2 e 3 são utilizados para verificar quais são principais aplicações de cada tipo de polímero, tais aplicações são apresentadas no próximo subtítulo deste capítulo.

3.3 Aplicação dos polímeros

Devido à versatilidade dos polímeros é possível substituir alguns metais (como, por exemplo: ferro, alumínio, cromo, entre outros metais) por polímeros, acarretando na redução de massa do produto final, e por consequência na redução de custo e de consumo de combustível, para movimentar tais produtos (SANT'ANNA e WIEBECK, 2017), por exemplo, quando se compara um veículo fabricado na década de 1980 do século passado, o qual tinha em média uma massa de 910 kg (VOLKSWAGEM, 1980), com veículos fabricados atualmente, os quais apresentam em média uma massa de 780 kg (REANULT, 2017). Observa-se que houve uma redução de aproximadamente 15% da massa do veículo, devido à quantidade de plástico embarcado em tal.

Cabe-se ressaltar que, como já visto no início deste capítulo, que polímeros são macromoléculas de cadeia longa, compostas de um número significativo de unidades de estruturas idênticas que se repetem (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005 e CANEVAROLO JR, 2004). Portanto, os polímeros referem-se à matéria-prima que será termo formada. Quando os polímeros são termos formados, sua denominação deve ser alterada para plástico, pois este é o termo utilizado para materiais poliméricos que foram moldados por ação do calor ou pressão (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005 e CANEVAROLO JR, 2004).

Pode-se verificar a diferença percentual entre a produção de polímeros (resina termoplástica) e de plásticos (termoformados) em diversas regiões do mundo por meio do Gráfico 1.

Gráfico 1 – Produção de plásticos e polímeros em função das regiões mundiais (2019)

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2020).

Pelo Gráfico 1, observa-se que os países integrantes do Acordo de Livre Comércio da América do Norte⁶ (NAFTA – *North American Free Trade Agreement*) (Estados Unidos, México e Canadá) e Ásia são responsáveis por aproximadamente 65% da produção mundial de polímeros. Já o Brasil apresenta aproximadamente 2,3% da produção mundial de polímeros, sendo que o Brasil produziu no ano de 2019, 8,3 milhões de toneladas de polímeros e 7,2 milhões de toneladas de plásticos. Um excedente de resina termoplástica dos anos anteriores pode explicar a maior produção de termoformados em relação a produção de resina termoplásticas no ano de 2019.

Devido à versatilidade dos polímeros, estes podem ser utilizados nas mais diversas áreas, como mostrado no Gráfico 2.

⁶**Acordo de Livre Comércio da América do Norte (*North American Free Trade Agreement* – NAFTA):** é um acordo econômico e comercial, também chamado bloco econômico, formado por Estados Unidos, Canadá e México. Criado efetivamente em 1º de janeiro de 1994, tem como objetivo o fortalecimento das relações comerciais entre esses países. A estratégia estadunidense de criação do bloco visa enfrentar a concorrência dos mercados europeu e especialmente o asiático (RIBEIRO, 2019).

Gráfico 2 – Distribuição percentual das principais áreas de utilização plásticos no Brasil (2018)

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019).

Observa-se pelo Gráfico 2, que aproximadamente 59% dos polímeros são utilizados para construção civil, alimentos, artigos de comércio e autopeças. Ou seja, para o varejo em geral, mostrando como os polímeros fazem parte do dia a dia das pessoas.

Quando se considera o ciclo de vida de uso dos plásticos, como mostrado no Gráfico 3, observa-se que aproximadamente 65% da aplicação deste material é para uma utilização maior que 1 ano.

Gráfico 3 – Distribuição percentual da utilização de plásticos em relação ao ciclo de vida de uso (2018)

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019).

Entretanto, quando se considera um ciclo de vida menor que um ano, pode-se verificar pelo Gráfico 3, que aplicações com tal ciclo de vida representam aproximadamente 35%, justificando assim a reciclagem dos plásticos com tal ciclo de vida ou a utilização de plásticos biodegradáveis para este ciclo de vida, como, por exemplo, a blenda polimérica de PBAT/PLA objeto de estudo desta pesquisa.

Quando considerado as áreas que representam o ciclo curto de vida do plástico (menor que um ano), pode-se perceber que as principais aplicações estão ligadas à área de embalagens, como mostrado no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Distribuição percentual das principais aplicações de plásticos com ciclo de vida curto (2018)

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019).

Observa-se pelo Gráfico 4, que aproximadamente 85% das aplicações dos plásticos com ciclo de vida curto são em alimentos, bebidas e perfumaria, higiene e limpeza, sendo que para os produtos das áreas de, alimentos, bebidas, perfumaria, limpeza e higiene, químicos e farmacêuticos, pode-se utilizar processos de radiação ionizante para esterilização, e estes produtos podem estar embalados com a blenda polimérica de PBAT/PLA, justificando-se assim a necessidade de estudo do efeito da radiação ionizante em tal blenda.

Esta versatilidade da aplicação dos polímeros leva a um consumo mundial de 359 milhões de toneladas de polímeros (resinas termoplásticas) e de aproximadamente 366 milhões de toneladas de plásticos (termoformados)

evidenciando que há uma demanda mundial para a produção de resinas termoplásticas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2020).

Em relação ao meio ambiente, ao se analisar a quantidade acumulada mundial de plásticos produzidos de 1950 até 2017, verifica-se que este volume é da ordem de 8,3 bilhões de toneladas (LEITE, 2017).

Em relação à produção *per capita* de polímeros no Brasil, este número é da ordem de 31,49 kg.ano⁻¹ (BÔAS, 2017 e ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019). Cabe ressaltar que esta cifra é aproximadamente dez vezes maior que a produção *per capita* mundial de polímeros que é de 0,30 kg.ano⁻¹ (CALIXTO, 2017 e GUEVANE, 2017). Porém, a produção *per capita* brasileira de polímeros é menor que diversas regiões mundiais, como, por exemplo, o grupo de países NAFTA cuja produção *per capita* é de 91,20 kg.ano⁻¹, já com relação ao grupo de países que compõem a UE – União Europeia a produção *per capita* deste grupo é da ordem de 79,90 kg.ano⁻¹. Finalmente em relação a estes dados numéricos, é importante ressaltar que a China possui uma produção de 71,78 kg.ano⁻¹, entre outros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019 e INDEXMUNDI, 2019).

O consumo de plástico da sociedade brasileira, do período de 2011 a 2018, pode ser deduzido por meio da produção das indústrias de transformação plástica, conforme mostrado no Gráfico 5, sendo que o gráfico de barras e os valores na cor laranja representam a produção brasileira de plásticos, que estão representados no eixo vertical da esquerda, e o gráfico de linha e os valores em azul representam a variação do PIB – Produto interno bruto brasileiro, e tais valores são representados no eixo vertical direito do gráfico mostrado no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Evolução da produção das indústrias brasileiras de transformação de plásticos *versus* variação *per capita* do PIB (2018)

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019 e IBGE, 2019.

No Gráfico 5, observa-se que houve uma redução de aproximadamente 15,7% na produção da indústria de transformação de plásticos entre o ano de 2011 e 2017, provavelmente devido à crise econômica vivenciada pelo país, pois, no referido período, o PIB retraiu de 3% para 1% (SILVEIRA, 2017). Observa-se ainda que a maior queda percentual, que foi de 9,0%, ocorreu entre os anos de 2014 e 2015. Um dos possíveis motivos desta queda pode ser a redução significativa da variação percentual *per capita* do PIB –Produto Interno Bruto. Nota-se, contudo, que a indústria continuou com uma produção expressiva em 2018, da ordem de 6,21 milhões de toneladas. Quando se contabiliza a importação de plásticos transformados no período, observa-se que há um acréscimo de 63,1 mil toneladas de plásticos transformados de 2017 para 2018 em relação às importações, sendo que estas perfazem aproximadamente 12% da produção de plásticos brasileiros; em relação a exportações há um aumento de 13,7 mil toneladas de plásticos de 2017 para 2018, sendo que estas representam aproximadamente 4,5% dos plásticos produzidos no Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019).

Sabe-se que 31% do consumo mundial de polímeros são referentes ao ciclo curto de vida (até 1 ano), isto representa um consumo de 86,8 milhões de toneladas de polímeros que podem ser substituídos por polímeros biodegradáveis, e sabe-se que a produção mundial de polímeros biodegradáveis é de 1,1 milhões de toneladas (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020a). Verifica-se um potencial significativo de expansão de consumo dos polímeros biodegradáveis.

A definição de polímeros biodegradáveis, seus critérios de classificação e aplicações podem ser vistos no próximo capítulo deste trabalho.

4 POLÍMEROS VERDES, BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros são macromoléculas com repetições de uma ou mais funções orgânicas, como visto no capítulo 1. Porém como este trabalho trata-se da caracterização da blenda polimérica de PBAT/PLA – Poli (butileno adipato co-tereftalato)/Poli (ácido láctico) irradiada por feixe de elétrons, tal blenda polimérica é composta por dois polímeros biodegradáveis. Apresentam-se neste capítulo a definição, os critérios de classificação, os tipos e a utilização industrial de polímeros biodegradáveis.

Para AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999) *apud* PLATT (2006) polímeros biodegradáveis têm sua degradação resultante de ação natural de microrganismos como bactérias, fungos ou algas. BRITO et al. (2011) acrescenta o tempo de biodegradação na definição de polímero biodegradável.

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (BRITO et al., 2011).

Portanto, para que um polímero possa ser considerado biodegradável é necessário que quaisquer microrganismos naturais, iniciem a degradação biológica em no máximo seis meses, ressaltando-se que tal polímero biodegradável não necessita ser produzido a partir de fontes renováveis, entretanto, não é possível estimar o tempo real de degradação do material polimérico, pois isso não depende somente do microrganismo, mas também de condições ambientais, da composição polimérica, entre outros fatores. FRANCHETTI e MARCONATO (2006) acrescentam à definição de polímeros biodegradáveis as substâncias químicas da decomposição destes polímeros, pois, para os autores, os polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos que se degradam liberando dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas.

Entretanto, polímeros também podem ser classificados como biopolímeros ou polímeros sustentáveis (também denominados de polímeros verdes). Para BRITO

et al. (2011) os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras, podendo ou não serem biodegradáveis. Em relação a polímeros sustentáveis, estes são polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação, produzem menor impacto ambiental em relação a polímeros convencionais (polímeros convencionais são polímeros cujo monômero é de origem petroquímica, este também pode ser denominado de polímero petroquímico) (FECHINE, 2013; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019 e BASTOS, 2007). Assim se pode perceber que existem mais de uma classificação de polímeros relacionados com sua característica ambiental.

A Figura 3 é mostrada de forma lúdica a classificação dos polímeros em relação ao critério ambiental, sendo que, no eixo horizontal, avalia-se o polímero em relação a sua biodegradabilidade e, no eixo vertical, se considera a matéria-prima deste polímero, avaliando se esta é proveniente de fontes renováveis ou não.

Figura 3 – Classificação dos polímeros quanto ao critério ambiental

Fonte: MUNHOZ et al. (2019).

Também pode-se perceber que na Figura 3, o primeiro, segundo e quarto quadrantes representam os polímeros verdes, já o primeiro e segundo quadrantes representam os biopolímeros; os polímeros biodegradáveis são representados pelo primeiro e quarto quadrantes e, por fim, o terceiro e quarto quadrantes representam os polímeros petroquímicos.

Observa-se, também, pela Figura 3, que a denominação de polímeros verdes é usada para diferenciar quaisquer polímeros dos polímeros petroquímicos. Quando se classifica um polímero como biodegradável este automaticamente poderá ser classificado como polímero verde. Ou seja, qualquer polímero biodegradável é um polímero verde, podendo ser um biopolímero, caso este polímero biodegradável tenha sido produzido a partir de uma fonte renovável.

O objeto de estudo deste trabalho é a blenda polimérica de PBAT/PLA, podendo ambos polímeros serem classificados como biodegradáveis.

Ou seja, há diversas formas de classificar um polímero em relação ao seu impacto ambiental; após feita tal classificação, pode-se selecionar o polímero por meio de outros critérios. No próximo subtítulo deste trabalho serão apresentadas as classificações para os polímeros biodegradáveis.

4.1 Classificação dos polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que têm o início da degradação em no máximo seis meses, no meio ambiente pela ação de microrganismo, fungos ou algas, liberando CO_2 – gás carbônico, H_2O – água e CH_4 – gás metano. Tais polímeros podem ser classificados quanto à origem, como apresentado no Quadro 4. Neste quadro, a primeira coluna da esquerda refere-se à classificação do polímero, também pode-se verificar alguns exemplos na coluna apresentada na direita, e a coluna central apresenta uma breve descrição.

Quadro 4 – Classificação de polímeros biodegradáveis quanto à origem

Polímeros biodegradáveis	Descrição	Exemplos
Naturais	São produzidos naturalmente por organismos vivos.	Polissacarídeos, PHA – Polihidroxialcanoatos
Sintéticos	São produzidos sinteticamente, por um processo que não seja o natural	Ecoflex®F
Modificados	São produzidos a partir de um processo de modificação do PHA	PCL – Policaprolactona

Fonte: adaptado de PLATT (2006).

Observa-se, pelo Quadro 4, que existem polímeros biodegradáveis, que são naturais como, por exemplo, a celulose. Portanto, polímeros biodegradáveis já eram produzidos pela natureza antes de serem descobertos processos de polimerização, entretanto, quando se foca em polímeros biodegradáveis, produzidos sinteticamente como, por exemplo, o PLA ou polímeros biodegradáveis produzidos por meio de um processo de modificação como, por exemplo, o PCL, verifica-se que tais processos de polimerização estão voltados a diminuir o impacto ambiental do descarte do polímero no meio ambiente.

Como a preocupação ambiental vem aumentando com o passar do tempo (DENARDIN e VINTER, 2019), observa-se que os polímeros biodegradáveis estão inseridos dentro do conceito de economia circular⁷.

4.2 Aspectos econômicos dos polímeros biodegradáveis

Verifica-se que cotidianamente surgem notícias em relação ao meio ambiente, aumentando assim na população a preocupação com descartes poliméricos, ao consumo de recursos naturais para a fabricação de materiais poliméricos, entre outras.

Esta preocupação com meio ambiente pode ter gerado um consumo maior de polímeros biodegradáveis, e, por consequência, um aumento na produção deste tipo de polímero, como mostrado no Gráfico 6, sendo que as barras representadas na cor vermelha indicam a produção mundial de biopolímeros, e as barras representadas na cor verde, representam a parcela de biopolímeros que podem também ser classificados como polímeros biodegradáveis.

⁷ **Economia circular:** ou economia restaurativa por natureza, é um conceito nascido na década de 70, que pressupõe a ruptura do modelo econômico linear (extrair, transformar e descartar), atualmente aplicado pela maioria das empresas, para a implantação de um modelo no qual todos os tipos de materiais são elaborados para circular de forma eficiente e serem recolocados na produção, sem perda da qualidade (AZEVEDO, 2015).

Gráfico 6 – Evolução na produção mundial de biopolímeros e polímeros biodegradáveis (2019)

Fonte: EUROPEAN BIOPLASTICS (2016); EUROPEAN BIOPLASTICS (2019) e EUROPEAN BIOPLASTICS (2020).

Focando-se em polímeros biodegradáveis, observa-se pelo Gráfico 6, que houve um aumento de aproximadamente 112% na produção mundial deste tipo de polímero de 2013 para 2019. Quando se considera a produção mundial de biopolímeros e polímeros biodegradáveis, os biodegradáveis representavam 37% de tal produção no ano de 2013, já no ano de 2019 os polímeros biodegradáveis representam 56% da soma da produção mundial de biopolímeros e polímeros biodegradáveis, ou seja, um aumento de 19 pontos percentuais.

A produção de polímeros biodegradáveis no ano de 2013 representava 0,2% da produção mundial de resina polimérica (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2016 e ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2014), porém, em 2019, a produção de polímeros biodegradáveis saltou para 1,00% da produção mundial de resina polimérica (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019 e EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020).

A capacidade de produção global, em porcentagem, é mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Capacidade de produção, em porcentagem, de biopolímeros e polímeros biodegradáveis por continente (2019)

Fonte: EUROPEAN BIOPLASTICS (2020b).

Observa-se que a América do Sul tem uma pequena capacidade de produção de biopolímeros e polímeros biodegradáveis, quando comparada com a capacidade de produção da Ásia, UE e NAFTA, devido a isto o Brasil é importador de polímeros biodegradáveis.

Por meio do Gráfico 6 e focando-se no polímero biodegradável PBAT, sua produção em 2019 foi de 300.000 t; já em relação ao PLA, a produção mundial deste polímero biodegradável foi de aproximadamente 334.000 t, sendo que respectivamente eles representam aproximadamente 25% e 28% da produção mundial de polímeros biodegradáveis no ano supracitado.

Como o objeto de estudo deste trabalho é a blenda polimérica de PBAT/PLA, no próximo subtítulo são apresentadas características desta blenda.

4.3 Blenda polimérica de PBAT/PLA

A blenda polimérica de PBAT/PLA é um produto e marca registrada da empresa BASF. A blenda de PBAT/PLA é composta por 80% de compostos

renováveis, sendo completamente feito de produtos biodegradáveis, podendo ser classificado: como um biopolímero, polímero verde e polímero biodegradável (BASF, 2015). Também apresenta estrutura semicristalina translúcida e boa estabilidade térmica até 230°C (BASF, 2019).

Na Figura 5 é possível observar a blenda polimérica de PBAT/PLA.

Figura 5 – Blenda polimérica de PBAT/PLA

Fonte: autor da dissertação (2020).

São observados os grânulos (*plastic pellets*⁸, ou apenas *pellets*) que possuem uma coloração branca na Figura 5, sendo que é necessário este formato para ocorrer o processamento térmico do polímero, cabendo ressaltar que a escala mostrada na referida figura é ilustrativa, apenas para a identificação da dimensão dos *pellets*.

A composição da blenda polimérica é de aproximadamente 45% de PLA e 55% de PBAT, a referida blenda é obtida por meio do processo de extrusão dupla rosca dos dois polímeros citados neste parágrafo (BASF, 2019).

Em relação ao PBAT, sua degradação ambiental é devido à presença de oxigênios na cadeia principal do mero do referido polímero, como é mostrado na Figura 6, e de sua flexibilidade molecular (POVEDA, 2008).

⁸ **Plastic Pellets:** são grânulos de plásticos que correspondem a forma principal com que as resinas são produzidas e comercializadas para serem usadas como matéria-prima em indústrias de transformação para a criação dos mais variados objetos, produzido após estas serem derretidas e moldadas de acordo com o produto final (MANZANO, 2009).

Figura 6 – Estrutura química do PBAT

Fonte: POVEDA (2008).

Como se pode perceber na Figura 6, o PBAT trata-se de um poliéster alifático, este tipo de cadeia é hidrolisável, facilitando assim a biodegradação do polímero.

Um segundo polímero que compõe a blenda polimérica de PBAT/PLA é o PLA, que também é um poliéster alifático, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura química do PLA

Fonte: BRITO et al. (2013).

Observa-se que em ambos biopolímeros PBAT e PLA existem átomos de oxigênios na cadeia principal do mero facilitando a biodegradação destes polímeros (LÜTKE-EVERSLOH et al., 2001).

A blenda polimérica de PBAT/PLA foi desenvolvida para a conversão em filmes estruturados com uma espessura máxima de 1,1 mm, utilizando um processo de extrusão de chapas com posterior operação de termoformagem. Aplicações típicas são embalagens para copos, bandejas e outros recipientes termoformados.

Em relação à toxicidade, a blenda polimérica biodegradável de PBAT/PLA é praticamente atóxica em caso de uma única ingestão.

Os principais perigos em relação a exposição à blenda de PBAT/PLA, são apresentados no Quadro 5, sendo que a primeira coluna do quadro apresenta o perigo, e a segunda apresenta uma breve descrição de tal perigo.

Quadro 5 – Perigos à saúde humana apresentados pela blenda de PBAT/PLA

Perigo	Descrição
Toxicidade crônica ⁹	Não são esperados efeitos adversos para a saúde em relação à exposição repetida.
Toxicidade genética ¹⁰	Não são esperados efeitos adversos para a saúde em relação à toxicidade genética.
Carcinogenicidade ¹¹	Produto não carcinogênico para humanos – Classificação A4 segundo ACGIH – <i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i> .
Mutagenicidade ¹²	Não são esperados efeitos adversos para a saúde em relação à mutação genética.
Toxicidade na reprodução ¹³	Não se espera efeitos adversos a saúde humana em relação aos órgãos reprodutores.

Fonte: adaptado de BASF (2015) e BREVIGLIERO; POSSEBON e SPINELLI (2020).

Observa-se que, apesar da blenda de PBAT/PLA ser considerada um produto químico, este não apresenta risco significativo à saúde humana. Em relação aos riscos ambientais da blenda de PBAT/PLA, a BASF (2015) afirma que existe uma alta probabilidade de que o produto não seja extremamente nocivo para os organismos aquáticos.

Tudo isto justifica a necessidade de desenvolvimento de pesquisa dos efeitos da radiação ionizante sobre blenda polimérica de PBAT/PLA, assim o próximo capítulo deste trabalho apresentará conceitos sobre radiações ionizantes e os efeitos deste tipo de radiação nos polímeros.

⁹ **Toxicidade crônica:** são teste realizados para se determinar o efeito tóxico após uma exposição prolongada a doses cumulativas da substância em estudo (BREVIGLIERO; POSSEBON e SPINELLI, 2020).

¹⁰ **Toxicidade genética:** determina a tendência da substância de induzir mutações no genéticas no ser humano (KOIFMAN e HATAGIMA, 2020)

¹¹ **Carcinogenicidade:** refere-se à possibilidade de uma substância ou agente, ser capaz de induzir um carcinoma (BREVIGLIERO; POSSEBON e SPINELLI, 2020).

¹² **Mutagenicidade:** potencial das substâncias em induzir mutações no homem que podem ser transmitidas, via células germinativas, para as gerações futuras ou evoluir e causar câncer (FIOCRUZ, 2020a).

¹³ **Toxicidade na reprodução:** é a perturbação das funções ou capacidade reprodutiva masculina e feminina e a indução de efeitos nocivos não hereditários na progenitura (BREVIGLIERO; POSSEBON; SPINELLI, 2020).

5 RADIAÇÃO

A radiação faz parte do dia a dia dos indivíduos, embora não percebam ou até mesmo desconheçam. A radiação está presente quando se aquece um alimento, seja por meio de um fogão (utiliza-se radiação térmica) seja por meio de um micro-ondas. Outro exemplo de aplicação da radiação é quando se ouve um rádio, pois utilizam-se ondas de radiação para a transmissão das mensagens, ou quando um indivíduo faz um diagnóstico ou tratamento médico utilizando equipamentos de raios X ou de radioterapia respectivamente, entre outras aplicações.

Entretanto, o que é radiação? Quais são os tipos? E como é gerada?

DIAS (2020) define radiação de forma didática, como:

[...] um processo físico de emissão (saída) e de propagação (deslocamento) de energia por meio de partículas ou de ondas eletromagnéticas em movimento. Esse processo pode ocorrer em um meio material ou no espaço (vácuo).

São exemplos de radiações bastante conhecidas e comentadas: alfa, beta, gama, raio X, ultravioleta, luz visível, ondas de rádio, infravermelha, micro-ondas, etc (DIAS, 2020).

A radiação pode ser classificada de dois modos; primeiro em radiação não ionizante, isto é, a que não altera as características inerentes à estrutura molecular do material, por exemplo, micro-ondas e ondas de rádio, entre outras; o segundo modo de classificação, a radiação ionizante, é que possui energia suficiente para ionizar átomos e moléculas, ou seja, é capaz de arrancar um elétron de um átomo ou molécula (FIOCRUZ, 2020b). No Quadro 6 são apresentados diversos tipos de radiação, sendo que, na primeira coluna, é apresentada a denominação da radiação e, na segunda, uma breve descrição sobre tais radiações.

Quadro 6 – Classificação das radiações

Radiação		Descrição
Ionizante	eletromagnéticas	São ondas eletromagnéticas de altíssima frequência que possuem grande poder de ionização. Possuem energia suficiente para arrancar elétrons dos átomos constituintes da matéria, podendo gerar rupturas de ligações moleculares. Entre esse tipo de radiações estão: α , β , γ , X e radiação de nêutrons; produzem como fenômeno físico a ionização da matéria.
	natural	Consiste na existência de vários elementos que compõem a crosta terrestre, que são normalmente radioativos em sua forma natural denominados radionuclídeos ¹⁴ , tais como ^{238}U – urânio 238, ^{40}K – potássio-40, ^{232}Th – tório 232, ^{14}C – carbono 14, ^{238}Rn – radônio 228, entre outros.
Ionizante	artificial	São aquelas provenientes de fontes artificiais, produzidas, por exemplo, em reator nuclear (^{137}Cs – césio 137) ou equipamentos eletrônicos, como geradores de raios X. Várias atividades utilizam material ou equipamento emissor de radiações ionizantes para diversos fins, como a medicina nuclear, a agricultura, o ensino e a pesquisa, a geração de energia elétrica, etc.
Não ionizante	eletromagnéticas	São ondas eletromagnéticas de mais baixa energia e frequência que as ionizantes e que, por conseguinte, não possuem a energia necessária para produzir alterações no átomo, produzindo, como fenômeno físico, a excitação dos átomos constituintes da matéria. Boa parte desse espectro produz dissipação térmica na matéria exposta, que se denomina efeitos térmicos. Há, no entanto, um conjunto de efeitos não térmicos, como geração de correntes elétricas na matéria e outros que ainda são desconhecidos do meio científico. Desse tipo de radiações são baixas frequências (linhas de transmissão de 60 Hz), as ondas de rádio e televisão (radiofrequência, frequência muito alta, VHF); as micro-ondas (frequências ultra-alta, UHF), a radiação infravermelha, a visível e a ultravioleta. As radiações ionizantes são classificadas de acordo com o espectro eletromagnético.
	cósmica	É oriunda de energias liberadas por outras fontes externas ao globo terrestre, como o sol, outros planetas e mesmo outras galáxias. Vale a pena ressaltar que não estamos nos referindo às chamadas radiações ionizantes, que, nesse caso, merecem atenção especial quando se trata radiação natural ao sol.

Fonte: adaptado de BREVIOLIERO; POSSEBON e SPINELLI (2020).

Pode-se perceber pelo Quadro 6, que os indivíduos estão expostos à radiação, ionizante ou não, cotidianamente, por exemplo, nosso corpo contém ^{40}K – potássio 40, um radionuclídeo natural. Como este trabalho busca verificar os efeitos da radiação ionizante na blenda polimérica de PBAT/PLA, o foco do próximo subtítulo será a radiação ionizante.

¹⁴ **Radionuclídeos:** ou radioisótopos são isótopos instáveis, ou seja, sujeitos ao processo de decaimento radioativo (AFONSO, 2016).

5.1 Radiação ionizante

Antes de explicar a radiação ionizante, é interessante apresentar um breve resumo histórico sobre as descobertas de tal radiação. A COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (2019) explica que a primeira radiação ionizante é descoberta em 1895, por Roentgen.

Roentgen, em 1895, descobriu um tipo de radiação que atravessava corpos opacos, apesar de serem absorvidos em parte por eles. Esses raios têm a propriedade de excitar substâncias fosforizantes e fluorescentes, impressionam placas fotográficas e aumentam a condutividade elétrica do ar que atravessam. Como eram de natureza desconhecida, foram denominados de Radiação X ou Raios X. H. Poincaré apresentou, em 1896, na Academia de Ciências de Paris e na "Revue Générale des Sciences" os resultados desses estudos (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2019).

A descoberta de Roentgen impulsiona pesquisas relacionadas à radiação como, por exemplo, a de Henri Becquerel, que intensificou seus estudos sobre materiais fosforescentes e fluorescentes. Em seus trabalhos, Becquerel, no ano de 1896, estabeleceu que os sais de urânio emitem radiações análogas às dos raios X e que impressionavam chapas fotográficas (XAVIER et al., 2007).

Em 1898, Madame Curie, em Paris, descobriu, ao mesmo tempo que Schmidt, na Alemanha, que entre os elementos conhecidos, o tório apresentava características radioativas do urânio. O casal Curie (Pierre Curie e Maria Sklodowska Curie) já explicava a radioatividade como uma propriedade atômica. Ajudados por Bemont, separaram quimicamente vários elementos radioativos e descobriram, em 18 de julho de 1898, o polônio, nome que foi dado em homenagem à pátria de Maria Sklodowska Curie. O rádio foi descoberto por Madame Curie em 1910 após longo trabalho, já que, para extrair 1 grama do elemento, teve que tratar aproximadamente 10 toneladas de mineral (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2019).

A COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (2019) também alerta para a proposição de Rutherford sobre a existência do nêutron.

Rutherford propôs existência, no núcleo, de uma partícula neutra, composta de um próton e um elétron, à qual deu o nome de nêutron. Em virtude de problemas relacionados às conservações de momento angular intrínseco e energia, foi proposto a existência de novas partículas: o neutrino e o antineutrino. Assim, poderemos escrever que:
nêutron $\rightarrow$ *próton* + *elétron* + *antineutrino*.
próton $\rightarrow$ *nêutron* + *pósitron* + *neutrino*.

O neutrino e o antineutrino foram evidenciados por R. Davis, em 1955, e Cowan, Reines, Harrison, Kruse e McGuire, em 1956 (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2019).

Apesar da proposição da existência do nêutron, ele não foi comprovado praticamente até o ano de 1932, quando James Chadwick, na Inglaterra, comprovou a existência desta partícula atômica, após irradiação de uma folha de berílio com partículas α , oriundas do decaimento do polônio (XAVIER et al., 2007).

Rolf Maximilian Sievert teve sua contribuição mais significativa no estudo dos efeitos biológicos da radiação ionizante. Foi chefe do laboratório de física da clínica oncológica Radiumhemmet, de 1924 a 1937. De 1932 a 1962 Louis Harold Gray trabalhou principalmente com investigações dos efeitos da radiação em sistemas biológicos, originando o campo da radio biologia. Dentre muitas de suas realizações, definiu uma unidade de dosagem de radiação que foi posteriormente denominada Gray no S.I. (DUARTE, 2020).

Existem diversos outros momentos históricos, relacionados à radiação ionizante, como por exemplo, o primeiro reator nuclear de pesquisa, a detonação da primeira bomba atômica, a primeira tomografia, entre outros, porém como o foco deste trabalho não é uma revisão histórica sobre a radiação ionizante, tais momentos históricos não serão citados neste trabalho.

Como se pode perceber, existem diferentes tipos de partículas ou fótons que estão associados à radiação ionizante, como, por exemplo, as radiações: alfa, beta, gama e feixe de nêutrons, cujas propriedades são apresentadas no Quadro 7, sendo que, na primeira coluna, é apresentado o tipo de radiação, na última alguns efeitos biológicos que tal radiação pode causar e, na segunda coluna, uma breve descrição do tipo de radiação, na terceira, suas características, na quarta e quinta colunas a penetração e a blindagem respectivamente.

Quadro 7 – Propriedades das radiações alfa, beta, gama e nêutrons

Radiação	Descrição	Características	Alcance	Blindagem	Danos biológicos
Alfa (${}^4_2\alpha$)	Oriunda de emissões do núcleo de átomos instáveis.	A partícula alfa é semelhante ao núcleo de hélio, emitidas em alta velocidade. É constituída de dois prótons e dois nêutrons, tendo carga positiva (+2).	Apresentam uma grande quantidade de energia em curtas distâncias, limitando poder de penetração. Para partículas alfa originadas em decaimento radioativo, o alcance no ar é de cerca de 2 cm a 5 cm.	A maior parte dessas partículas não consegue atravessar mais do que alguns poucos centímetros de ar, uma folha de papel ou a camada externa da pele.	Não é considerada capaz de causar dano por irradiação externa porque é facilmente atenuada pela camada superficial da pele. Caso um emissor alfa seja inalado ou ingerido, torna-se uma fonte importante de exposição interna nos órgãos e tecidos expostos, em casos de exposição acidental, de maneira a ser introduzido no organismo humano, seja por via cutânea, ingestão ou inalação, esse tipo de radiação é mais nocivo que os demais abordados.
Beta ($\beta^+ e \beta^-$)	Relaciona-se com os elétrons procedentes do núcleo atômico, pois tais elétrons são produzidos quando um nêutron se transforma em um próton, mediante a reação química ou nuclear.	Possui pequena massa e tem carga negativa. A partícula beta de carga negativa (carga -1) é fisicamente igual a um elétron; a partícula beta de carga positiva (carga +1) é chamada pósitron.	Depende da energia das partículas beta geradas em decaimentos radioativos; seu alcance no ar é de até cerca de 3 m, por apresentar massa da ordem 1.840 vezes menor que a do próton. O elétron penetra mais facilmente na matéria em comparação à radiação alfa.	A maior parte das partículas beta são blindadas por camadas finas de plástico, vidro ou alumínio.	Externamente, as partículas beta podem causar danos ao olho (células do globo ocular) e à pele (células epiteliais) em função de sua maior penetração no tecido exposto; caso o emissor beta seja inalado ou ingerido, torna-se uma importante fonte de exposição interna.

Fonte: adaptado de BREVIGLIERO; POSSEBON e SPINELLI (2020).

Quadro7 – Propriedades das radiações alfa, beta, gama e nêutron (continuação)

Radiação	Descrição	Características	Alcance	Blindagem	Danos biológicos
Gama (γ) e Raio X	São fótons de altíssima energia e, portanto, de frequência elevada. As emissões gama, são oriundas do núcleo instável, apresentando energias maiores que as dos raios X.	São ondas eletromagnéticas, ou fótons, e não possuem massa nem carga. A diferença entre raios X e os raios gama está na sua origem.	Como não tem carga ou massa, o poder de penetração é alto e a atenuação depende da energia, podem alcançar dezenas de metros no ar.	São blindados por materiais densos, como: concreto, chumbo, aço, entre outros.	São fontes de exposição externas, em função do seu poder de penetração, podem-se observar danos mais profundos no organismo humano.
Nêutron (n)	Essas partículas são um subproduto de muitas reações nucleares, como, por exemplo, a fissão do urânio 235 (quebra do núcleo do átomo do urânio), são capazes de colidir com vários núcleos e produzir bastante ionização antes de perder energia cinética.	São ejetados do núcleo dos átomos; têm massa semelhante à do próton; e são cerca de 1.800 vezes mais pesados do que uma partícula beta. Por causa de sua massa e por não terem carga, os nêutrons geralmente não são capazes de ionizar diretamente ou de interagir com elétrons orbitais.	Por sua massa e ausência de carga, os nêutrons têm uma habilidade de penetração relativamente alta, podem atravessar dezenas de metros no ar.	Os melhores materiais para a blindagem de nêutrons são os que têm seção de choque elevada, como: água (devido ao hidrogênio), parafina (devido ao hidrogênio), chumbo, entre outros.	São, principalmente, fontes de exposição externa, devido a sua capacidade de penetração; nesse caso, apresentam maior dose de radiação na exposição se comparados com as outras radiações descritas. Das radiações apresentadas são os que causam maior dano biológico aos órgãos e tecidos dos seres humanos, podendo ocasionar a morte das células em face de seu alto poder de penetração e grande liberação de energia na matéria.

Fonte: adaptado de BREVIGLIERO; POSSEBON e SPINELLI (2020).

Observa-se pelo Quadro 7, que a radiação alfa, trata-se de um átomo de hélio (${}^4_2\text{He}$ – Hélio), e que o feixe de elétrons, irradiação objeto de estudo deste trabalho, assemelha-se à radiação β , que possui um baixo poder de penetração quando comparado com radiação gama, raios X e feixe de nêutrons. Entretanto, a taxa de dose proporcionado por um acelerador de elétrons é mais elevada do que a taxa de dose de um irradiador gama.

Porém, o que é dose? O que são irradiadores?

Os próximos subtítulos deste capítulo têm como objetivo responder tais questões.

5.2 Grandezas físicas relacionadas à radiação ionizante

É interessante definir fonte, atividade, exposição e dose, em relação a materiais radioativos. Tais conceitos são apresentados de forma resumida no Quadro 8, sendo que, na primeira coluna, apresenta-se a grandeza, na última a unidade do S.I. e, na coluna, central uma breve descrição da grandeza.

Quadro 8 – Grandezas ligadas à radiação ionizante

Grandeza		Definição	Unidade de medida (S.I.)
Fonte		Uma fonte de radioatividade consiste em qualquer corpo ou material que apresenta radioatividade, ou seja, que tenha a capacidade de emitir energia sob a forma de partículas ou radiação eletromagnética.	
Atividade		É o número de desintegrações nucleares que ocorrem por unidade de tempo em uma quantidade de substância radioativa.	Bq – Becquerel (s^{-1})
Exposição		Está relacionada ao objeto que é exposto ao ar com a energia proveniente da atividade de uma fonte radioativa	
Querma		É utilizado para qualquer radiação não diretamente ionizante (sem carga) e em qualquer meio.	Gy – Gray (J.kg^{-1})
Dose	Absorvida	A dose absorvida é uma medida da energia depositada em qualquer material por uma radiação ionizante.	
	Equivalente	Para um mesmo valor de dose absorvida, observa-se que algumas radiações são mais efetivas que outras em causar efeitos estocásticos em um mesmo tecido.	Sv – Sievert (J.kg^{-1})
	Efetiva	A dose efetiva reflete o detrimento combinado dos efeitos estocásticos causados pelas doses equivalentes em todos os órgãos e tecidos do corpo.	

Fonte: adaptado de TODO (2019).

Observa-se que nem toda a atividade de uma fonte radioativa será convertida em dose; pode-se ser feita uma analogia com uma macieira para uma exemplificação dos conceitos apresentados no Quadro 8.

Por exemplo, quando se agita uma macieira, que neste caso representa analogamente a fonte de radiação, as maçãs que caem podem ser comparadas analogamente com a atividade e, se houver um indivíduo debaixo da macieira, as maçãs que caem sobre ele podem ser comparadas à exposição. Porém nem todas as maçãs que atingirem tal indivíduo vão feri-lo; as maçãs que ferem o indivíduo são analogamente comparadas à dose. Está analogia é mostrada de forma didática na Figura 8.

Figura 8 – Analogia de fonte, atividade, exposição e dose com uma macieira

Fonte: autor da dissertação (2020).

Para que se possa utilizar de forma eficaz e eficiente a radiação ionizante, além de considerar as grandezas definidas no Quadro 8, também se deve levar em conta a densidade do corpo, para que os cálculos relacionados a tais sejam adequados.

Quando se considera a dose em função do tempo, tem-se o conceito de taxa de dose, que é maior em aceleradores de elétrons quando comparados com irradiadores gama.

Uma vez definida as grandezas ligadas à radiação, é importante definir o que são irradiadores, tais conceitos são apresentados no próximo subtítulo deste trabalho.

5.3 Irradiadores

Para FERREIRA (1989) irradiador é aquele que irradia energia (calor, luz, elétrons, raios X, raios gama, entre outras). Uma definição com foco nos irradiadores com isótopos radioativos permanentes é dada por RODRIGUES JR (2014) “*O irradiador é um equipamento fabricado como um recipiente específico da fonte radioativa*”, ou seja, tal tipo de irradiador, possui uma fonte radiativa, sendo que esta fonte pode ser um radioisótopo ou gerador de radiação ionizante.

Os irradiadores são capazes de gerar radiação não ionizante (temperatura, micro-ondas, entre outras formas de energia) e radiação ionizante (feixe de elétrons, radiação alfa, radiação beta, radiação gama, raio X e feixe de nêutrons) (ZAHN, 2019).

Para uma melhor descrição dos tipos de irradiadores, este subtítulo será dividido em dois itens, irradiadores gama e aceleradores de elétrons.

5.3.1 Irradiadores gama

Focando-se em irradiadores gama estes podem ser classificados por meio do seu processo de operação, como apresentado no Quadro 9, sendo que, na última coluna apresenta-se uma imagem do tipo de irradiador, na primeira, a categoria deste tipo de irradiado, na segunda coluna, a denominação e, na terceira, uma breve descrição do irradiador.

Quadro 9 – Classificação de irradiadores gama em relação à operação

Categoria	Denominação	Descrição	Ilustração
I	Gammacell	A amostra é inserida automaticamente no centro de diversos isótopos de ^{60}Co – Cobalto 60.
II	Panorâmico	A amostra é inserida lateralmente aos isótopos de ^{60}Co
III	Piscina	A amostra é mergulhada no meio de diversos isótopos de ^{60}Co , que usam água como blindagem
IV	Multi propósito	A fonte de ^{60}Co é contida em uma piscina, que é utilizada como blindagem, e os lápis de cobalto 60 sobem até a amostra que será irradiada.

Fonte: adaptado de RELA et al. (2014); RODRIGUES JR (2014) e CALVO (2019).

Cabe ressaltar que os irradiadores gama, apresentados no Quadro 9, contém uma fonte radiativa, neste caso ^{60}Co , que está continuamente emitindo radiação, independente de tal equipamento estar ou não ligado à rede elétrica; a emissão de radiação gama cessará apenas quando a fonte radiativa for exaurida, cabe também lembrar que os irradiadores gama têm uma baixa taxa de dose quando comparados com aceleradores de elétrons.

Uma breve descrição sobre aceleradores de elétrons é apresentada no próximo item deste subtítulo.

5.3.2 Aceleradores de elétrons

Outro tipo de irradiador são os aceleradores de elétrons, que geram como radiação ionizante um feixe de elétrons, tais equipamento podem ser classificados quanto à energia do feixe de elétrons, conforme apresentado no Quadro 10, sendo que na, primeira coluna, apresenta-se a classificação e, na última, a faixa de energia em elétron-Volt, ou eV, que é a energia que um elétron adquire ao ser submetido a uma diferença de potencial (tensão elétrica) de 1 volt (V), correspondendo, no Sistema Internacional de Unidades (SI), a $1,6 \times 10^{-19}$ Joules.

Quadro 10 – Classificação de aceleradores de elétrons em relação a faixa de energia

Energia	Faixa de energética (keV)
Baixa	15 – 300
Média	300 – 5000
Alta	5000 – 10000

Fonte: adaptado de RODRIGUES JR (2014) e CALVO (2019b).

Considera-se um acelerador de elétron com alta energia até 10000 keV ou 10 MeV, isto não significa que não existam aceleradores de elétrons com energia maior que 10 MeV, entretanto, elétrons acima desta energia podem interagir com o núcleo do átomo do material que está sendo irradiado e ativar (tornar o material radioativo).

A diferença entre taxa de dose para irradiadores gama e irradiadores de feixe de elétrons deve ser ressaltada, pois os irradiadores de feixe de elétrons possuem uma taxa de dose superior à taxa de dose de irradiadores gama.

Outro critério de classificação em relação aos aceleradores de elétrons é quanto a sua blindagem, como apresentado no Quadro 11, sendo que na coluna central, apresenta-se o tipo de blindagem, na primeira, categoria do acelerador de elétrons e, na última, uma ilustração deste tipo de acelerador.

Quadro 11 – Classificação de aceleradores de elétrons quanto a sua blindagem

Categoria	Blindagem	Ilustração
I	Unidade de irradiação é totalmente blindada e com Intertravamentos de segurança. A configuração da blindagem não permite o acesso físico ao local do processamento
II	Unidade irradiadora é alojada dentro de salas blindadas, que são mantidas inacessíveis durante a operação por uma série de sistemas de segurança.

Fonte: adaptado de RODRIGUES JR (2014) e CALVO (2019b).

O acelerador de elétrons classificado como I, como apresentado no Quadro 11, é utilizado principalmente em processos industriais, como cura de tintas por irradiação, irradiação de alimentos, esterilização entre outros.

O processo de irradiação é mais veloz em um acelerador de elétrons, devido a sua maior taxa de dose, quando comparado com um irradiador gama.

Devido à taxa de dose de uma acelerador, pode-se manter um processo contínuo de radiação em um acelerador de categoria I. Já o de categoria II, também possui uma alta taxa de dose quando comparado com um irradiador gama, porém o processo de irradiação não é contínuo e sim por bateladas.

Também se cessado o fornecimento de energia elétrica para os aceleradores de elétrons, a fonte de radiação também é cessada.

Há também em desenvolvimento um acelerador de elétrons medindo 1,5 cm de comprimento e 0,79 mm de diâmetro, denominado de aceleradores experimentais de terahertz, aparelho que é capaz de reciclar a energia do laser que o alimenta para dar uma segunda aceleração no feixe de elétrons. Isso não apenas representa um ganho de energia, como permite que esses “mini aceleradores” possam ser cascadeados quando for necessário produzir uma energia maior. No entanto, a técnica ainda está em estágio inicial (ZHANG et al., 2020).

Verifica-se que há diversas aplicações para radiação ionizante, algumas de tais aplicações são apresentadas no próximo subtítulo desta dissertação.

5.4 Aplicações da radiação ionizante

A radiação ionizante pode ser aplicada em diversas áreas como por exemplo: agrícola, industrial, de tratamento de resíduos, alimentícia, médica, entre outras.

Entretanto, tais aplicações, são desconhecidas do público em geral, assim se cabe a pergunta: quais são tais aplicações?

Na área agrícola é possível acompanhar, por exemplo, com o uso de traçadores radioativos, o metabolismo das plantas, verificando o que elas precisam para crescer, o que é absorvido pelas raízes e pelas folhas e onde um determinado elemento químico fica retido (CARDOSO, 2012). É possível alterar as características das plantas por meio de mutação genética induzida pela radiação ionizante, tornando-as mais resistentes a pragas, ou gerando-se novas espécies. A mutação induzida é alcançada pela exposição de sementes ou tecidos de plantas à radiação γ , X ou feixes de elétrons (DE CARVALHO; PACHECO e REIS, 2013).

Uma aplicação de radioisótopos conhecida na indústria é a radiografia de peças metálicas ou gamagrafia industrial. Outro exemplo é a indicação de nível de um líquido em um tanque, coloca-se uma fonte radiativa em um dos lados e, no lado oposto, um detector ligado a um dispositivo (aparelho) de indicação ou de medição (CARDOSO, 2008).

Outro exemplo de aplicação é a da indústria farmacêutica que utiliza fontes radioativas para esterilizar seringas, luvas cirúrgicas, gaze e material farmacêutico descartável, em geral. Seria praticamente impossível esterilizar, pelos métodos convencionais que necessitam de altas temperaturas, tais materiais, que se deformariam ou se danificariam de tal forma que não poderiam ser mais utilizados (CARDOSO, 2012). Também na área de saúde, onde por exemplo, são utilizados os radioisótopos, tanto em diagnósticos como em terapias. Radioisótopos administrados a pacientes passam a emitir suas radiações a partir do órgão onde têm preferência em ficar (CARDOSO, 2008).

Podem-se tratar efluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos, por meio de feixe de elétrons (NASCIMENTO, 2013 e CALVO, 2019b).

Todos os produtos que fazem uso das aplicações supracitadas para a radiação ionizante, podem futuramente estar, se não já estão no presente, embalados com polímeros biodegradáveis como, por exemplo, a blenda polimérica de PBAT/PLA.

Neste subtítulo, foram apresentadas apenas algumas aplicações da radiação ionizante, pois seria impossível enumerar todas as aplicações desta radiação.

Como o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da radiação ionizante na blenda polimérica de PBAT/PLA, focar-se-á na alteração molecular dos polímeros sintéticos por meio da radiação ionizante, tema apresentado no próximo subtítulo deste trabalho.

5.5 Efeitos da radiação em polímeros

Deve-se considerar os efeitos da radiação nos materiais, particularmente nos polímeros, uma vez que são muito mais sensíveis aos efeitos da radiação do que materiais metálicos e outros materiais inorgânicos. Polímeros, como outros materiais orgânicos, consistem principalmente de hidrogênio e carbono ligados por forças de troca de elétrons, ou ligações químicas, TURNER (1961) explica que ocorrem nos polímeros, quando submetidos à radiação, dois processos: a degradação e a reticulação.

Em alguns plásticos, o primeiro efeito notável da radiação é a quebra dessas ligações. Isto é conhecido como "cisão" das principais cadeias poliméricas, e resulta em diminuição do peso molecular médio, degradação de todas as propriedades físicas e elétricas e aumento na solubilidade em vários solventes. Em outros materiais, o efeito que primeiro é produzido pela irradiação é a formação de novas ligações químicas que resultam na reticulação da cadeia polimérica. Isso resulta em um aumento no peso molecular, dureza e resistência à tração; uma diminuição na solubilidade; e, no caso do termoplástico, um ponto de fusão que aumenta até o material se tornar infusível ou termofixado. Em alguns polímeros, esses dois mecanismos foram observados simultaneamente; no entanto, um geralmente predomina sobre o outro e é o fator determinante na mudança de propriedade. Nos materiais em que a ligação cruzada é evidenciada em primeiro lugar, a irradiação continuada irá eventualmente resultar na cisão das cadeias poliméricas principais e na desintegração final (TURNER, 1961).

Observa-se que quando ocorre da reticulação do polímero, sua massa molar aumenta, podendo ocasionar um aumento nas propriedades físicas de tal polímero; já quando ocorre a cisão ou degradação do polímero, há uma diminuição da

massa molar ocasionando uma diminuição nas propriedades físicas deste polímero. Cabe ressaltar o comentário feito por TURNER (1961) que sempre ocorrem os dois efeitos reticulação e degradação no polímero quando este é tratado por radiação, entretanto, um efeito prevalece sobre o outro.

Aplicações industriais envolvendo a irradiação em polímeros dependem essencialmente de dois processos de radiação: aceleração de elétrons e fótons gerados de ultravioleta de alta intensidade (DROBNY, 2010).

Com a finalidade de esclarecer melhor o assunto, no Quadro 12, apresentam-se alguns polímeros e os efeitos da radiação sobre eles, sendo que, na última coluna, é apresentada a dose que deve ser aplicada ao polímero, na primeira, é apresentado o polímero e, na coluna central, uma breve descrição do efeito da radiação ionizante neste polímero.

Quadro 12 – Efeitos da radiação ionizante em polímeros

Polímero	Efeito da radiação	Dose absorvida média (kGy)
Polietileno	Produção de hidrogênio, reticulação carbo-carbono, incremento na saturação e no nível de equilíbrio, redução da cristalinidade, coloração nas bordas do material, oxidação superficial.	900
Polipropileno	Formação de radicais livres (porém imóveis) resultando na reticulação, entretanto o processo de quebra de cadeia ocorre simultaneamente, proporcionando uma perda nas propriedades mecânicas.	200
Poliacrilatos	É mais susceptível à degradação, pois não forma reticulação.	100
Poliamidas	Geralmente os copolímeros apresentam um grau de reticulação maior, porém o módulo de elasticidade tende a reduzir.	50
Poliestireno	Tendem a reticular, entretanto podem manter as propriedades físicas até 0,5 MGy.	40000
Politetrafluoreto	Tendem a degradar, convertendo-se em uma substância química de baixo peso molecular.	0,4
Dimetil polissiloxano (silicone)	O processo de degradação da cadeia polimérica prevalece sobre o de reticulação.	5
Etileno-propileno fluorado	Podem ocorrer a redução das propriedades físicas, entretanto com doses acima de 26 kGy há um incremento na tensão máxima à ruptura e alongamento.	0,4

Fonte: adaptado de TURNER (1961); SOUZA; CHINELLATO e MOURA (2009); COSTA et al. (2012) e DROBNY (2010).

Observa-se pelo Quadro 12, que as doses de radiação para a modificação em polímero podem variar desde 0,4 kGy até 40 MGy, ou seja, uma variação de aproximadamente 10000000%, portanto, faz-se necessário determinar praticamente a dose de radiação para a modificação (cisão ou reticulação) de cada tipo de polímero.

MANAS et al. (2018) representam de forma lúdica o tipo de polímero e o grau de modificação em função da dose, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Grau de modificação de diversos tipos de polímeros em função da dose absorvida

Fonte: MANAS et al. (2018).

Observa-se pela Figura 9, que para polímeros de alta *performance* é necessária uma dose de radiação maior, em relação aos plásticos de engenharia, para causar modificações em sua estrutura molecular, entretanto, para polímeros classificados como *commodities*¹⁵, a dose de radiação para causar alterações moleculares é menor em relação aos plásticos de engenharia.

Também se pode determinar as mudanças que ocorrem em cada molécula do polímero, pois tais podem ser calculadas por meio da Equação 1.

Equação 1 – Mudanças na molécula em função da dose

$$\Delta = \frac{D \times G \times M}{A}$$

Fonte: CLEGG e COLLYER (1991).

Sendo que: Δ são as alterações, reticulação ou cisão, provocadas pela radiação na molécula do polímero; D a dose de radiação; G representa o número médio de reações de um tipo específico por 100 eV de energia absorvida; M a massa

¹⁵ **Commodities**: são produtos que funcionam como matéria-prima, produzidos em escala e que podem ser estocados sem perda de qualidade (TORO, 2016).

molar média do polímero e A o número de Avogadro. Sabendo que $A=6,023 \times 10^{23}$ molécula $\times$ mol $^{-1}$, substituindo ambos os valores na Equação 1, se tem:

$$\Delta = \frac{D \times 6,24 \times 10^{18} \times G \times M}{6,023 \times 10^{23} \times 100} [\text{eV} \times \text{g}^{-1} \times \text{reações} \times \text{eV}^{-1} \times \text{g} \times \text{mol}^{-1} \times \text{mol} \times \text{molécula}^{-1}]$$

O divisor 100 é devido à definição de G (reações para cada 100 eV), assim se na Equação 2 que:

Equação 2 – Mudanças da molécula em função da dose absorvida em kilogray

$$\Delta = 1,04 \times 10^{-7} \times D \times G \times M [\text{reações} \times \text{molécula}^{-1}]$$

Fonte: adaptado de CLEGG e COLLYER (1991).

Sendo que o D da Equação 2, representa a dose absorvida em kilograys. Admitindo que para a blenda polimérica, objeto de estudo deste trabalho, o valor de G é igual a 3 ($G \sim 3$) (CLEGG e COLLYER, 1991), sabendo que a massa molar média da blenda polimérica de PBAT/PLA é igual a $7,8 \times 10^5$ g.mol $^{-1}$ (CURTI e DE SOUZA, 2015), admitindo-se que 60% da dose é absorvida pelo polímero (CLEGG e COLLYER, 1991), pode-se determinar teoricamente quantas alterações moleculares vão ocorrer na blenda polimérica para cada uma das doses que será utilizada no processo de irradiação, como apresentado na Tabela 1, sendo que, na primeira coluna, apresenta-se a dose absorvida e, na segunda, o número de alterações que ocorrerá em cada molécula da blenda polimérica.

Tabela 1 – Número teórico de alterações por molécula presente na blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose (kGy)	Alterações (alteração.molécula $^{-1}$)
5	0,70
10	1,40
15	2,11
25	3,51
50	7,02
65	9,13
80	11,23

Fonte: autor da dissertação (2020).

Portanto, espera-se verificar uma alteração significativa das propriedades da blenda polimérica de PBAT/PLA, com uma dose de 80 kGy.

Para que tais alterações na blenda de PBAT/PLA possam ser verificadas, é necessário irradiar a referida blenda e a caracterizar, assim os métodos e materiais utilizados para tais processos são descritos no próximo capítulo deste trabalho.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os métodos e os materiais utilizados para o desenvolvimento dos testes e análises da blenda de PBAT/PLA irradiada nas doses de 5, 10, 15, 25 e 50, 65 e 80 kGy; um fluxograma da metodologia utilizada é mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Métodos utilizados para a caracterização da blenda de PBAT/PLA irradiada

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que foram executadas as análises de impacto, tração, dureza, termogravimetria, calorimetria diferencial exploratória e difração de raios X para a caracterização da blenda polimérica objeto de estudo deste trabalho.

Uma breve descrição do objetivo em se executar cada ensaio é apresentada no Quadro 13, sendo que, na primeira coluna, destaca-se o tipo de ensaio, na última, o objetivo de tal ensaio, na antepenúltima, a norma orientadora para

tal ensaio e, na penúltima coluna, o local em que se realizou o ensaio.

Quadro 13 = Objetivos de cada análise executada

Tipo de ensaio			Norma	Local de execução do ensaio	Objetivo
Suscetibilidade microbiana			ASTM D638 – 14	CETER/IPEN	Verificar se a radiação ionizante interfere na degradação biológica da blenda polimérica PBAT/PLA.
Mecânico	Tração	Alongamento	ASTM D638 – 14	CETER/IPEN	Analisar se a radiação ionizante interfere no alongamento da blenda polimérica, quando esta é submetida a uma solicitação longitudinal.
		Tensão na ruptura			Avaliar se a radiação ionizante interfere na tensão necessária para romper, na direção longitudinal a blenda polimérica de PBAT/PLA.
		Módulo de elasticidade			Analisar se a radiação ionizante interfere no módulo de elasticidade (a razão entre a tensão e a deformação na direção longitudinal) da blenda polimérica de PBAT/PLA.
	Impacto		ASTM D638 – 14	AFINKO POLÍMEROS	Verificar se a radiação ionizante interfere na energia necessária para romper na direção transversal a blenda polimérica de PBAT/PLA.
	Dureza		ASTM D2240	CETER/IPEN	Determinar se a radiação ionizante interfere na capacidade da blenda polimérica de PBAT/PLA em resistir a cargas de compressão.
Térmico	Termogravimetria		ASTM E1131 – 08	CETER/IPEN e AFINKO POLÍMEROS	Avaliar se a radiação ionizante interfere na estabilidade térmica da blenda polimérica PBAT/PLA.
	Calorimetria exploratória diferencial		ASTM D7426-08	AFINKO POLÍMEROS	Verificar se a radiação ionizante altera: temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, calor de fusão e grau de cristalinidade da blenda de PBAT e calor de mudança cristalina do PLA.
Micro análise	Difração de raios X		ASTM D5357 – 03	CECTM/IPEN	Identificar os materiais da blenda polimérica de PBAT/PLA e verificar se a radiação ionizante interfere no grau de cristalinidade da referida blenda.

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se no Quadro 13 que o objeto das análises foi verificar se há alterações nas propriedades mecânicas e térmicas da blenda polimérica de PBAT/PLA em função das doses de radiação de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy, caracterizando assim tal material irradiado com feixes de elétrons.

Para a realização das análises apresentadas no Quadro 13, foram necessários materiais, equipamentos e condições específicas, assim sendo, uma

breve descrição dos parâmetros experimentais utilizados em tais análises e tais equipamentos são apresentados no próximo subtítulo deste trabalho.

6.1 Blenda polimérica de PBAT/PLA

A blenda polimérica utilizada foi a blenda de PBAT/PLA, objeto de estudo deste trabalho, sendo que uma foto deste material é mostrada na Figura 5, na qual se verifica a blenda polimérica sem conformação térmica para produção de corpos de prova; as condições de tais conformações térmicas e como estas foram executadas encontram-se no próximo subtítulo deste capítulo.

6.2 Injeção dos corpos de prova

Foram injetados corpos de prova tanto para o ensaio de tração quanto para o ensaio de impacto. Os corpos de prova para tração foram injetados com as dimensões especificadas pela norma ASTM D638-14 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014), como mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA para ensaio de tração

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se pela figura que se obteve um corpo de prova adequado para o ensaio, pois não se verifica falta de material em tal corpo de prova, cabendo ressaltar que a escala na referida figura é ilustrativa.

Os corpos de prova para o ensaio de impacto foram injetados com as dimensões especificadas pela norma ASTM D256-10E1 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018), como mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA para ensaio de impacto – Izod

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se pela Figura 12 que o ensaio de tração realizado foi o Izod.

A injeção dos corpos de prova realizada numa injetora Hatian PL 1600, como mostrado na Figura 13, na empresa AFINKO POLÍMEROS.

Figura 13 – Injetora Hatian PL 1600 de corpos de prova

Fonte: AFINKO POLÍMEROS (2019).

Pode-se verificar que a injetora Hatian PL 1600 é de porte médio, pois a distância entre as colinas é de 470 mm, tem capacidade de injeção de 300 g, a abertura máxima do molde é de 430 mm, a altura mínima do molde é de 180 mm,

altura máxima do molde de 520 mm, a potência do motor é de 18,5 kW, tensão de alimentação de 380 V. A injetora possui as dimensões de 5020 mm x 1350 mm e uma massa de 5300 kg.

Os parâmetros utilizados na injeção são apresentados na Tabela 2, sendo que, na última coluna, são apresentados os valores dos parâmetros utilizados e, na primeira, uma descrição de tais parâmetros.

Tabela 2 – Parâmetros de injeção de corpos de prova

Parâmetro	Valor
Temperatura do molde	45°C
Temperatura do cilindro	150°C
Pressão de injeção	40 bar
Tempo de injeção	3 s
Vazão de injeção	50 cm ³ /s
Pressão de recalque	20 bar
Tempo de recalque	2 s
Vazão de recalque	30 cm ³ /s
Tempo de resfriamento	28 s
Tempo de ciclo	40 s

Fonte: AFINKO POLÍMEROS (2019).

Observa-se pela Tabela 2, que a temperatura de transição vítrea da blenda polimérica de PBAT/PLA está abaixo de 150°C, temperatura do cilindro da injetora.

6.3 Irradiação dos corpos de prova

Os corpos de provas mostrados nas Figura 11 e 12 foram irradiados com feixe de elétrons por meio de um acelerador industrial de elétrons instalado no CETER – Centro de Tecnologia das Radiações tipo Dynamitron®, da RDI Radiation Dynamics, Inc., modelo: DC1500/25/4 – JOB 188, energia de 1,5 MeV e corrente de feixe de 25 mA com uma varredura de 48 in ou aproximadamente 1200 mm, potência de 150 kW, tendo uma potência máxima de feixe de 37,5 kW, taxa de dose mínima de 1,07 kGy.s⁻¹ e taxa de dose máxima de 161,67 kGy.s⁻¹. Na Figura 14 são mostrados os principais componentes de um acelerador de elétrons.

Figura 14 – Esquema de um acelerador de feixe de elétrons do tipo Dynamitron e seus principais constituintes

Fonte: I AX – Technologies (1996) *apud* NASCIMENTO (2013).

Observa-se que o acelerador de elétrons esquematizado na Figura 14, pode ser classificado como Tipo II, como apresentado no Quadro 11, pois tal acelerador encontra-se alojado dentro de uma sala blindada, que são mantidas inacessíveis durante a operação por uma série de sistemas de segurança. Os parâmetros utilizados para o processo de irradiação são apresentados na Tabela 3, sendo que, na primeira coluna, é apresentado o parâmetro e, na segunda, o valor de tal parâmetro.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para a irradiação da blenda de PBAT/PLA

Parâmetro	Valor	
Energia	1,437 MeV	
Largura do feixe	100 cm	
Percentagem de utilização da largura do feixe	88%	
Corrente do feixe	3,26 mA	
Velocidade da bandeja	4 m/min	
Taxa de dose	13,35 kGy.s ⁻¹	
Número de passadas	01	05 kGy
	02	10 kGy
	03	15 kGy
	05	25 kGy
	10	50 kGy
	13	65 kGy
	16	80 kGy

Fonte: adaptado de SOMESSARI e DUARTE (2019).

Para o processo de irradiação, as amostras foram acondicionadas em bandejas como é mostrado na Figura 15 e, posteriormente, a bandeja foi recoberta com plástico filme.

Figura 15 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA acondicionados para o processo de irradiação

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se verificar que os corpos de prova de impacto e de tração foram irradiados juntos; a saída do feixe de elétrons é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA posicionados no acelerador de elétrons

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que foram irradiadas quatro bandejas por vez, com os corpos de prova irradiados, iniciou-se a caracterização deste, sendo que uma das análises foi a suscetibilidade microbiana em solo simulado, análise que é descrita no próximo subtítulo deste trabalho.

6.4 Suscetibilidade microbiana

O ensaio de suscetibilidade microbiana de um polímero biodegradável em solo simulado, consiste em acompanhar a perda de massa de uma amostra deste polímero quando enterrado em uma amostra de solo simulado.

6.4.1 Solo simulado

A norma que padroniza este ensaio é a ASTM G160 - 12 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012), inclusive o tipo de solo a ser utilizado, entretanto, outros pesquisadores, utilizaram formulações diferenciadas de solos, obtendo resultados significativos, como apresentado no Quadro 14.

Quadro 14 – Características de solos simulados em diversas pesquisa

Referência	Composição de solo simulado	Resultado
AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012).	O solo deve ser composto por partes iguais de solo fértil (solo com alto teor de argila não deve ser usado), esterco de cavalo bem apodrecido e triturado e areia grossa.	Espera-se a degradação.
KODAMA (2013).	23% de húmus, 23% de material orgânico (folhas de árvores, café em pó, restos alimentares e esterco bovino), 23% de areia e água destilada para completar 100%. O composto simulado foi caracterizado pelo teor de nitrogênio e carbono total e pH. Resultados simulados da caracterização do solo de compostagem: pH 7,8; umidade $30 \pm 10\%$; carbono total 18,4%; nitrogênio total 0,83%.	Observou-se a degradação.
WENG et al. (2013).	Solo comercial.	Observou-se a degradação.
AZEVEDO et al. (2016).	O solo utilizado foi composto por 2 kg de esterco de cavalo seco, 2 kg de areia grossa e 2 kg de solo fértil com baixo teor de argila.	Observou-se a degradação.
POVEDA (2008).	O solo utilizado com 23% de iodo, 23% de matéria orgânica, 23% de areias e 31% de água.	Observou-se degradação acelerada.

Fonte: adaptado de POVEDA (2008); WENG, JIN, *et al.* (2013); KODAMA (2013); AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012) e AZEVEDO, CARVALHO, *et al.* (2016).

Observa-se, pelo Quadro 14 que, mesmo com uma normalização, não há consenso entre os pesquisadores sobre a composição do solo para o ensaio de biodegradação de polímeros, portanto, produziu-se um solo simulado com as matérias-primas disponíveis no mercado, buscando-se uma composição próxima da normalizada, Assim, para o ensaio de solo simulado, foram utilizados 2 kg do solo fértil mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Solo fértil

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se verificar que o solo utilizado é nobre, próprio para o desenvolvimento de plantas, também se utilizou 2 kg de esterco comercial, como mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Esterco comercial

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que foi utilizado esterco comercial de gado, cabendo ressaltar que o estrume de bovino e o estrume de vaca praticamente não diferem no teor de matéria orgânica (aproximadamente 50%) e no teor de umidade (aproximadamente 15%), porém, o estrume de cavalo em relação à proporção de nitrogênio tem 1,58 pontos percentuais a mais do que o estrume de bovino, entretanto, o de bovino tem um teor de fósforo maior (0,6 pontos percentuais) que o de cavalo e um teor de potássio maior (1,1 pontos percentuais) que o estrume de cavalo (AGROSHOP, 2020 e PANIAGO, 2006). Porém, tais diferenças são irrelevantes para o ensaio de suscetibilidade microbiana, justificando assim o uso de estrume de bovino para a produção do solo simulado.

Tanto o esterco quanto solo nobre foram peneirados em uma malha com abertura de 3,5 x 3,5 mm (aproximadamente *mesh* 6) (UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, 2020). Para finalizar a composição do solo simulado, foram utilizados 2 kg de areia grossa que é mostrada na Figura 19.

Figura 19 – Areia grossa

Fonte: autor da dissertação (2020).

Como mostrado na Figura 19, a areia utilizada também era comercial.

As massas de 2 kg terra, 2 kg de esterco e 2 kg de areia grossa, foram misturados para a obtenção do solo simulado. Para a mistura, foi utilizado um recipiente e tal mistura foi executada até dispersão visual dos três materiais citados neste parágrafo, como mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Solo simulado produzido

Fonte: autor da dissertação (2020).

Sabendo-se que o objetivo deste trabalho não é caracterizar o solo simulado, entretanto, foram executados quatro ensaios para a caracterização deste solo. Tais ensaios são apresentados a seguir.

6.4.1.1 Umidade

A ABNT - 7182: SOLO-ENSAIO DE COMPACTAÇÃO (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS 2016) normaliza o ensaio de umidade para solos, portanto, para a umidade do solo simulado, utilizou-se uma estufa de convecção forçada, mostrada na Figura 21, que foi mantida à temperatura de 105°C.

Figura 21 – Estufa de convecção forçada

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que a estufa possui um isolamento térmico significativo, minimizando-se assim as perdas de energia.

Para a determinação das massas das amostras, utilizou-se uma balança analítica mi-Micro Modelo AUW220D, com capacidade máxima de 220 g, como mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Balança analítica mi-Micro Modelo AUW220D

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que a balança possui uma precisão de quatro casas decimais, além de portas em acrílico para proporcionar uma determinação melhor da massa da amostra.

Uma vez pesada a amostra, esta foi colocada na estufa por 24 h, sendo retirada e, posteriormente, determinou-se sua massa, a amostra então foi realocada na estufa por mais uma hora e sua foi medida novamente, este processo foi repetido até se obter uma massa praticamente constante; os valores de tais massas são apresentados no APÊNDICE A – MASSAS DO ENSAIO DE UMIDADE DO SOLO, com a massa da amostra úmida e a massa da amostra seca, pode-se determinar um teor de umidade de $16,6 \pm 0,4\%$

Como a AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012), indica que a umidade do solo deve estar entre 20 e 30%. Houve a necessidade de acrescentar água ao solo simulado, assim como calculado no APÊNDICE B – CÁLCULO DA MASSA DE ÁGUA A ACRESCENTAR NO SOLO SIMULADO, deve ser adicionado aproximadamente 11,1 mL de água para cada 100 g de solo simulado para se obter um solo com 24,9% de umidade.

6.4.1.2 Densidade aparente

Também determinou-se a densidade aparente do solo, baseando-se na ABNT - 7182: SOLO–ENSAIO DE COMPACTAÇÃO (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS 2016) que foi obtida por meio da relação entre massa e volume utilizando-se a Equação 3.

Equação 3 – Densidade aparente

$$\text{Densidade aparente} = \frac{m_{\text{solo}}}{V_{\text{solo}}}$$

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2016).

Observa-se pela Equação 3, que se deve medir o volume do solo, assim para a determinação desta grandeza foi utilizada uma proveta de 100 mL de capacidade, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Proveta utilizada para a determinação da densidade aparente

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que a proveta foi calibrada a uma temperatura de 20°C, temperatura na qual se encontrava o solo simulado durante a determinação da densidade aparente.

Também pode-se verificar pela Equação 3, que se deve medir a massa para a determinação da densidade aparente do solo, as massas foram obtidas por meio da balança analítica apresentada na Figura 22. As massas e volumes medidos são apresentados no APÊNDICE C – MASSAS E VOLUMES PARA CÁLCULO DA DENSIDADE APARENTE, utilizando-se tais dados e a Equação 3 obtém-se uma densidade aparente média de $0,949 \pm 0,039$ g/mL.

6.4.1.3 Potencial hidrogênio iônico – pH

A AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012), propõe que o pH – potencial hidrogênio iônico esteja ente 6,5 e 7,5 assim, para a determinação do pH do solo simulado foi utilizado um pHmetro próprio para o solo, como mostrado na Figura 24, cabe ressaltar que a escala mostrada na referida figura é ilustrativa.

Figura 24 – pHmetro de solo

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se pela Figura 24, que a medida do pH é de forma direta, inserindo-se o pHmetro diretamente no solo como mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Determinação do pH do solo simulado

Fonte: autor da dissertação (2020).

Medindo-se o pH do solo simulado em sete pontos diferentes obteve-se um valor de 6,5, ou seja, dentro do intervalo recomendado que é entre 6,5 e 7,5 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012).

6.4.1.4 Potencial de degradação do solo

A AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012), orienta que se deve verificar o potencial de degradação do solo, soterrando-se uma amostra de tecido de algodão no solo simulado, e, após três meses, deve-se verificar a resistência à tração de tal amostra de tecido. O solo só poderá ser utilizado para o ensaio de degradação polimérica, se a resistência à tração do tecido de algodão cair no mínimo pela metade.

A amostra de tecido em algodão cru, mostrada na Figura 26, foi soterrada no solo simulado.

Figura 26 – Algodão cru soterrado

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que o tecido de algodão não possui corantes ou quaisquer tipos de tratamento. Após 60 dias soterrada, a amostra de tecido tinha se degradada quase por completo como é mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Algodão cru após 60 dias de degradação em solo simulado

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que a amostra foi praticamente biodegradada por completo, impossibilitando o ensaio de tração nesta, entretanto, pode-se concluir que o solo simulado atende à norma ASTM G160 – 12 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012), em relação ao potencial de degradação.

6.4.2 Preparação das amostras

Foram separados seis beakers de 1000 mL de capacidade, sendo adicionado a cada becker 300 g de solo simulado.

Também se separaram, para cada dose, quatro corpos de prova da blenda polimérica de PBAT/PLA, determinando-se a massa de cada corpo de prova. Alguns exemplos dos corpos de prova utilizados são mostrados na Figura 28.

Figura 28 – Exemplos de corpos de prova de PBAT/PLA utilizados no ensaio de degradação

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se pela Figura 28, que os corpos de prova possuem dimensões semelhantes. Os corpos de provas estavam enterrados, para as doses de 0 a 50 kGy fazia dois dias e para as doses de 65 e 80 kGy fazia quatro dias, sendo que as amostras da blenda de PBAT/PLA foram pesadas na balança mostrada na Figura 22, e, posteriormente, enterradas em solo simulado, como mostrados na Figura 29.

Figura 29 – Corpos de prova de PBAT/PLA enterrados em solo simulado

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se verificar pela Figura 29, que se procurou manter uma distância aproximadamente igual entre os corpos de provas. Os corpos de prova foram soterrados a uma profundidade de aproximadamente 25 mm, e os recipientes contendo o solo simulado, e os corpos de prova foram mantidos dentro do laboratório,

sem controle de temperatura, sem controle de iluminação, sendo, que no período diurno, a intensidade luminosa foi de aproximadamente 216 lx.

6.5 Ensaios mecânicos

Neste subitem apresentam-se três ensaios mecânicos: tração, impacto e dureza, que foram executados para a caracterização da blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada. O próximo subitem apresenta o ensaio de tração.

6.5.1 Resistência à tração

O resultado do ensaio de tração é a curva tensão em função da deformação, a partir da referida curva pode-se obter o módulo de elasticidade ou módulo de Young, a tensão máxima, a tensão na ruptura e o alongamento do material, CANEVAROLO JR (2004) relata cinco comportamentos tipos de polímeros em ensaio de tração.

- a) *Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixa elongação na ruptura. Este material pode ou não escoar antes de sua ruptura. Como exemplo de polímeros desta classe pode-se citar a resina fenólica;*
- b) *Polímeros com elevados módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, e moderada elongação na ruptura. Poliacetais são um bom exemplo desta classe de polímero;*
- c) *Polímeros com elevados módulo elástico, tensão no escoamento, elongação na ruptura e resistência máxima a tração. O policarbonato é considerado um polímero duro e tenaz é exemplo desta classe;*
- d) *Polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevadas elongação e tensão no ponto de ruptura. O polietileno é considerado um polímero desta classe;*
- e) *Polímeros com baixo módulo de elasticidade e tensão no escoamento, e uma elongação no ponto de ruptura de moderada à elevada. O politetrafluoretileno (PTFE) [...] é um bom exemplo de tal classe de polímero (CANEVAROLO JR, 2004).*

Observa-se que os polímeros podem responder de diversas formas quando submetidos ao ensaio de tração, tais respostas são mostradas de forma didática na Figura 30, cabendo ressaltar que os itens: A, B, C, D, E; da citação anterior correspondem às curvas indicadas com as mesmas letras mostradas Figura 30.

Figura 30 – Curvas típicas dos polímeros em relação ao ensaio de tração

Fonte: CANEVAROLO JR (2004).

A norma ASTM D638-14 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014), padroniza o ensaio de tração em polímeros, tais materiais também podem ser classificados em função da tensão *versus* deformação como: plástico frágil, plástico rígido e plástico dúctil. Os plásticos frágeis apresentam pouca ou nenhuma deformação plástica quando comparados com outros tipos de plásticos; os plásticos rígidos apresentam uma deformação elástica pequena e uma deformação plástica elevada, quando comparados com os plásticos frágeis em relação aos plásticos dúcteis, estes apresentam pouca ou nenhuma deformação elástica e uma elevada deformação plástica quando comparado com os outros tipos de plásticos (RIBEIRO et al., 2014), isto é mostrado de forma didática na Figura 31.

Figura 31 – Classificação dos plásticos em função da curva tensão *versus* deformação

Fonte: ENSINGER (2020).

Na Figura 31, σ_B representa a tensão ultra-alta, σ_R tensão na ruptura, σ_S tensão no escoamento, ϵ_B alongamento sob tração ultra-alta, ϵ_R alongamento na ruptura, ϵ_S alongamento no escoamento e a razão entre $\Delta\sigma$ e $\Delta\epsilon$ representa o módulo de elasticidade ou E – módulo de Young (ENSINGER, 2020).

Portanto, a curva de tensão em função da deformação fornece informações significativas sobre o comportamento mecânico do material, justificando assim tal análise para a caracterização da blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada com feixe de elétrons.

Para o ensaio de tração, utilizou-se o equipamento mostrado na Figura 32, que se trata da máquina universal de ensaios INSTRON 5567 instalada no CETER – IPEN.

Figura 32 – Máquina universal de ensaios INSTRON 5567

Fonte: autor da dissertação (2020).

A imagem à esquerda na Figura 32 trata-se da máquina universal de ensaios, a imagem à direita na referida figura mostra as células de cargas, as pinças que prendem o corpo de prova, e o próprio corpo de prova.

As condições de ensaios são apresentadas na Tabela 4, sendo que, na primeira coluna, são apresentados os parâmetros de ensaio e, na segunda, os valores de tais parâmetros.

Tabela 4 – Parâmetros do ensaio de tração

Parâmetro	Valor
Temperatura	20°C
Umidade relativa do ar	70%
Velocidade	100 mm/min

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se pela Tabela 4 que a temperatura de ensaio está dentro do sugerido pela norma ASTM D638 – 14 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014), porém a umidade relativa está acima da recomendada pela referida norma, entretanto, como a blenda polimérica foi exposta à tal umidade apenas

durante o ensaio, provavelmente, este parâmetro do ensaio não influenciará de modo significativo no resultado de tal ensaio.

Além do ensaio de tração, são necessários outros tipos de ensaios para a caracterização da blenda polimérica de PBAT/PLA, objeto de estudo deste trabalho, como, por exemplo, a resistência ao impacto, ensaio que é apresentado no próximo subtítulo desta pesquisa.

6.5.2 Resistência ao impacto

O objetivo do ensaio de impacto Izod é medir a susceptibilidade relativa de um corpo de prova, como mostrado na Figura 12, à solicitação ao impacto por meio de uma máquina de ensaio pendular, como mostrada na Figura 33. Os resultados são expressos em termos de energia cinética por unidade de espessura; no sistema internacional Joules por metro (J.m^{-1}), a energia requerida para fraturar um corpo de prova padrão é na realidade a energia para deformá-lo, iniciar seu processo de fratura, propagá-lo ao longo da seção transversal do corpo de prova e arremessar partes do corpo de prova após a fratura.

Figura 33 – Pêndulo de ensaio de resistência ao impacto NZ Philpolymer, modelo XRL – 400

Fonte: CANEVAROLO JR (2004) e KOBAYASHI (2019).

Pode-se verificar pela Figura 33, que se trata de um equipamento com escala digital para o ensaio de impacto, pois se utilizou o equipamento NZ Philpolymer, modelo XRL – 400; o ensaio de resistência ao impacto baseou-se na ASTM D256 – 10E1 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018), portanto, trata-se de um ensaio de resistência ao impacto com entalhe no corpo de

prova. As condições do ensaio foram: temperatura $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, umidade relativa do ar de $50\pm 10\%$, pêndulo de 0,1 J (AFINKO POLÍMEROS, 2019 b), sabe-se que a especificação de resistência a impacto para a blenda polimérica de PBAT/PLA é de $14\pm 4 \text{ J/m}$ (MACIEL, 2019).

6.5.3 Dureza

O ensaio de dureza tem como objetivo determinar a capacidade de um material resistir a cargas de compressão. Basicamente é feita a aplicação de um penetrador no material e é medida a deformação do mesmo conforme a variação de pressão. Esse tipo de ensaio é muito utilizado para identificar materiais e também para comparar diferentes amostras (MATERIAIS JR, 2019).

O ensaio de dureza pode ser classificado quanto ao método, como apresentado no Quadro 15, sendo que na, primeira coluna, é apresentado o método, na última, uma ilustração didática do equipamento (durômetro) e, na coluna central, uma breve descrição do método.

Quadro 15 – Classificação do ensaio de dureza quanto ao método

Método	Descrição	Ilustração
<i>Rockwell</i>	O objetivo principal nesse método é endentar o material que está sob teste com um cone de diamante. O endentador ¹⁶ exerce uma força contra a superfície do corpo de prova e então uma carga é aplicada na ponta de teste resultando em aumento da penetração. O aumento permanente na profundidade da penetração, resultante da aplicação e remoção da carga, é usado para calcular o valor da dureza Rockwell. Uma das principais vantagens é a rapidez no processo de teste e a leitura imediata do valor da dureza.
<i>Brinell</i>	Nesse método de medição da dureza, o processo de endentar o material possui uma esfera de metal rígida com uma carga que será pressionada contra a amostra. Uma das principais vantagens desse método é a maior área que a esfera atinge na amostra, resultando em uma medição mais precisa, considerando possíveis estruturas policristalinas e heterogeneidade do material.
<i>Shore</i>	O durômetro Shore é geralmente utilizado na medição da dureza de polímeros. O método consiste em medir a profundidade da impressão deixada no material com a aplicação da carga e é dependente de outros fatores, além da dureza, como das propriedades viscoelásticas ¹⁷ e da duração do ensaio. Existem diversas escalas utilizadas em materiais com propriedades diferentes. As mais comuns são A e D, sendo A utilizada em elastômeros e a D, em polímeros rígidos.

Fonte: adaptado de MATERIAIS JR (2019).

Como o objeto de estudo deste trabalho é a blenda polimérica PBAT/PLA, recomenda-se utilizar a metodologia de ensaio Shore, entretanto, a AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2017), normaliza nove tipos de durômetros diferentes, ou seja nove escalas diferentes, para a metodologia Shore, como apresentado no Quadro 16, sendo que, na primeira coluna trata-se da escala e, na segunda, para qual material tal escala é mais indicada.

¹⁶ **Endentalor:** ponteira utilizada no durômetro (CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA, 2020).

¹⁷ **Viscoelásticas:** um material viscoelástico apresenta simultaneamente características viscosas e elásticas (PINHO, 2005).

Quadro 16 – Escala de dureza Shore

Tipo ou escala	Material indicado
A	Borracha macia vulcanizada, borracha natural, nitrilos, elastômeros termoplásticos, poliacrílicos flexíveis e termofixos, cera, feltro e couro.
B	Borracha moderadamente dura, elastômeros termoplásticos, produtos de papel e materiais fibrosos.
C	Borracha média dura, elastômeros termoplásticos, plásticos médios duros e termoplásticos.
D	Borracha dura, elastômeros termoplásticos, plásticos mais duros e termoplásticos rígidos.
DO	Borracha moderadamente dura, elastômeros termoplásticos e enrolamentos têxteis muito densos.
M	Amostras de borracha fina, de forma irregular, elastômero termoplástico e amostras de plástico.
O	Borracha macia, elastômeros termoplásticos, plásticos e termoplásticos muito macios, enrolamentos têxteis de média densidade.
OO	Borracha extremamente macia, elastômeros termoplásticos, esponja, plásticos e termoplásticos extremamente macios, espumas, enrolamentos têxteis de baixa densidade, tecidos humanos e animais.
CF	Compósitos, como almofadas de segurança para passeio, assentos de veículos, painéis, apoios de cabeça, apoios de braços e painéis de portas.

Fonte: adaptado de AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2017).

Como a blenda polimérica de PBAT/PLA é composta por dois termoplásticos rígidos, recomenda-se utilizar a escala D de dureza, assim o durômetro utilizado para o ensaio de dureza foi o Shore D, como mostrado na Figura 34.

Figura 34 – Endentador e durômetro digital Shore D – Novotest TEC-35540D

Fonte: adaptado de AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2017).

Pode-se verificar que na Figura 34 na imagem à direita é mostrado um durômetro digital Shore D – Novotest TEC-35540D, um instrumento indicado para fazer aplicações em borrachas e ensaios de dureza sobre plásticos PVC, Nylon e outros materiais rígidos, como, por exemplo, a blenda polimérica de PBAT/PLA.

O ensaio foi executado à temperatura de 23°C, as dimensões médias dos corpos de prova foram de 34,11 ± 1,85 mm por 19,32 ± 0,13 mm por 6,64 ± 0,13 mm.

6.6 Ensaios térmicos

Neste subtítulo apresentam-se dois ensaios térmicos: TG – termogravimetria e DSC – Calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimeter*).

6.6.1 Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica de análise na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura enquanto a amostra é submetida a uma progressão controlada da temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da substância, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que se inicia a decomposição térmica do material. A TG pode ser classificada quanto ao método de análise, conforme apresentado no Quadro 17, sendo que, na primeira coluna, é apresentado o método e, na última, uma breve descrição deste método.

Quadro 17 – Classificação da TG quanto ao método

TG	Descrição
Isotérmica	A massa da amostra é registrada em função do tempo mantendo-se a temperatura constante.
Quasi-isotérmica	A amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear, enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento que ocorre variação de massa, a temperatura é mantida constante.
Dinâmica ou convencional	A amostra é submetida a uma variação de temperatura pré-determinada, normalmente uma variação linear.

Fonte: adaptado de CANEVAROLO JR (2004).

Como o próprio nome indica, a TG dinâmica ou convencional é a mais utilizada.

Fatores como a rampa de aquecimento, atmosfera do forno, composição do cadinho, forma do cadinho, entre outros influenciam no resultado da TG.

O resultado de uma termogravimetria pode ser classificado quanto ao formato do gráfico da porcentagem de massa residual em função da temperatura, sendo que as curvas podem ser classificadas em uma das sete categorias apresentadas no Quadro 18, sendo que, a última coluna, apresenta uma breve descrição do tipo de curva que é apresentada na primeira coluna.

Quadro 18 – Classificação da curva de TG em função da forma

Tipo	Descrição
A	Não mostram alterações de massa em toda a faixa de temperatura do experimento e a única. A informação recolhida a partir da curva é que a temperatura de decomposição do material é superior à temperatura máxima, nas condições experimentais.
B	Há perda de massa inicial significativa, seguido por um patamar de massa caracteriza as curvas do tipo B. Evaporação de componentes voláteis utilizados durante processos de polimerização, secagem e dessorção dão origem a essas curvas.
C	É uma reação de decomposição de estágio único em que os procedimentos de temperaturas de decomposição (T_i e T_f) são usados para caracterizar a curva. Decomposição em vários estágios.
D	As reações de degradação térmica têm um grau de conversão de aproximadamente igual a 100%.
E	As reações de degradação térmica têm um grau de conversão abaixo dos 100%.
F	Na presença de uma atmosfera específica em interação com a amostra, um aumento de massa pode ser observado.
G	Não é frequentemente encontrada e pode ser causada, por exemplo, por oxidação da superfície seguido de decomposição dos produtos da reação.

Fonte: adaptado de HATAKEYAMA e QUINN (1999).

Portanto, pode-se perceber que o formato da curva de termogravimetria, gera informações significativas, principalmente se o tipo de curva for: C, D, E, F ou G, um esquema didático dos possíveis tipos de curva de TG é mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Classificação da TG em função da forma da curva

Fonte: HATAKEYAMA e QUINN (1999).

Normalmente os resultados de TG para polímeros originam gráficos dos tipos C, D ou E, como mostrado na Figura 35.

Para o ensaio de TG da blenda polimérica PBAT/PLA irradiada por feixe de elétrons nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy e não irradiado, utilizaram-se os parâmetros apresentados na Tabela 5, sendo que, a última coluna, apresenta o valor do parâmetro acompanhado de sua unidade e, a primeira, o tipo de parâmetro.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para o ensaio de TG

Parâmetro	Valor	
Vazão de ar artificial	100 L/min	
Cadinho	Alumina	
Temperatura inicial	25°C	
Temperatura final	600°C	
Rampa de aquecimento	20°C/min	
Massa	Não irradiado	8,18 mg
	5 kGy	9,53 mg
	10 kGy	11,80 mg
	15 kGy	6,46 mg
	25 kGy	9,38 mg
	50 kGy	7,16 mg
	65 kGy	7,57 mg
	80 kGy	5,74 mg

Fonte: autor da dissertação (2020).

Devido a problemas técnicos, o ensaio de TG da blenda de PBAT/PLA não irradiado até a dose de 50 kGy realizado num equipamento, e o ensaio de TG para as doses de 65 e 80 kGy, foram executados em outro equipamento, porém de mesmo modelo, e mantiveram-se todas as condições do ensaio, uma imagem do forno de aquecimento é mostrada na Figura 36.

Figura 36 – Forno SDT Q600 V20.9 *Build 20* para o ensaio de TG

Fonte: ARTISAN (2020).

Forno SDT Q600 V20.9 *Build 20* para o ensaio de TG, trata-se de um sistema completo e totalmente funcional que pode ser operado pelo painel próprio, tela vista acima do equipamento na Figura 36, ou por computador remoto.

Outro ensaio térmico que traz informações significativas em relação à temperatura de transição vítrea e calor de fusão do material é o ensaio de DSC, como apresentado no próximo subitem deste trabalho.

6.6.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A DSC é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Geralmente é utilizada para determinar a temperatura de fusão e cristalização; entalpias de fusão e de cristalização, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO JR, 2004).

Assim, o equipamento de DSC mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de “S”, como mostrada na Figura 37. Para polímero puros, este “S” será simétrico, para blendas poliméricas, este “S” será assimétrico (READING e HOURSTON, 2006 e ANÁLISE TÉRMICA, 2017).

Figura 37 – Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC

Fonte: adaptado de CANEVAROLO JR (2004).

Existem, basicamente, dois tipos de equipamentos de calorimetria exploratória diferencial: a DSC que trabalha com o princípio de operação de compensação de potência e a DSC que possui a operação baseada no princípio de fluxo de calor. Incondicionalmente, as grandezas físicas obtidas dos testes realizados em quaisquer dos tipos de instrumentos são as mesmas.

O núcleo térmico de um sistema DSC é composto de duas células, uma referência e uma célula de amostra. O dispositivo foi projetado para manter as duas células na mesma temperatura à medida que elas são aquecidas, como mostrado na Figura 38.

Figura 38 – Funcionamento de um equipamento de análise de DSC

Fonte: adaptado de MALVERN PANALYTICAL LTDA. (2020).

Para fazer uma análise de DSC, a célula de referência é a primeira preenchida com tampão, e a célula de referência com a solução de amostra, veja na

Figura 38. Elas são aquecidas a uma taxa de varredura constante. A absorção de calor que ocorre quando um evento (transição vítrea ou fusão) causa uma diferença de temperatura (ΔT) entre as células, resultando em um gradiente térmico pelas unidades (MALVERN PANALYTICAL LTDA., 2020).

O equipamento utilizado para a análise foi o DSC Shimadzu, modelo DSC-60, como mostrado na Figura 39.

Figura 39 – Equipamento de análise de DSC Shimadzu, modelo DSC-60

Fonte: FINOCCHIO (2020).

Conforme mostrado na Figura 39, os resultados são processados e exibidos por meio de um interface entre um microcomputador e o equipamento DSC Shimadzu, modelo DSC-60, tais resultados da análise de DSC são usados para a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g), da temperatura de fusão cristalina (T_m), calor liberado (ΔH_c), calor de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) (COSTA; OLIVEIRA e ARAÚJO, 2014).

Para o cálculo do grau de cristalinidade por meio de análise de DSC, deve-se utilizar a Equação 4, como apresentada a continuação.

Equação 4 – Grau de cristalinidade por meio de análise de DSC

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{w_{PBAT} \times \Delta H_{PBAT}^{\infty}} \times 100$$

Fonte: adaptado de PALSIKOWSKI (2015).

Sendo que X_C representa o grau de cristalinidade; ΔH_f o resultado do calor de fusão do PBAT obtido por meio do ensaio de DSC; w_{PBAT} fração mássica de PBAT na blenda polimérica de PBAT/PLA e ΔH_{PBAT}^{∞} entalpia de fusão para um cristal com uma espessura infinita, $114 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$ para o PBAT, mesmo este não sendo utilizado na Equação 4, é interessante conhecer o calor de fusão para um cristal de PLA com uma espessura infinita que é de $93 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$ (AL-ITRY; LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2012).

Também deve ser considerada a história térmica¹⁸ da amostra, assim se faz necessário o aquecimento e o resfriamento da amostra antes de se executar a análise de DSC. Tal aquecimento e resfriamento prévio proporcionam o relaxamento das estruturas moleculares da amostra (READING e HOURSTON, 2006 e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015).

Os parâmetros utilizados para execução do ensaio de DSC na blenda polimérica de PBAT/PLA foram: para o primeiro aquecimento utilizou-se um taxa de $10^\circ/\text{min}$, sendo que a temperatura da amostra foi elevada da temperatura ambiente até a temperatura de 200°C , logo em seguida executou-se o primeiro resfriamento até a temperatura de -80°C com uma taxa de resfriamento de $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, e, por fim, o segundo aquecimento, que gerou os dados para a construção das curvas de DSC, que foi executado com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura de -80°C à temperatura de 220°C , todos os processos de variação de temperatura foram executados com fluxo de nitrogênio, com uma vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$, utilizou-se cadinho de alumínio para suportar a amostra (SIGNORI; COLTELLI e BRONCO, 2009 e COSTA; OLIVEIRA e ARAÚJO, 2014), as massas utilizadas para o ensaio são apresentadas na Tabela 6, sendo que, a primeira coluna, apresenta a dose absorvida de radiação e, a segunda, a massa de amostra utilizada no ensaio.

¹⁸ **História térmica:** o termo é usado para descrever eventuais processos de aquecimento e resfriamento aos quais a amostra tenha sido eventualmente submetida (BANNACH et al., 2011).

Tabela 6 – Massas utilizadas para o ensaio de DSC

Dose (kGy)	Massa (mg)
Não irradiada	6,19
5	4,70
10	6,78
15	5,21
25	5,15
50	4,70
65	5,36
80	6,79

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se por meio da Tabela 7 que as massas utilizadas para o ensaio de DSC estre 4,70 e 6,80 mg.

Para que se faça uma caracterização completa da blenda de PBAT/PLA irradiada por feixes de elétrons, faz-se também necessário uma micro análise de tal material, assim também se propôs a executar o ensaio de difração de raios X, cuja metodologia é explicada no próximo subtítulo deste trabalho.

6.7 Difração de raios X

Na DRX – Difração de raios X, macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, como, por exemplo, minerais, assim esta análise pode ser utilizada para executar estudos morfológicos em materiais determinando assim sua estrutura cristalina e o percentual de cristalinidade (CANEVAROLO JR, 2004).

Para que ocorram interferências construtivas no comprimento de onda, dois critérios devem ser satisfeitos: primeiramente deve-se satisfazer a lei de Bragg, lei expressa pela Equação 5, e, em segundo lugar, é que a interferência da onda de raios X deve ser causada por planos atômicos com distância interplanar d , como mostrada na Figura 40 (LEE, 2006 e WORSFOLD et al., 2019).

Equação 5 – Lei de Bragg

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin(\theta)$$

Sendo que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d a distância interplanar entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência. A interferências na onda de raios X é mostrada de forma didática na Figura 40.

Figura 40 – Desenho esquemático da difração de Bragg

Fonte: MONTEIRO e BUSO, 2009.

Observa-se pela Figura 40 que, quando a distância interplanar entre os planos atômicos causa uma interferência na onda incidente, porém, após tal interferência, a onda difratada continua em fase com a onda incidente, a lei de Bragg é atendida, provocando assim um pico na curva de raios X que representa o resultado do ensaio de DRX, como mostrado na Figura 41, sendo que, no eixo horizontal, é mostrado o dobro do ângulo de incidência da onda de raios X e, no eixo horizontal, é mostrada a intensidade

Figura 41 – Curva de raios X típico de análise de DRX

Fonte: CHAGAS et al. (2012).

Assim, por meio deste ensaio, observando-se os picos de intensidade, é possível determinar a cristalinidade do material, utilizando-se a Equação 6.

Equação 6 – Grau de cristalinidade por meio do ensaio de DRX

$$X_C = \frac{I_C}{I_C + I_A} \times 100$$

Fonte: PALSIKOWSKI (2015).

Sendo que I_C são as áreas dos picos da curva de raios X, áreas que representam a fase cristalina do material, I_A as demais áreas da curva, pois tais áreas representam a fase amorfa, e X_C representa o grau de cristalinidade do material (PALSIKOWSKI, 2015).

Para a análise, utilizou-se um Difratorômetro de raios X, marca Rigau, modelo Multiflex, instalado no CECTM – Centro de ciência e tecnologia de materiais no IPEN; o equipamento possui tubo com anteparo de Cu – cobre, gerando raios X de comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, variando-se a tensão entre 35 e 40 kV e corrente entre 30 e 35 mA, o equipamento em questão é mostrado na Figura 42, também optou-se em utilizar a ASTM D5357-03 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013), para realização do ensaio.

Figura 42 – Difratorômetro de raios X marca Rigaku modelo Multiflex

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que o equipamento gera ondas de raios X e estas incidem na amostra em diversos ângulos.

As condições do ensaio foram de: faixa de leitura de 2θ de 5 a 45° , com passo de $0,06^\circ/\text{s}$, tempo de parada 3 s, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV (PALSIKOWSKI, 2015).

Utilizando-se as metodologias apresentadas anteriormente, obtêm-se os resultados apresentados, os quais se encontram no próximo capítulo deste trabalho.

7 RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados das análises feitas na blenda polimérica de PBAT/PLA, irradiada com as doses de 5, 10, 15, 25 e 50, 65, 80 kGy e não irradiada, o próximo subitem apresenta as observações coletadas durante o processo de irradiação por feixe de elétrons.

7.1 Irradiação por feixe de elétrons

Durante o processo de irradiação pode-se observar que houve um escurecimento dos corpos de prova quando submetidos a uma dose de radiação de 50 kGy, como mostrado na Figura 43.

Figura 43 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA após a irradiação

Fonte: autor da dissertação (2020).

Este escurecimento dos corpos de prova ocorreu devido às doses de 25 e 50 kGy utilizadas no processo de irradiação. Uma das possíveis causas pode ser a alteração da estrutura molecular dos polímeros PBAT e ou PLA componentes da blenda polimérica objeto de estudo deste trabalho. Também se notou um aroma acético na blenda polimérica irradiada com maiores doses, provavelmente devido à alteração da estrutura molecular dos polímeros que compõem a referida blenda.

7.2 Suscetibilidade microbiana

Verificou-se que a influência da radiação ionizante na degradação da blenda polimérica PBAT/PLA é praticamente desprezível, como apresentado na Tabela 7, sendo que a primeira coluna apresenta o tempo de ensaio e as demais colunas, a percentagem de massa residual respectiva para cada dose absorvida pelo material.

Tabela 7 – Percentagem de massa residual da blenda de PBAT/PLA

Tempo (d)	Não irradiado (%)	5 kGy (%)	10 kGy(%)	15 kGy (%)
0	100,00	100,00	100,00	100,00
32	99,95 ± 0,07	99,92 ± 0,03	99,96 ± 0,03	99,93 ± 0,02
60	99,73 ± 0,09	99,67 ± 0,04	99,68 ± 0,04	99,67 ± 0,02
92	99,39 ± 0,10	99,34 ± 0,03	99,31 ± 0,02	99,42 ± 0,02
122	99,22 ± 0,08	99,17 ± 0,03	99,09 ± 0,05	99,15 ± 0,02
152	99,08 ± 0,08	99,08 ± 0,03	98,90 ± 0,06	98,97 ± 0,06
185	99,06 ± 0,09	99,04 ± 0,04	98,84 ± 0,07	98,87 ± 0,10
Tempo (d)	25 kGy (%)	50 kGy (%)	65 kGy (%)	80 kGy (%)
0	100,00	100,00	100,00	100,00
32	99,86 ± 0,08	99,88 ± 0,05	99,71 ± 0,07	99,76 ± 0,05
60	99,63 ± 0,08	99,64 ± 0,05	99,38 ± 0,08	99,39 ± 0,01
92	99,29 ± 0,08	99,35 ± 0,05	99,20 ± 0,05	99,19 ± 0,02
122	99,11 ± 0,06	99,09 ± 0,05	*	*
152	98,93 ± 0,08	98,89 ± 0,04	*	*
185	98,75 ± 0,11	98,75 ± 0,12	*	*

*Não verificado devido ao estado de pandemia.

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se verificar que não houve alteração significativa em relação à degradação biológica da blenda polimérica em solo simulado em relação à dose de radiação ionizante, pois a maior diferença observada na percentagem de perda

máxima foi de 0,13 pontos percentuais a partir de 92 dias de ensaio. A Figura 44 são mostrados os corpos de provas degradados em relação à dose e ao tempo.

Figura 44 – Suscetibilidade microbiana da blenda de PBAT/PLA em função do tempo e da dose

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se deduzir que há ataques de microrganismos à blenda polimérica, pois verificam-se manchas, que podem ser de fungos (manchas amarelas e rosas). Cabe ressaltar que não será feita uma análise dos microrganismos presentes na blenda, porque não é foco deste trabalho identificar biologicamente o processo de degradação da blenda de PBAT/PLA e sim caracterizar tal blenda irradiada por feixe de elétrons. Uma representação gráfica da massa residual em função da dose e do tempo de degradação é mostrada no Gráfico 7.

Gráfico 7 – Massa residual da blenda de PBAT/PLA em função do tempo e da dose

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se verificar pelo Gráfico 7 que não há uma variação significativa da massa residual da blenda polimérica em função da dose de radiação ionizante. Entretanto, não se deve avaliar apenas a suscetibilidade microbiana da blenda, mas também as demais propriedades de tal mistura polimérica, assim o próximo subtítulo deste capítulo apresentará os resultados dos ensaios mecânicos.

7.3 Ensaios mecânicos

Neste subtítulo apresentam-se os resultados em relação aos ensaios mecânicos, ou seja, resistência à tração, resistência ao impacto e dureza.

7.3.1 Resistência à tração

Como mencionado no subtítulo 6.5.1 Resistência à tração, o ensaio de tração oferece como resultados: o alongamento, a tensão de ruptura, e o módulo de elasticidade.

Em relação ao alongamento da blenda polimérica irradiada, podem-se observar alterações em função da dose absorvida, como apresentado na Tabela 8, sendo que, na primeira coluna apresenta-se a dose absorvida e, na segunda, o alongamento da blenda polimérica de PBAT/PLA em função desta dose de radiação.

Tabela 8 – Alongamento da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Alongamento (%)
Não irradiado	$2,3 \pm 0,5$
5	$2,5 \pm 0,2$
10	$3,1 \pm 0,7$
15	$2,1 \pm 0,4$
25	$2,0 \pm 0,6$
50	$2,7 \pm 0,6$
65	$2,6 \pm 0,8$
80	$2,3 \pm 0,2$

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se observar uma variação de aproximadamente 55% entre o menor alongamento, ocorrido na dose de 25 kGy e o maior alongamento ocorrido na dose de 10 kGy, entretanto, o alongamento médio de tal material permaneceu de 2,5%, ou seja, aproximadamente igual ao alongamento do material não irradiado. Observou-se um comportamento frágil da blenda polimérica por meio do gráfico de tensão *versus* alongamento, como mostrado no APÊNDICE E – RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO e no tipo de fratura que é mostrado na Figura 45, sendo que a escala em tal figura é apenas para ordem de grandeza das dimensões.

Figura 45 – Tipo de fratura da blenda de PBAT/PLA no ensaio de tração

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se observar pela Figura 45, que o alongamento da peça não é perceptível a olho nu, também se pode concluir que não há uma relação evidente entre dose absorvida e alongamento, como mostrado no Gráfico 8.

Gráfico 8 – Alongamento da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que para a dose de 10 kGy o alongamento é aproximadamente 35% maior em relação ao alongamento da blenda polimérica que não foi exposta à radiação e que, para a dose de 25 kGy, o alongamento é aproximadamente 13% menor em relação à blenda polimérica que não foi tratada por radiação ionizante.

Outro resultado obtido pelo ensaio de tração é a tensão na ruptura, como apresentado na Tabela 9, sendo que a segunda coluna encontra-se a tensão máxima que é, neste caso, igual à tensão na ruptura e, na primeira coluna, dose absorvida.

Tabela 9 – Tensão na ruptura da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Tensão na ruptura (MPa)
Não irradiado	5,6 ± 0,7
5	5,1 ± 0,4
10	4,4 ± 0,5
15	3,7 ± 1,2
25	3,3 ± 1,0
50	4,0 ± 1,1
65	2,5 ± 0,6
80	1,2 ± 0,1

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que há uma redução de aproximadamente 78,6% na tensão de ruptura, que por se tratar de um material frágil, é igual à tensão máxima suportada por este material, também se pode concluir que há uma correlação entre dose absorvida e tensão na ruptura como mostrado no Gráfico 9.

Gráfico 9 – Tensão na ruptura da blenda de PBAT/PLA em função da dose

Fonte: autor da dissertação (2020).

Conclui-se que, na dose de 80 kGy, a tensão de ruptura da blenda polimérica de PBAT/PLA reduziu significativamente em relação à tensão de ruptura

de tal material sem exposição à radiação ionizante, provavelmente tal dose de radiação pode estar degradando os polímeros da blenda polímera PBAT/PLA. As linhas pontilhadas vermelhas, mostradas no Gráfico 9 e nos próximos gráficos representam às tendências obtidas por meio do tratamento dos dados em *software* Origin Pro 2019 v 9.6 (ORACLE, 2019).

Outro resultado gerado pelo ensaio de tração é o módulo de elasticidade, cujos resultados apresenta-se na Tabela 10, sendo que, na primeira coluna, evidencia-se a dose absorvida e, na segunda, o módulo de elasticidade.

Tabela 10 – Módulo de elasticidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Módulo de elasticidade (MPa)
Não irradiado	218,8 ± 51,6
5	203,3 ± 13,8
10	162,8 ± 31,4
15	172,4 ± 25,0
25	165,3 ± 4,4
50	159,3 ± 20,2
65	96,2 ± 14,7
80	55,1 ± 7,6

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que há uma redução do módulo de elasticidade de aproximadamente 74,5% quando a blenda polimérica, objeto de estudo deste trabalho, absorve uma dose de radiação de 80 kGy em relação ao material não irradiado, também pode-se verificar que há uma correlação entre dose absorvida e o módulo de elasticidade como mostrado no Gráfico 10.

Gráfico 10 – Módulo de elasticidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Conclui-se que a tendência do módulo de elasticidade, para o intervalo de dose estudada, é diminuir com o aumento da dose absorvida pela blenda polimérica de PBAT/PLA; outro ensaio mecânico necessário para a caracterização da blenda estudada é a resistência ao impacto, os resultados de tal ensaio são apresentados no próximo subitem deste trabalho.

7.3.2 Resistência ao impacto

Pode-se observar alterações em relação à resistência ao impacto em função da dose absorvida, como apresentado na Tabela 11, sendo que, na primeira coluna, apresenta-se a dose absorvida e, na segunda, a resistência ao impacto da blenda polimérica de PBAT/PLA em função desta dose de radiação.

Tabela 11 – Resistência ao impacto da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Resistência a impacto (J.m ⁻¹)
Não irradiado	13,28 ± 1,70
5	10,95 ± 1,46
10	10,94 ± 0,25
15	11,17 ± 0,93
25	12,14 ± 0,92
50	13,27 ± 3,58
65	19,13 ± 1,50
80	15,95 ± 4,02

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se observar uma redução de aproximadamente 21,5% na resistência ao impacto da blenda polimérica de PBAT/PLA quando submetida a uma dose de radiação de 5 kGy, entretanto quando o material em estudo é submetido a uma dose de radiação de 65 kGy, há um aumento de aproximadamente 43% na resistência ao impacto. O tipo de fratura, os corpos de prova antes e depois do ensaio são mostrados na Figura 46.

Figura 46 – Corpos de prova da blenda de PBAT/PLA utilizados no ensaio de impacto

Fonte: adaptado de KOBAYASHI (2019b).

Na Figura 46 observa-se que os corpos de prova são mostrados em um conjunto de oito corpos de prova para cada dose de radiação, sendo que os primeiros quatros corpos de prova de cada conjunto, mostram tais corpos com entalhe, porém,

antes do ensaio de resistência ao impacto e os quatro últimos corpos de prova de cada conjunto mostram os corpos de prova após o ensaio de impacto, com exceção dos corpos de provas para a dose de 80 kGy, mostrados em um conjunto de seis corpos de prova, sendo três antes do ensaio de impacto e três após o ensaio de impacto. A diferença para os demais, foi causada pela quebra do corpo de prova durante a confecção do entalhe. Também se pode observar que o ensaio foi realizado em quadruplicata, com exceção do ensaio para a dose de 80 kGy, que foi realizada em triplicata, assim o resultado individual da resistência ao impacto, para cada corpo de prova, é apresentado no APÊNDICE D – RESULTADOS DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO.

O Gráfico 11, mostra a resistência ao impacto da blenda de PBAT/PLA em relação à dose absorvida.

Gráfico 11 – Gráfico de resistência ao impacto da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Como mencionando anteriormente, observa-se uma queda na resistência ao impacto da blenda polimérica de PBAT/PLA quando irradiada com 5 kGy em relação à referida blenda sem exposição à radiação ionizante, entretanto, a partir da dose de 5 kGy até a dose de 65 kGy, pode-se verificar um aumento na resistência ao impacto de aproximadamente 75%, mas, quando se compara a resistência ao impacto da dose de 80 kGy em relação à blenda polimérica irradiada, com uma dose de 65 kGy observa-se uma redução de aproximadamente 17%, pois, provavelmente a radiação ionizante na dose de 80 kGy pode estar favorecendo o processo de degradação de um dos polímeros presentes na blenda polimérica de PBAT/PLA.

7.3.3 Dureza

Em relação à dureza, pode-se verificar que a radiação ionizante não alterou de modo significativo tal propriedade da blenda polimérica de PBAT/PLA, como apresentado na Tabela 12, sendo que, a primeira coluna, apresenta a dose absorvida pela blenda polimérica e, a segunda, a dureza média da referida blenda.

Tabela 12 – Dureza da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Dureza (Shore D)
Não irradiado	45,6 ± 2,5
5	45,3 ± 1,6
10	42,3 ± 2,0
15	39,4 ± 4,5
25	45,3 ± 2,9
50	44,9 ± 2,5
65	46,3 ± 1,7
80	47,5 ± 1,4

Fonte: autor da dissertação (2020).

Os resultados individualizados de dureza da blenda de PBAT/PLA para cada corpo de prova são apresentados no APÊNDICE F – RESULTADOS DO ENSAIO DE DUREZA. Observa-se que há uma variação de aproximadamente 20,5% entre a menor dureza que ocorre com uma dose absorvida de 15 kGy e a maior dureza que ocorre com uma dose de 80 kGy. Quando se constrói o gráfico de dureza em função da dose absorvida é perceptível que a dose teve pouca influência nesta propriedade, como mostrado no Gráfico 12.

Gráfico 12 – Dureza da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que a variação da dureza entre o material irradiado e o material que foi exposto à uma dose de radiação ionizante de 80 kGy foi de aproximadamente 4,2%, ou seja, praticamente constante. Também se pode verificar que a dureza média é de $44,5 \pm 3,4$.

7.4 Ensaios térmicos

Neste subitem apresentam-se os resultados de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

7.4.1 Termogravimetria – TG

Em relação à estabilidade térmica, pode-se observar que a radiação ionizante alterou, tanto a temperatura de estabilidade térmica do material quanto o número de eventos relacionados à degradação térmica do material, sendo que, para o material não irradiado, e a blenda de PBAT/PLA tratada por feixe de elétrons nas doses de 5, 10 e 80 kGy, ocorreram três eventos de degradação térmica, já para as doses de 15, 20, 25 e 65 kGy verificaram-se dois eventos de degradação no referido material. A temperatura inicial do evento de degradação é apresentada na Tabela 13,

sendo que, na primeira coluna, apresentam-se as doses absorvidas. As demais informações são apresentadas em um conjunto de três colunas, sendo a primeira coluna a temperatura inicial de degradação, a segunda coluna, a porcentagem mássica residual após à degradação térmica, e a terceira, apresenta-se à temperatura final do evento após tal degradação.

Para a identificação de cada evento, determinou-se um pico na derivada da função da porcentagem de massa residual em função da temperatura, tal derivada se fez por meio do *software* Origin Pro 2019 v 9.6 (ORACLE, 2019). A identificação da temperatura inicial de degradação térmica, foi também identificada por meio da derivada da função matemática da porcentagem de massa residual em função da temperatura, sendo que um valor maior que $0,01^{\circ}\text{C}^{-1}$, da referida derivada, foi adotado, para representar o início da degradação térmica. Os gráficos de porcentagem de massa residual em função da temperatura e da derivada da porcentagem de massa residual em função da temperatura são mostrados no APÊNDICE G – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TERMOGRAVIMETRIA, por meio dos gráficos mostrados neste apêndice. Pode-se concluir que se obteve como resultado da análise de termogravimetria gráficos tipo E, como mostrado na Figura 35, subitem 6.6.1.

Tabela 13 – Resultado da termogravimetria da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Evento 1 de degradação térmica		Evento 2 de degradação térmica		Evento 3 de degradação térmica		Evento Final de degradação térmica	
	TG (°C)	Porcentagem de massa residual (%)	TG (°C)	Porcentagem de massa residual (%)	TG (°C)	Porcentagem de massa residual (%)	TG (°C)	Porcentagem de massa residual (%)
0	245,1	99,6	391,2	23,7	430,3	8,6	512,8	0,4
5	267,0	99,1	399,8	20,5	439,0	6,9	495,2	0,0
10	237,4	99,6	392,3	30,0	444,3	10,3	514,2	2,0
15	237,4	99,8			435,4	13,5	498,8	2,0
25	249,4	99,2			437,0	10,6	484,8	0,0
50	247,2	99,3			437,0	12,8	499,4	0,8
65	287,9	99,6			413,2	36,6	514,7	3,2
80	286,3	100,0	398,0	41,8	461,9	11,2	530,1	3,1

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que a blenda de PBAT/PLA não irradiada tem uma boa estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 245°C, temperatura onde se inicia a degradação térmica desta blenda polimérica. Também pode-se verificar que uma dose de radiação ionizante de 65 kGy provocou um aumento da temperatura inicial de degradação da blenda de PBAT/PLA em aproximadamente 17,4%, o Gráfico 12 mostra a temperatura inicial de degradação de cada evento e a temperatura final do ensaio em função da dose de radiação absorvida.

Gráfico 13 – Resultados da termogravimetria da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que a temperatura inicial de degradação térmica aumenta de 245,1°C, para o material não irradiado, para uma temperatura de 287,9°C, para o material irradiado por feixe de elétrons com uma dose de 65 kGy. Em relação ao último evento, observa-se que há um aumento de aproximadamente 7,3% na temperatura inicial de degradação.

A alteração no número de eventos pode ocorrer devido à estabilidade da função éster, quanto menor o número de eventos maior a estabilidade da referida função orgânica (LUCAS; SOARES e MONTEIRO, 2001). Portanto, pode-se concluir

que pode ter havido um aumento da estabilidade da função éster na blenda polimérica irradiada com as doses de 15, 25, 50 e 65 kGy, pois para estas doses verificou-se dois eventos, já em relação às demais doses estudadas houve três eventos.

Como visto anteriormente, em geral houve um aumento na estabilidade térmica da blenda polimérica, isto indica que ocorrem alterações na estrutura química do material devido à radiação ionizante.

7.4.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Por meio do ensaio de calorimetria exploratória diferencial, pode-se obter a temperatura de transição vítrea da blenda polimérica irradiada com feixe de elétrons, o calor de mudança cristalina do PLA, a temperatura de fusão do PBAT e o calor de fusão do PBAT.

Assim apresenta-se na Tabela 14 a temperatura de transição vítrea da blenda polimérica de PBAT/PLA, sendo que esta é apresentada na segunda coluna e na primeira, apresenta-se a dose absorvida.

Tabela 14 – Temperatura de transição vítrea da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose (kGy)	Temperatura de transição vítrea (°C)
Não irradiado	59,4
5	60,0
10	58,9
15	60,0
25	59,9
50	58,4
65	59,0
80	59,9

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se na Tabela 14 que não há influência significativa da dose de radiação na temperatura de transição vítrea, pois ocorre uma variação de aproximadamente 2,7% entre o maior valor e o menor valor de temperatura de transição vítrea, isto pode ser observado no Gráfico 19 que mostra de forma didática a variação da temperatura de transição vítrea em função da dose de radiação.

Gráfico 14 – Temperatura de transição vítrea da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se concluir, por meio do Gráfico 14 que não há uma relação direta entre a temperatura de transição vítrea e a dose de radiação, pois a temperatura média de transição vítrea da blenda de PBAT/PLA foi de $59,4 \pm 0,6^\circ\text{C}$.

Outro resultado que o ensaio de DSC proporcionou foi o calor liberado pela mudança cristalina do PLA, sendo os eventos exotérmicos mostrados nas curvas de DSC que são apresentadas no APÊNDICE H – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (PALSIKOWSKI, 2015), tais calores liberado pela mudança cristalina do PLA são apresentados na Tabela 15, sendo que na, primeira coluna, apresenta-se a dose absorvida e, na segunda, o calor, em módulo, liberado pela mudança cristalina do PLA.

Tabela 15 – Calor de mudança cristalina do PLA em função da dose absorvida

Dose (kGy)	Calor liberado pela mudança cristalina do PLA ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
Não irradiada	41,29
5	41,22
10	39,64
15	42,73
25	42,02
50	43,42
65	44,82
80	46,69

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se verificar que houve um acréscimo de aproximadamente 13,1% no calor liberado pela mudança cristalina do PLA quando irradiado com uma dose de 80 kGy comparado com tal material não irradiado. A temperatura da mudança cristalina do PLA praticamente ficou constante, sendo que tal temperatura é de $92,4\pm 1,2^\circ\text{C}$.

Também se pôde verificar uma tendência do aumento do calor liberado pela mudança cristalina do PLA em função da dose de radiação como mostrado no Gráfico 15, sendo que o eixo horizontal apresenta a dose absorvida e, no eixo vertical, o calor liberado.

Gráfico 15 – Calor de mudança cristalina do PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Por meio do Gráfico 15 pode-se concluir que a radiação ionizante proporciona o aumento no calor liberado pela mudança cristalina do PLA, pois há uma variação de aproximadamente 17,8% do calor liberado quando irradiado com 80 kGy comparada com uma dose de 10 kGy, sendo que em tal dose observou-se o menor valor de calor liberado.

Na dose de 10 kGy observou-se o menor valor do calor liberado pois em tal dose notou-se uma redução de aproximadamente 11,3% em tal calor quando comparado com o calor de mudança cristalina do PLA não irradiado, isto indica que podem estar ocorrendo alterações na estrutura molecular deste polímero.

Outra informação obtida por meio do ensaio de DSC é a temperatura de fusão da blenda polimérica de PBAT/PLA, que é apresentada na Tabela 16 sendo que, a última coluna, apresenta a temperatura de fusão da blenda e a primeira, a dose absorvida.

Tabela 16 – Temperatura de fusão da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Temperatura de fusão (°C)
Não irradiada	165,8
5	165,3
10	165,9
15	165,1
25	164,8
50	163,1
65	162,3
80	161,8

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que na dose de 80 kGy houve uma redução de aproximadamente 2,4% na temperatura de fusão em relação ao material não irradiado.

Também se pode verificar que há uma relação linear entre a dose de radiação e a temperatura de fusão da blenda de PBAT/PLA, como mostrado no Gráfico 16.

Gráfico 16 – Temperatura de fusão da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Por meio do Gráfico 16 pode-se chegar à conclusão que a taxa de redução da temperatura de fusão é aproximadamente de $0,053 \pm 0,004^\circ\text{C}$ para a faixa de doses estudada neste trabalho.

Também pode meio do ensaio de DSC, pode-se obter o calor de fusão da blenda polimérica de PBAT/PLA, grandeza que é apresentada na Tabela 17 sendo que a primeira coluna apresenta a dose absorvida e, a última, o calor em módulo, necessário para a fusão da blenda polimérica de PBAT/PLA.

Tabela 17 – Calor de fusão da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Calor de fusão ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
Não irradiado	36,80
5	35,20
10	35,72
15	35,74
25	34,38
50	32,72
65	33,55
80	32,35

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que houve uma redução de aproximadamente 12,1% no calor de fusão da blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada com 80 kGy em relação à blenda polimérica não irradiada.

Também se percebe que a redução do calor de fusão em relação à dose absorvida segue uma tendência como mostrada no Gráfico 17, sendo que o eixo vertical mostra o calor de fusão em módulo e o eixo horizontal a dose de radiação ionizante.

Gráfico 17 – Calor de fusão em função da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Ou seja, há uma tendência da redução do calor de fusão com o aumento da dose de radiação, isto provavelmente ocorre devido as alterações nas estruturas moleculares dos polímeros presentes na blenda de PBAT/PLA.

Por meio dos resultados de calor de fusão obtidos no ensaio de DSC e utilizando-se a Equação 4, é possível determinar o grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA irradiada com feixe de elétrons, tal grandeza é apresentada na Tabela 18, sendo que a última coluna apresenta o grau de cristalinidade e a primeira, a dose absorvida.

Tabela 18 – Grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de DSC da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Grau de cristalinidade (%)
0	58,7
5	56,1
10	57,0
15	57,0
25	54,8
50	52,2
65	53,5
80	51,6

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que há uma redução de 12,1% no grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA irradiada com uma dose de 80 kGy em relação à blenda não irradiada, também se pode perceber que há uma relação entre a redução da cristalinidade e a dose absorvida, como mostrado no Gráfico 18.

Gráfico 18 – Grau de cristalinidade obtida por meio de ensaio de DSC da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Conclui-se, portanto, que há alterações na estrutura molecular da blenda de PBAT/PLA em função da dose de radiação.

Além de ensaios mecânicos e térmicos, para a caracterização da blenda polimérica de PBAT/PLA também foi realizada a microanálise de difração de raios X cujos resultados são apresentados no próximo subtítulo deste trabalho.

7.5 Difração de raios X

Neste subtítulo são apresentados os resultados do ensaio de difração de raios X, sendo que, primeiramente, serão apresentadas as curvas de raio X, e posteriormente, o grau de cristalinidade, obtido por meio da integração das curvas.

Nas curvas de raios X, mostradas no Gráfico 19, é possível observar um pico largo em $2\theta=12,3^\circ$, o qual indica a estrutura predominantemente amorfa do PLA. As curvas de raios X também apresentam cinco outros picos de difração em aproximadamente $14,6^\circ$; $16,5^\circ$; $18,9^\circ$; $22,2^\circ$ e $28,9^\circ$, característicos da fase cristalina do PBAT, assim se pode concluir que a estrutura cristalina da blenda polimérica de PBAT/PLA é a pseudo-ortorrômbica¹⁹ (PALSIKOWSKI, 2015), com uma distância interplanar entre os planos atômicos dos cristais de 0,26 nm.

¹⁹ **Pseudo-ortorrômbica:** é um sistema monoclinico sendo que os ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$. $\beta \neq 90^\circ$, porém podem ocorrer coincidências, e as dimensões dos parâmetros da cela unitária a, b e c serão normalmente diferentes entre si, mas também podem ocorrer coincidências (ATENCIO; DE ALMEIDA AZZI, 2019).

Gráfico 19 – Curvas da difração de raios X da blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada

Fonte: autor da dissertação (2020).

No Gráfico 19, é mostrado no eixo horizontal o dobro do ângulo de incidência dos raios X; na amostra, o eixo vertical, como não representa um valor significativo para a identificação dos polímeros da blenda de PBAT/PLA este então foi suprimido, as curvas de raios X são mostradas de forma individualizada para cada dose no APÊNDICE I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Como visto na Equação 6, é possível por meio da integração da curva determinar o grau de cristalinidade da blenda polimérica. A integração da curva foi feita utilizando-se o software OriginPro 2019 v 9.6 (ORACLE, 2019); a Tabela 19 apresenta o resultado do grau de cristalinidade em função da dose, sendo que, a primeira coluna, apresenta a dose absorvida e, a segunda, o grau de cristalinidade.

Tabela 19 – Grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de DRX da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Dose absorvida (kGy)	Grau de cristalinidade (%)
Não irradiado	29,0
5	34,1
10	28,4
15	28,9
25	26,8
50	30,4
65	28,2
80	32,0

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que não há uma variação significativa no grau de cristalinidade da blenda polimérica de PBAT/PLA em função da dose absorvida, quando tal grandeza é analisada por meio do ensaio de DRX, pois a variação entre o menor grau de cristalinidade que ocorre a 25 kGy, com o maior grau de cristalinidade que ocorre a 5 kGy, é de aproximadamente 5 pontos percentuais.

Uma representação gráfica do grau de cristalinidade, obtida por difração de raios X, em função da dose é apresentada no Gráfico 20, sendo que, no eixo vertical é mostrado o grau de cristalinidade e no eixo horizontal a dose absorvida.

Gráfico 20 – Grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de DRX da blenda de PBAT/PLA em função da dose absorvida

Fonte: autor da dissertação (2020).

Deduz-se que não há uma relação evidente entre a dose absorvida e o grau de cristalinidade, assim pode-se concluir que a radiação ionizante, atua

preferencialmente na fase amorfa da blenda polimérica de PBAT/PLA ou seja preferencialmente no PLA.

Comparando as técnicas para a obtenção da cristalinidade existe uma diferença significativa na cristalinidade obtida na qual a cristalinidade sempre se mostra superior no ensaio via DSC. Isso pode ocorrer devido à DSC ser realizado em uma amostra. As diferenças de cristalinidade entre as técnicas também podem ser atribuídas à natureza desigual dos equipamentos que levam em consideração diferentes grandezas físicas e ao fato do cálculo de cristalinidade por DRX estar sujeito a mais erros do que por DSC, porque o DRX depende de dois parâmetros ou mais definidos pelo operador, como a determinação da linha de base e a determinação da área de difração cristalina. Enquanto a DSC só depende de um parâmetro, a determinação da linha de base para o pico energético (MAGALHÃES, 2017).

7.6 Resultados normalizados

Neste subtítulo apresentam-se os resultados expostos anteriormente neste capítulo de forma normalizada, facilitando assim, a comparação das propriedades da blenda polimérica de PBAT/PLA não irradiada com as propriedades da referida blenda irradiada nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy. O Gráfico 21 mostra os resultados anteriormente mencionados neste capítulo de forma gráfica e normalizada, como tais resultados foram normalizados, não há dimensões que representam as grandezas dos eixos.

Gráfico 21 – Resultados de caracterização da blenda de PBAT/PLA normalizados

Fonte: autor da dissertação (2020).

Cabe ressaltar um aumento de aproximadamente 44% de resistência ao impacto na dose de 65 kGy e de 17% em relação à estabilidade térmica, 4,2% em relação à dureza para a dose de 80 kGy; para a mesma dose observa-se um acréscimo de aproximadamente 13,1% no calor liberado.

Entretanto, para a dose de 80 kGy ocorreu uma redução a 21% em relação à tensão à ruptura, a 25% em relação ao módulo de elasticidade, de 2,4% na temperatura de fusão, de 12,1% no calor de fusão da blenda polimérica de PBAT/PLA e de 12,1% no grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA quando tal grandeza é determinada por DSC.

8 CONCLUSÕES

A blenda polimérica de PBAT/PLA ao ser irradiada por feixe de elétrons nas doses de radiação de 5, 10, 15, 25, 50, 65, 80 KGy e não irradiada foi caracterizada por meio dos ensaios mecânicos, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, suscetibilidade microbiana e difração de raios X.

Sendo que na dose absorvida de 65 kGy há um aumento de 43% em relação à resistência ao impacto e também um aumento de 17,5% em relação à estabilidade térmica. da blenda polimérica PBAT/PLA, portanto, tal tratamento por radiação pode ser aplicado na referida blenda visando aplicações comerciais, no desenvolvimento de produtos, mantendo-se a degradabilidade de tais produtos confeccionados com tal blenda polimérica.

Em relação à suscetibilidade microbiana, não se verificaram alterações significativas em relação à dose absorvida, o mesmo pôde-se observar em relação à dureza, ao grau de cristalinidade obtido por meio do ensaio de difração de raios X e a temperatura de transição vítrea. Entretanto, quando se avaliou a tensão na ruptura notou-se uma redução de aproximadamente 79%, uma redução de 80% no módulo de elasticidade, também redução de 2,4% na temperatura de fusão e de 12,1% no calor de fusão da blenda polimérica de PBAT/PLA. Destacando-se a dose de 65 kGy, pôde-se observar uma redução no calor de fusão de $36,80 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$ para $33,55 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$, ou seja uma redução de $3,25 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$, admitindo-se que o custo da energia seja de US\$ 0,17 MJ^{-1} (BOVESPA, 2020 e ENEL, 2020), pode-se verificar uma economia de US\$ 0,55 para cada tonelada da blenda de PBAT/PLA, para processos que utilizam a fusão deste material.

Também se verificou uma redução de 12,1% no grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA quando tal grandeza foi determinada por meio do ensaio de DSC, quando se aplicou uma dose de radiação de 80 kGy na blenda polimérica de PBAT/PLA. Porém, pôde-se verificar que para a dose de 10 kGy houve um aumento de 35% no alongamento em relação ao material não irradiado.

Outro ponto que se notou foi que houve um aumento de aproximadamente 43% na resistência ao impacto Izod quando aplicada à referida blenda polimérica uma dose de radiação de 65 kGy. Cabe ressaltar que houve um aumento da estabilidade térmica da temperatura de 245,1°C para a temperatura de 287,9°C, ou seja, uma elevação da ordem de aproximadamente 17,5% para o material irradiado com feixe de elétrons numa dose de 65 kGy. Portanto, para produtos confeccionados com a blenda polimérica biodegradável de nome PBAT/PLA, que necessitam serem resistentes à solicitação transversal, impacto, e com ciclo de vida médio, de 1 a 5 anos, como por exemplo, em embalagens injetadas, filmes para a produção de tubetes, sacolas plásticas, embalagens para cosméticos, embalagens alimentícias, entre outros, recomenda-se utilizar a blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada com 65 kGy, pois tal dose, foi a que provocou um aumento de 43% em relação à resistência ao impacto e também um aumento de 17,5% em relação à estabilidade térmica.

9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Verificar se a radiação ionizante afeta os tipos de organismos no processo de biodegradação da blenda polimérica de PBAT/PLA.

Avaliar microscopicamente a influência da radiação ionizante no módulo de elasticidade dos polímeros PBAT e PLA, presentes na blenda de PBAT/PLA por meio de microscopia de força atômica.

Verificar por meio INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial, a possibilidade de registro de patente de processo.

Avaliar possíveis parcerias com empresas que tenham interesse em comercializar e produzir materiais com a blenda polimérica de PBAT/PLA irradiada à uma dose de 65 kGy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFINKO POLÍMEROS. **Relatório de Ensaio AFK0571/19**. São Carlos: AFINKO POLÍMEROS, 2019.

AFONSO, J. C. **Radioisótopos na medicina**. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=40&campo=5854>. Acesso em: 21 jun. 2020.

AGROSHOP. **Fertimax Estrume CavaloAgroshop**, 2020. Disponível em: <<https://www.agroshop.pt/produto/fertimax-estrume-cavalo/>>. Acesso em: 21 mar. 2020

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri. Editora Manole Ltda, 2007.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-15-Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-10E1: Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-14: Standard test method for tensile properties of plastics**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D883 Terminology relating to plastics**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240 Standard test method for rubber property—Durometer hardness**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5357-03 Standard test method for determination of relative crystallinity of zeolite sodium a by x-ray diffraction**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1131-08 Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G160 Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial**. [s.l.] ASTM International West Conshohocken, 2012.

ANÁLISE TÉRMICA. **Como interpretar curvas de TGA e DSC análise térmica**, 2017. Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>>. Acesso em: 5 jun. 2020

ARTISAN. **TA instruments SDT-Q600 - in stock, we Buy sell repair, price quote**. Disponível em: <<https://www.artisanng.com/Scientific/74393-1/TA-Instruments-SDT-Q600-Simultaneous-TGA-DSC>>. Acesso em: 22 jun. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2013 - ABIPLAST - Associação brasileira da indústria do plástico**, 2014. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2018/>>. Acesso em: 24 fev. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2018 - ABIPLAST - Associação brasileira da indústria do plástico**, 2019. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2018/>>. Acesso em: 24 fev. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2019 - ABIPLAST - Associação brasileira da indústria do plástico**, 2020. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2019/>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, A. **ABNT 7182: Solo-ensaio de compactação**. [s.l: s.n.]. 2016.

ATENCIO, D.; DE ALMEIDA AZZI, A. Sistemas cristalinos: nomenclatura e convenções. **Terrae Didatica**, v. 13, n. 3, p. 279–285, 2019.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L.H.; CANEDO, E.L.; BARBOSA, J.D.V.; SILVA, M.W.S. Avaliação da biodegradação em compósitos com fibras naturais através de perda de massa e produção de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115–1129, 2016.

AZEVEDO, J. L. A economia circular aplicada no brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa. XI Congresso nacional de excelência em gestão. Anais. 2015

BALDI, L. D.; ATVARS, T. D. Avaliação da polaridade superficial de náilons por espectroscopia de fluorescência. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 33–38, 2005.

BANNACH, G.; PERPÉTUOI, G.L.; CAVALHEIROII, E.T.G.; CAVALHEIRO, C.C.S.; ROCHA, R.R. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011.

BARBOSA, C. H. de C. **Estudo para a produção de filamento para redes pesca utilizando polímero biodegradável**. Trabalho de conclusão de curso—São Bernardo do Campo: Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental, 2016.

BARROS, R. M.; BRANCIFORTI, M. C. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 2018.

BASF. **Ficha de informação de segurança de produto químico - Ecovio®T2308**. São Paulo: 2019.

BASF. **Ecovio® T 2308**. Ludwigshafen; 2019.

BASTOS, V. D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, V. 14, N. 28, P. 201-234, 2007.

BATHISTA, A. L. B.; DA SILVA, S. E. O. **Conhecendo materiais poliméricos**. Cuiabá, Universidade Federal do Mato Grosso. 2003.

BÔAS, B. V. **População brasileira sobe para 207,6 milhões de pessoas, aponta IBGE / Brasil / Valor Econômico**. Disponível em: <<https://valor.globo.com/brasil/noticia/2017/08/30/populacao-brasileira-sobe-para-2076-milhoes-de-pessoas-aponta-ibge.ghtml>>. Acesso em: 10 maio. 2020.

BOVESPA. **Dólar comercial: cotação de hoje, gráficos e tabelas - uol economia**. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/>>. Acesso em: 24 jun. 2020.

BREVIOLIERO, E.; POSSEBON, J.; SPINELLI, R. **Higiene ocupacional: agentes biológicos, químicos e físicos**. [s.l.] Editora Senac São Paulo, 2020.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2013.

CALIXTO, B. **Estudo estima quanto plástico já foi produzido no mundo: 8,3 bilhões de toneladas**. ÉPOCA | Blog do Planeta. Disponível em: <<https://epoca.globo.com/ciencia-e-meio-ambiente/blog-do-planeta/noticia/2017/07/estudo-estima-quanto-plastico-ja-foi-produzido-no-mundo-83-bilhoes-de-toneladas.html>>. Acesso em: 10 maio. 2020.

CALLISTER, W. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. [s.l.] Grupo Gen-LTC, 2000.

CALVO, W. A. P. **Irradiadores gama**. São Paulo: IPEN/USP, 2019a.

CALVO, W. A. P. **Aceleradores industriais de elétrons e de partículas**. São Paulo: IPEN/USP, 2019b.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo, Edtiora Artiber. p. 110–115, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Edtiora Artiber. v. 430, 2004.

CARDOSO, E. de M. **Aplicações da energia nuclear**. 2008.

CARDOSO, E. de M. **Energia nuclear. Apostila educativa**. Rio de Janeiro, 2012.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. **Teste de dureza Rockwell: medição, controle e ensaios**. CIMM. Disponível em: <https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6556-teste-de-dureza-rockwell>. Acesso em: 21 jun. 2020.

CHAGAS, L. H.; DE FARIAS, S.B.P.; LEITÃO, A.A.; DINIZ, R.; CHIARO, S.S. X.; SPEZIALI, N.L.; DE ABREU, H.A.; MUSSEL, W.N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112–1117, 2012.

CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. **Irradiation effects on polymers**. 1991.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **História da energia nuclear**, 2019.

COSTA, W. da; WIEBECK, H.; MARTINELLI, J. R.; SILVA, L. G. A.. Improved Adhesion of Butyl Mastic Using Electron Beam Irradiation. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 26, n. 10–11, p. 1699–1704, 2012.

COSTA, M. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 9, n. 2, p. 112–117, 2014.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, vol. 13, n. 1, 2003.

CURTI, P. S.; DE SOUZA, R. L. Caracterização morfológica de fibras de Ecovio®/PNIPAAm obtidas por meio da técnica de eletrospiação. 22^º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

DE CARVALHO, J. P.; PACHECO, C. F. R.; REIS, A. D. Applications of Nuclear Techniques, Computer Simulation and Microscopy to Surface Analysis of Materials. **Microscopy and Microanalysis**, v. 19, n. S4, p. 133–134, 2013.

DEMARQUETE, N. R. Estrutura e propriedade de polímeros. **Notas de aula. CEFET-RS**, 2001.

DENARDIN, V. F.; VINTER, G. **Algumas considerações acerca dos benefícios econômicos, sociais e ambientais advindos da obtenção da certificação ISO 14000** PELAS EMPRESAS. p. 9, 2019.

DIAS, D. L. **O que é radiação?** Brasil Escola. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-radiacao.htm>>. Acesso em: 23 maio. 2020.

DROBNY, J. G. **Radiation technology for polymers**. [s.l.] CRC press, 2010.

DUARTE, M. **Blog do tecnólogo: personalidades da radiação - Parte II**. Disponível em: <<http://blogtecrad.blogspot.com/2011/07/personalidades-da-radiacao-parte-ii.html>>. Acesso em: 23 maio. 2020.

ENEL. **Tarifa de Energia Elétrica**. Enel. Disponível em: <<https://www.eneldistribuicaoosp.com.br/para-sua-casa/tarifa-de-energia-eletrica>>. Acesso em: 24 jun. 2020.

ENSINGER. **Plásticos com boas propriedades mecânicas**. Disponível em: <<https://www.ensingerplastics.com/pt-br/semi-acabados/selecao-de-material-plastico/propriedades-mecanicas>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Global bioplastics production capacities continue to grow despite low oil price**. European Bioplastics e.V., 2016. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market-data-update-2016/>>. Acesso em: 15 mar. 2020

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics**. European Bioplastics e.V., 2019. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>. Acesso em: 15 maio. 2020

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Biobased**. European Bioplastics e.V., 2020a. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biobased/>>. Acesso em: 15 mar. 2020

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Fact and figures**. European Bioplastics e.V., 2020b. Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2020

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. [s.l.] SciELO - Editora Mackenzie, 2013.

FERREIRA, A. B. DE H. Minidicionário Aurélio. **Nova Fronteira**, 1989.

FINOCCHIO, H. **Densidade da água em diversas temperaturas**. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/almanaque/421-densidade-da-agua-emdiversas-temperaturas.htm>>. Acesso em: 11 jun. 2020.

FIOCRUZ. **Mutagenicidade**. Disponível em: <<http://www.epsjv.fiocruz.br/mutagenicidade>>. Acesso em: 21 jun. 2020a.

FIOCRUZ. **Radiação**. Disponível em: <http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab_virtual/radiacao.html>. Acesso em: 21 jun. 2020b.

FONSECA, B. T. da. **Funções orgânicas - Química**. InfoEscola. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/funcoes-organicas/>>. Acesso em: 9 maio. 2020.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GUEVANE, E. **População mundial atingiu 7,6 bilhões de habitantes**. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2017/06/1589091-populacao-mundial-atingiu-76-bilhoes-de-habitantes>>. Acesso em: 10 maio. 2020.

GUITIÁN, R. Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização. **Plástico Moderno**, São Paulo, n. 247, p. 28–32, 1994.

HAGE JR, E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 6–9, 1998.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de engenharia-tecnologia e aplicações**. São Paulo, SP: Ed. Artliber Ltda, 2005.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. [s.l.] [s.l], 1999.

IBGE. **Produto Interno Bruto - PIB**. IBGE. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php>>. Acesso em: 10 maio. 2020.

I Ax – TECHNOLOGIES. **General Dynamitron Manual of Electron beam Accelerator. “Radiation Dynamics**. “INC – RDI”. 1996. Disponível em: <www.iaxtech.com> Acessado em:03/01/2013.

INDEXMUNDI. **População por país - Mapa comparativo entre países - Mundo**. Disponível em: <<https://www.indexmundi.com/map/?v=21&r=xx&l=pt>>. Acesso em: 10 maio. 2020.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs**. Campinas: Unicamp, 2005.

KOBAYASHI, M. **Relatório de Ensaio AFK0918/19**. São Carlos: AFINKO POLÍMEROS, 2019a.

KOBAYASHI, M. **Relatório de Ensaio AFK1339/19**. São Carlos: AFINKO POLÍMEROS, 2019b.

KODAMA, Y. Degradability: enzymatic and in simulated compost soil of PLA: PCL Blend and on Their Composite with Coconut Fiber. **Biodegradation of Hazardous and Special Products**, p. 105, 2013.

KOIFMAN, S.; HATAGIMA, A. **Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental**. Disponível em: <https://portal.fiocruz.br/sites/portal.fiocruz.br/files/documentos/cap_04_veneno_ou_emedio.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2020.

LEE, S. **Encyclopedia of chemical processing**. [s.l.] Taylor & Francis US, 2006. v. 3

LEITE, P. H. **Nos próximos 30 anos, o índice de produção de resíduos plásticos será maior do que nunca**. Ecotelhado, 2017. Disponível em: <<https://ecotelhado.com/nos-proximos-30-anos-o-indice-de-producao-de-residuos-plasticos-sera-maior-do-que-nunca/>>. Acesso em: 10 maio. 2020

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. [s.l.] Editora E-papers, 2001.

LÜTKE-EVERSLOH, T.; BERGANDER, K.; LUFTMANN, H.; STEINBÜCHEL, A. Identification of a new class of biopolymer: bacterial synthesis of a sulfur-containing polymer with thioester linkages. *Microbiology*, v. 147, n. 1, p. 11–19, 2001.

MACIEL, C. C. *Moldagem e comparação de propriedades de compósitos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) reforçados com tecidos de fibras vegetais*. 2019.

MAGALHÃES, B. *Comparação entre as técnicas difração de Raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD*. 2017.

MALVERN PANALYTICAL LTDA. *Calorimetria de varredura diferencial (DSC) para estudo da estabilidade da proteína | Malvern Panalytical*. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/microcalorimetry/differential-scanning-calorimetry>>. Acesso em: 6 jun. 2020.

MANAS, D.; OVSIK, M.; MIZERA, A.; MANAS, M.; HYLOVA, L.; BEDNARIK, M.; STANEK, M. The effect of irradiation on mechanical and thermal properties of selected types of polymers. *Polymers*, v. 10, n. 2, p. 158, 2018.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros*. [s.l.] Editora Blucher, 2013.

MANZANO, A. B. *Distribuição, taxa de entrada, composição química e identificação de fontes de grânulos plásticos na enseada de Santos*, SP, Brasil. São Paulo, 2009.

MATERIAIS JR. *Ensaio Mecânico - Dureza*. Materiais Júnior. 2019. Disponível em: <<https://materiaisjr.com.br/ensaio-mecanico-dureza/>>. Acesso em: 4 jun. 2020

MONTEIRO, W. A.; BUSO, S. Caracterização de Materiais por Métodos Físicos: Técnicas Experimentais e Aplicações Práticas. *Apostila dada na disciplina*, 2009.

MORASSI, O. J. Polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros. *Conselho Regional de Química IV Região (SP)*, 2013.

MUNHOZ, P. M.; SILVA, L. G. A.; HARADA, J.; NASCIMENTO, F. C.; CALVO, W.A.P. Poly(butylene adipate co-terephthalate)/poly (lactic acid) (PBAT/PLA) blend characterization processed by electron beam. In: International Nuclear Atlantic Conference - 2019. Santos: 2019.

NASCIMENTO, F. C. *Tratamento de efluentes da produção de tintas industriais, automotivas e de repintura por irradiação com feixe de elétrons*. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 2013.

ORACLE. *Origin Pro v 9.6*. São Paulo: Oracle, 2019.

PALSIKOWSKI, P. A. **Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de PLA/PBAT e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos**. 2015.

PANIAGO, R. **Qual o valor do esterco de confinamento de bovinos?** BeefPoint. Disponível em: <<https://www.beefpoint.com.br/qual-o-valor-do-esterco-de-confinamento-de-bovinos-28974/>>. Acesso em: 21 mar. 2020.

PATEL, A. K. BAJPAI R.; KELLER, J. M.; KUMARI, B; VATSAL, V.; SAHA, A. Structural, morphological and micromechanical studies on fly ash reinforced PMMA composites. **Microsystem technologies**, v. 17, n. 12, p. 1755–1762, 2011.

PAZMINO, A. V. Uma reflexão sobre design social, eco design e design sustentável. **Simpósio Brasileiro de Design Sustentável**, v. 1, p. 1–4, 2007.

PINHO, S. T. **Viscoelasticidade**. Disponível em: <<https://web.fe.up.pt/~stpinho/teaching/feup/y0506/viscoel-handouts.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2020.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da UNIFEBE**, v. 1, n. 09, 2011.

PLATT, D. K. **Biodegradable polymers: market report**. [s.l.] iSmithers Rapra Publishing, 2006.

POVEDA, P. N. S. **Estudo do efeito da radiação por feixe de elétrons nas propriedades de filmes de copoliéster alifático aromático**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 2008.

READING, M.; HOURSTON, D. J. Modulated temperature differential scanning calorimetry: theoretical and practical applications in polymer characterisation. [s.l.] **Springer Science & Business Media**, 2006. v. 6

REANULT. **Ficha técnica de veículos**. São José dos Pinhais: [s.n.].

RELA, P. R.; CALVO, W. A. P.; SPRINGER, F. E.; OMI, N. M.; DA COSTA, F. E.; VIEIRA, J. M.; SILVA, L. G. A. Desenvolvimento e implantação de um irradiador multipropósito de cobalto-60 tipo compacto. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, 2014.

RIBEIRO, A. **NAFTA - Bloco econômico - Geografia**. InfoEscola. 2019. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/geografia/nafta/>>. Acesso em: 15 maio. 2020.

RIBEIRO, B.; DAZZI, D.; COUTINHO, M.; LOUREIRO, M.; CARVALHO, R.. **Materiais dúcteis e frágeis**. 2014. Disponível em: <<https://prezi.com/m3fgddmz078h/materiais-ducteis-e-frageis/>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

RODRIGUES JR, A. De A. **Irradiadores industriais e sua radioproteção**. [s.l.] Author Edition Maringá Brazil, 2014.

SANT'ANNA, J. A.; WIEBECK, H. **Plástico substituindo o metal na produção de peças plásticas**. Molde Injeção Plásticos, 2017. Disponível em: <<http://moldesinjecao plasticos.com.br/plastico-substituindo-o-metal-na-producao-de-pecas/>>. Acesso em: 9 maio. 2020

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer degradation and stability**, v. 94, n. 1, p. 74–82, 2009.

SILVEIRA, D. **Crise econômica provoca queda de 13% nos investimentos na indústria em 2015, diz IBGE**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/crise-economica-provoca-queda-de-13-nos-investimentos-na-industria-em-2015-diz-ibge.ghtml>>. Acesso em: 10 maio. 2020.

SOMESSARI, E. S. R.; DUARTE, H. **Condições de irradiação**. São Paulo: IPEN/CTR, 2019.

SOUZA, C. D. M.; CHINELLATO, A.; MOURA, E. A. **Avaliação dos efeitos da radiação por feixes de elétrons nas propriedades mecânicas do polipropileno**. In: International Nuclear Atlantic Conference - 2009. Rio de Janeiro: 2009.

STURM, B. **Âmbar: uma introdução à química orgânica**. Disponível em: <<https://valor.globo.com/brasil/noticia/2017/08/30/populacao-brasileira-sobe-para-2076-milhoes-de-pessoas-aponta-ibge.ghtml>>. Acesso em: 21 jun. 2020.

TODO, A. S. **Grandezas radiológicas e unidades**. São Paulo: IPEN/USP, 2019.

TORO, E. R. **Commodities - O que são?** Disponível em: <<https://www.tororadar.com.br/blog/commodities-o-que-e-significado>>. Acesso em: 25 maio. 2020.

TURNER, J. O. **Plastics in nuclear engineering**. 1961.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA. **Tabela conversão mesh**. Disponível em: <http://www.transportedegraneis.ufba.br/arquivos/tabela_mesh.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2020.

VOLKSWAGEM. **Ficha técnica de veículos**. São Bernardo do Campo: [s.n.].

WENG, Y.-X.; JIN, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y.-Z. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918–926, 2013.

WORSFOLD, P. POOLE, C. F.; Townshend, A. Miró, M. **Encyclopedia of analytical science**. [s.l.] Elsevier, 2019.

XAVIER, A. M.; LIMA, A. G. DE; VIGNA, C. R. M.; VERBI, F. M.; BORTOLETO, G. G.; GORAIEB, K.; COLLINS, C. H.; BUENO, M. I. M. S. Marcos da história da radioatividade e tendências atuais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 83–91, 2007.

ZAHN, G. **Aplicações nucleares**. São Paulo: IPEN/USP, 2019.

ZHANG, D.; FAKHARI, M.; CANKAYA, H.; CALENDRON, A.-L.; MATLIS, N. H.; KÄRTNER, F. X. Cascaded Multicycle Terahertz-Driven Ultrafast Electron Acceleration and Manipulation. **Physical Review X**, v. 10, n. 1, p. 011067, 2020.

APÊNDICE A – MASSAS DO ENSAIO DE UMIDADE DO SOLO

A Tabela 20, apresenta os resultados para análise de umidade do solo, sendo que na primeira coluna encontra-se a massa do becker utilizado no ensaio, na última, o resultado do teor de umidade, na segunda, a massa da amostra úmida somada a massa do becker, na terceira, a massa do becker mais a massa da amostra seca, na quarta e quinta colunas são apresentadas, respectivamente, a massa da amostra seca e a massa da amostra úmida e, na penúltima, apresenta-se a massa de água evaporada.

Observa-se que o desvio padrão representa aproximadamente 4,8% do valor percentual do teor de umidade. Para a determinação do teor umidade utilizou-se a Equação 3 .Assim pode-se determinar com precisão o teor de umidade

Tabela 20 – Massas utilizadas para determinação da amostra de solo simulado

Massa do Becker (g)	Massa becker+amostra úmida (g)	Massa becker+amostra seca (g)	Massa amostra úmida (g)	Massa amostra seca (g)	Massa de água (g)	Umidade (%)
150,9853	185,1726	34,1873	179,4854	28,5001	5,6872	16,6
158,4306	185,8767	27,4461	181,3554	22,9248	4,5213	16,5
178,6327	196,6860	18,0533	193,7485	15,1158	2,9375	16,3
161,6978	183,8908	22,1930	180,0847	18,3869	3,8061	17,2

Teor médio de umidade 16.6%±0,4

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se então concluir que o teor de umidade da amostra é de 16,6%.

**APÊNDICE B – CÁLCULO DA MASSA DE ÁGUA A ACRESCENTAR NO
SOLO SIMULADO**

A umidade relativa do solo simulado foi de 16,6%, entretanto a AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012) normaliza a umidade entre 20 e 30%, assim, observa-se que há a necessidade de acrescentar água ao solo simulado, tomando-se como base de cálculo 100 g de solo simulado, pode-se calcular que este terá 16,6 g de água e 83,3 g de solo simulado seco, utilizando-se a Equação 3, para a determinação do teor de umidade, que neste cálculo será de 24,9% se tem:

$$\text{Teor de umidade} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

$$24,9 = \frac{16,6 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}}{100 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}} \times 100$$

$$0,249 = \frac{16,6 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}}{100 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}}$$

$$0,249 \times (100 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}) = 16,6 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}$$

$$24,9 + 0,249 \times m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}} = 16,6 + m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}$$

$$24,9 - 16,6 = m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}} - 0,249 \times m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}$$

$$8,3 = 0,751 \times m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}$$

$$\frac{8,3}{0,751} = m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O à acrescentar}} = 11,05 \text{ g}$$

Considerando a densidade da água igual à $d = 0,9982 \text{ g/mL}$ (20°C) (FINOCCHIO, 2020), pode-se concluir que se deve adicionar a cada 100 g de solo um volume de 11,1 mL de água.

**APÊNDICE C – MASSAS E VOLUMES PARA CÁLCULO DA DENSIDADE
APARENTE**

As massas e os volumes utilizados na Equação 3, para a determinação da densidade aparente do solo são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Massa e volume para cálculo de densidade aparente de solo simulado

Massa (g)	Volume (mL)	Densidade aparente (g/mL)
35,8826	40,0	0,897
30,5880	32,5	0,941
35,7752	36,5	0,980
34,2121	35,0	0,977

Fonte: autor da dissertação (2020).

Assim pode-se chegar à conclusão que o solo simulado possui uma densidade aparente média de $0,949 \pm 0,039$ g/mL

APÊNDICE D – RESULTADOS DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Os resultados da resistência ao impacto para cada corpo de prova encontram-se apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados de resistência ao impacto para cada corpo de prova da blenda de PBAT/PLA

Dose absorvida (kGy)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Resistência ao impacto (J/m)
0	10,94	13,44	15,00	13,75	13,28 ± 1,70
5	10,56	9,63	10,56	13,04	10,95 ± 1,46
10	10,63	11,25	10,94	10,94	10,94 ± 0,25
15	9,91	12,11	11,49	11,18	11,17 ± 0,93
25	13,31	12,35	11,76	11,15	12,14 ± 0,92
50	16,15	11,15	16,45	9,32	13,27 ± 3,58
65	20,43	20,18	17,18	18,71	19,13 ± 1,50
80	19,21	17,18	11,46	Quebrou	15,95 ± 4,02

Fonte: autor da dissertação (2020).

Verifica-se que o maior desvio padrão encontra-se nos resultados do ensaio dos corpos de prova da blenda de PBAT/PLA irradiados nas doses de 65 e 80 kGy.

APÊNDICE E – RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados da resistência ao impacto para cada corpo de prova-encontram-se apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados de resistência ao impacto para cada corpo de prova da blenda de PBAT/PLA

Dose absorvida (kGy)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Resultado	Ensaio
0	2,3	1,8	2,7	2,8	1,8	2,3 ± 0,5	Alongamento (%)
5	2,3	2,3	2,7	2,7	2,5	2,5 ± 0,2	
10	2,7	2,3	2,8	3,8	4	3,1 ± 0,7	
15	2,0	2,3	1,5	2,2	2,7	2,1 ± 0,4	
25	2,5	2,7	1,5	1,7	1,5	2,0 ± 0,6	
50	2,2	3,1	2,0	2,7	3	2,7 ± 0,6	
65	2,7	2,1	2,3	2,1	3,9	2,6 ± 0,8	
80	2,3	2,1	2,4	2,4	2,1	2,3 ± 0,2	
0	4,8	5,3	6,5	5,4	-	5,6 ± 0,7	Tensão na ruptura (MPa)
5	4,8	5,2	5,4	5,5	4,6	5,1 ± 0,4	
10	4,4	3,6	4,9	4,5	-	4,4 ± 0,5	
15	2,7	4,7	2,4	3,7	5,1	3,7 ± 1,2	
25	4,1	4,6	2,4	2,8	2,4	3,3 ± 1,0	
50	3,6	5,1	2,6	4,8	-	4,0 ± 1,1	
65	3,2	2,1	2,2	2,0	3,0	2,5 ± 0,6	
80	1,1	1,4	1,2	1,2	1,3	1,2 ± 0,1	
0	207,7	289,0	244,2	202,8	150,3	218,8 ± 51,6	Módulo de elasticidade (MPa)
5	206,0	221,0	201,5	205,6	182,4	203,3 ± 13,8	
10	154,4	155,8	173,5	116,7	203,5	162,8 ± 31,4	
15	136,5	200,0	162,7	171,9	191,0	172,4 ± 25,0	
25	162,0	172,3	162,7	167,1	162,7	165,3 ± 4,4	
50	165,0	162,1	131,0	179,0	-	159,3 ± 20,2	
65	117,0	100,9	90,7	95,8	76,6	96,2 ± 14,7	
80	48,9	65,6	49,2	51,2	60,8	55,1 ± 7,6	

Verifica-se, por meio do Gráfico 22 que o comportamento da blenda polimérica é frágil.

Gráfico 22 – Tensão versus alongamento da blenda de PBAT/PLA

Fonte: autor da dissertação (2020).

Observa-se que não houve alteração no comportamento da blenda polimérica, em função da dose, pois para todas as doses a blenda apresentou um comportamento de material frágil.

APÊNDICE F – RESULTADOS DO ENSAIO DE DUREZA

A Tabela 24, apresenta os resultados individualizados para a dureza, sendo que a primeira coluna apresenta as doses aplicadas, da segunda até a quinta coluna encontram-se os resultados da dureza para cada corpo de prova e a coluna final apresenta a média e o desvio padrão da dureza.

Tabela 24 – Resultados de dureza para cada corpo de prova da blenda de PBAT/PLA

Dose absorvida (kGy)	Dureza (Shore D)				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Resultado
0	43,5	46,0	49,5	43,5	45,6 ± 2,5
5	46,0	44,0	47,5	43,5	45,3 ± 1,6
10	43,5	44,0	39,5	42,0	42,3 ± 2,0
15	43,0	36,0	35,0	43,5	39,4 ± 4,5
25	42,5	43,5	50,0	45,0	45,3 ± 2,9
50	41,5	43,5	48,0	46,5	44,9 ± 2,5
65	47,0	48,0	44,0	46,0	46,3 ± 1,7
80	48,0	47,5	47,5	47,0	47,5 ± 1,4

Fonte: autor da dissertação (2020).

Pode-se concluir que não houve uma variação significativa da dureza em função da dose de radiação.

APÊNDICE G – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 47 mostra as curvas dos resultados da termogravimetria para o material não irradiado e irradiado nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy, sendo que, no eixo horizontal, encontra-se a temperatura e, no vertical, a porcentagem de massa residual.

Figura 47 – Termogravimetrias para blenda de PBAT/PLA irradiada

Fonte: autor da dissertação (2020).

Figura 47 – Termogravimetrias para blenda de PBAT/PLA irradiada (continuação)

Fonte: autor da dissertação (2020).

Também na Figura 47 são mostrados os eventos e as temperaturas: iniciais, de inflexões e finais dos respectivos eventos. Para a identificação de tais temperaturas e eventos, derivou-se, por meio do software OriginPro 2019 v 9.6 (ORACLE, 2019), a curva resultante desta derivada é mostrada na Figura 48 sendo que, no eixo vertical, encontra-se a derivada da percentagem de massa residual em função da temperatura e, no horizontal, a temperatura.

Figura 48 – Derivadas das termogravimetrias para blenda de PBAT/PLA irradiada

Fonte: autor da dissertação (2020).

Figura 48 – Derivadas das termogravimetrias para blenda de PBAT/PLA irradiada (continuação)

Fonte: autor da dissertação (2020).

As mudanças na inflexão da curva na Figura 48, indicam início, ou fim, ou inflexão de um evento no ensaio de termografia, ou seja, indicam o início e o fim do processo de degradação de um dos polímeros constituintes da blenda polimérica de PBAT/PLA.

**APÊNDICE H – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC**

A Figura 49 mostra as curvas dos resultados do ensaio de calorimetria exploratória diferencial – DSC para o material não irradiado e irradiado nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy, sendo que, no eixo horizontal, encontra-se a temperatura e, no vertical, o fluxo de calor em mW.

Figura 49 – Resultados da análise de DSC da blenda de PBAT/PLA

Fonte: autor da dissertação (2020).

Figura 49 – Resultados da análise de DSC da blenda de PBAT/PLA (continuação)

Dose absorvida de 15 kGy

Dose absorvida de 25 kGy

Dose absorvida de 50 kGy

Fonte: autor da dissertação (2020).

Figura 49 – Resultados da análise de DSC da blenda de PBAT/PLA (continuação)

Dose absorvida de 65 kGy

Dose absorvida de 80 kGy

Fonte: autor da dissertação (2020).

As mudanças de direção em forma de “s” nas curvas indicam a temperatura de transição vítrea, acima desta temperatura a blenda polimérica pode ser processada. Os picos crescentes indicam um evento exotérmico, neste caso, o calor e temperatura de mudança cristalina do PLA e os picos decrescentes indicam um evento endotérmico, ou seja, o calor e a temperatura de fusão da blenda de PBAT/PLA, o valor numérico da área de tais picos representam a energia necessária para a transformação cristalina dos polímeros constituintes da blenda de PBAT/PLA (PALSIKOWSKI, 2015).

APÊNDICE I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 50 mostra as curvas de raios X para o material não irradiado e irradiado nas doses de 5, 10, 15, 25, 50, 65 e 80 kGy, sendo que, no eixo horizontal, encontra-se o dobro do ângulo de incidência dos raios X, em graus, e, no vertical, a intensidade detectada, sendo que tal grandeza não é relevante para o ensaio, portanto, não é representada sua unidade em tal eixo.

Figura 50 – Curvas da difração de raios X para blenda de PBAT/PLA irradiada

Fonte: autor da dissertação (2020).

Figura 50 – Curvas da difração de raios X para blenda de PBAT/PLA irradiada (continuação)

Fonte: autor da dissertação (2020).

Também por meio da integração das curvas de raios X apresentadas na Figura 50 e a utilização da Equação 6 é possível determinar o grau de cristalinidade da blenda polimérica de PBAT/PLA, propriedade que indica o quanto as moléculas dos polímeros constituintes da blenda estão ou não orientados, os resultados das áreas da fase cristalina (área dos picos) e das fases amorfas (área que não apresentam picos) são apresentados na Tabela 25, sendo que se optou em não evidenciar a unidade de tais áreas, pois, o grau de cristalinidade que será calculado por meio desta é apresentado em percentagem. Sendo que na primeira coluna da Tabela 25 destaca-se a dose absorvida, na última, a distância interplanar entre os planos atômicos, a penúltima coluna apresenta o grau de cristalinidade, a segunda coluna a área da integração total das curvas das curvas de raios X apresentadas na Figura 50, da terceira a oitava colunas são apresentados para cada pico, a área deste, o grau de cristalinidade que este pico representa e a distância interplanar entre os planos atômicos dos cristais que geram tais picos nas curvas.

Tabela 25 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose

Área dos picos e grau de cristalinidade da blend de TBA/PLA em função da dose									
Dose (kGy)	Área total							Cristalinidade total (%)	Distância interplanar média (nm)
Não irradiado	37506,42	Pico(°)						29,0	0,26
		16,5	18,9	14,6	22,2	12,3	28,9		
		Área gráfica do pico							
		5559,0	1948,0	1070,2	964,08	706,4	642,06		
		Cristalinidade (%)							
		14,8	5,2	2,9	2,6	1,9	1,7		
		Distância interplanar (nm)							
		0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2		
5	54287,76	Pico(°)						34,1	0,26
		16,5	18,9	12,3	14,6	22,2	28,9		
		Área gráfica do pico							
		9722,2	4054,6	1725,7	1212,9	1105,3	706,44		
		Cristalinidade (%)							
		17,9	7,5	3,2	2,2	2,0	1,3		
		Distância interplanar (nm)							
		0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2		

Fonte: autor da dissertação (2020).

Tabela 19 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose (continuação)

Tabela 15 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blend de PBA/PI-BA em função da dose (continuação)									
Dose (kGy)	Área total							Cristalinidade total (%)	Distância interplanar média (nm)
10	26996,79	Pico(°)						28,4	0,26
		16,5	18,9	12,3	22,2	14,6	28,9		
		Área gráfica do pico							
		3928,8	1679,1	614,9	554,07	552,63	347,76		
		Cristalinidade (%)							
		14,6	6,2	2,3	2,1	2,0	1,3		
		Distância interplanar (nm)							
		0,3	0,2	0,4	0,2	0,3	0,2		
15	50117,04	Pico(°)						28,9	0,26
		16,5	18,9	22,2	14,6	12,3	28,9		
		Pico(°)							
		7514,8	2854,5	1386,7	1155,5	959,6	594,96		
		Cristalinidade (%)							
		15,0	5,7	2,8	2,3	1,9	1,2		
		Distância interplanar (nm)							
		0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2		

Fonte: autor da dissertação (2020).

Tabela 19 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose (continuação)

Tabela 15 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blend de PBA/PI-BA em função da dose (continuação)									
Dose (kGy)	Área total							Cristalinidade total (%)	Distância interplanar média (nm)
25	49338,03	Pico(°)						26,8	0,26
		16,5	18,9	22,2	14,6	28,9	12,3		
		Área gráfica do pico							
		7488,6	2678,4	1007,1	879,21	613,89	536,1		
		Cristalinidade (%)							
		15,2	5,4	2,0	1,8	1,2	1,1		
		Distância interplanar (nm)							
0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4				
50	52193,04	Pico(°)						30,4	0,26
		16,5	18,9	22,2	14,6	12,3	28,9		
		Área gráfica do pico							
		8303,3	3184,5	1637,3	1107,9	854,9	772,5		
		Cristalinidade (%)							
		15,9	6,1	3,1	2,1	1,6	1,5		
		Distância interplanar (nm)							
0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2				

Fonte: autor da dissertação (2020).

Tabela 19 – Área dos picos e grau de cristalinidade da blenda de PBAT/PLA em função da dose (continuação)

Dose (kGy)	Área total							Cristalinidade total (%)	Distância interplanar média (nm)
65	37890,42	Pico(°)						28,2	0,26
		16,5	18,9	22,2	14,6	28,9	12,3		
		Área gráfica do pico							
		5703,8	2107,7	894,42	851,67	570,7	564,4		
		Cristalinidade (%)							
		15,1	5,6	2,4	2,2	1,5	1,5		
		Distância interplanar (nm)							
		0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4		
80 kGy	33914,82	Pico(°)						32,0	0,26
		16,5	18,9	22,2	12,3	14,6	28,9		
		Área gráfica do pico							
		5698,4	2182,4	1096,5	672,4	658,17	553,32		
		Cristalinidade (%)							
		16,8	6,4	3,2	2,0	1,9	1,6		
		Distância interplanar (nm)							
		0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2		

Fonte: autor da dissertação (2020).

Obtiveram-se as áreas tanto da curva quanto dos picos por meio do software OriginPro 2019 v 9.6 (ORACLE, 2019). Pode-se verificar que a distância interplanar média dos planos atômicos dos cristais é 0,26 nm, independente da dose de radiação, tal distância é obtida utilizando-se a Equação 5, também se pode observar que não há uma variação significativa do grau de cristalinidade, obtida por meio do ensaio de DRX, em função da dose de radiação. Assim, pode-se, provavelmente, chegar-se a conclusão que propriedades que dependem do grau de cristalinidade, como opacidade, absorção de água entre outras (BARROS e BRANCIFORTI, 2018), não se alterariam em função da dose de radiação.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.