



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PAULO APARECIDO DOS SANTOS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO PRÓ-OXIDANTE NO PP, EM BLENDA  
COM PHB, VISANDO A BIODEGRADAÇÃO**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ORIENTADOR: MARCO-AURELIO DE PAOLI**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
POR PAULO APARECIDO DOS SANTOS, E ORIENTADA PELO PROF.DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI.**

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS, 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Sa59a Santos, Paulo Aparecido dos (1958-).  
Avaliação do efeito pró-oxidante no PP, em blendas com PHB, visando a biodegradação / Paulo Aparecido dos Santos. – Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Poli (hidroxibutirato). 2. Polipropileno. 3. Blenda. 4. Oxibiodegradação. I. Paoli, Marco-Aurelio De. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Evaluation of the effect of pro-degrading additives in PP, blended with PHB aiming at biodegradation

**Palavras-chave em inglês:**

Poly (hydroxybutyrate)

Polypropylene

Blend

Oxi-biodegradation

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Marco-Aurelio De Paoli [Orientador]

Hélio Wiebeck

Maria do Carmo Gonçalves

Edvaldo Sabadini

Márcia Aparecida da Silva Spinacé

**Data de defesa:** 14/12/2011

**Programa de pós-graduação:** Química



## DEDICATÓRIA OU CITAÇÃO

“A fé e a razão (ciência) constituem como que as duas asas pelas quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade.

Foi Deus quem colocou no coração do homem o desejo de conhecer a verdade e, em última análise, de O conhecer a Ele, para que, conhecendo-O e amando-O, possa chegar também à verdade plena sobre si próprio.

São Tomás de Aquino teve o grande mérito de citar pela primeira vez a harmonia que existe entre a razão e a fé.

A luz da razão e a luz da fé provêm ambas de Deus, argumentava ele; por isso, não se podem contradizer entre si.

Ele reconhece que a natureza, pode contribuir para a compreensão da revelação divina.

Deste modo, a fé não teme a razão, mas solicita-a e confia nela.

Como a Graça supõe a natureza e leva-a à perfeição, assim também a fé supõe e aperfeiçoa a razão!”

**ENCÍCLICA FIDES ET RATIO – Papa João Paulo II – 14/09/1998**



# AGRADECIMENTOS

À **DEUS** – SEM O QUAL NADA É POSSÍVEL

À MINHA **ESPOSA CLÁUDIA** E MINHA **FILHA ANA PAULA** – PELO INCENTIVO

AO **PROF. DR. MARCO-AURÉLIO DE PAOLI** – PELA COORDENAÇÃO GERAL

À **VANESSA G. FREITAS** E **MARINA N. OLIVEIRA** PELA PREPARAÇÃO DAS

AMOSTRAS E EXECUÇÃO DOS TESTES

À **UNICAMP** – PELA UTILIZAÇÃO DOS LABORATÓRIOS

À **SABIC INNOVATIVE PLASTICS** – PELA CESSÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS



# CURRICULUM VITAE

## 1. Formação Acadêmica / Profissional

**Graduação:** Engenharia de Materiais (Polímeros) – UFSCar (1977 - 1981)

**Pós-graduação:** Mestrado em Química - UNICAMP (2004 - 2006)

**Cursos de aperfeiçoamento** (internacionais / nacionais):

New Management - Peter Drucker - HSM	Creating Client Value – Imparta
Technotrends – Daniel Burrus - TDC	Negotiation Skills – Bay Group
The Cost Revolution – John Shank - HSM	Power Messaging – CVI
Putting People First - Claus Möeller - HSM	Análise Estrutural ( Ansys ) - SMI
Service Management – Mark Nesbit - Catho	Análise de Fluxo no Molde – Politec
Intrapreneuring - Gifford Pinchot - HSM	Sistemas da Qualidade ( ISO/QS ) – Qualtec
Bottom-up Marketing - Al Ries - HSM	Desenvolvimento de Liderança - RFC
Increasing Creativity - John Kao - Catho	Negociação Ganha-Ganha - IMAN
Competing Through People - Stephen Covey	Análise de Falhas ( FMEA ) - Qualtec
Leadership Essentials – James Hunter	Função Qualidade ( QFD ) - Qualiplus
New Mgr Development Course – GE	Liderança Situacional - CPB
Experienced Manager Course – GE	Projeto de Moldes – Senai
Design for 6 sigma – GE	Neurolinguística - IMAM
Customer Productivity – GE	Cinco “S” – Educator
Strategic Account Leadership - GE	Apresentação Eficaz – GE
Change Acceleration Process – GE	Green Belt / 6 sigma – GE
	Habilidades do Facilitador – GE

## 2. Produção Técnica / Científica

- Autor do livro “Plásticos de Engenharia-principais tipos e sua moldagem por injeção” – Ed. Artliber - 2010
- Co-Autor do livro “Moldes para Injeção de Termoplásticos” – Ed Artliber – 2004
- Co-Autor do livro - Plásticos de Engenharia – Ed. Artliber – 2005

- Pedido de Patente: Wood-Plastic Composite With Improved Thermal and Weathering Resistance - Santos, P A; Girioli, J C; Correa, C A - 08LNP0008– 20/04/10
- Pedido de Patente: Biodegradable thermoplastic compositions - Santos, P A; Girioli, J C; Rosa, D S - WO29133516A1 – 02/05/08
- Patente: Process of confection of polyamide compounds with natural fibers – Santos, P A; De Paoli, M-A; Spinacé, M A; Girioli, J C - WO2007137378 - 06/12/07
- Pesquisa avalia a biodegradabilidade de blendas de PP/PHB aditivadas com pró-oxidante – Plástico Industrial – Jul/10
- Características das fibras vegetais usadas como reforço em matrizes poliméricas – Plástico Industrial – Mar/09
- Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6 – Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jan/09
- Fibras vegetais como agente de reforço para termoplásticos – SPE Newsletter – Ago/08
- Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding – Composites Part A – Dez/07
- ABS/PC facilita adesão com outros polímeros – Plástico Moderno – Jun/92
- Blendas à base de PPO – Polímeros: Ciência e Tecnologia – Out/90
- União de peças fabricadas com PPO – Plástico Moderno – Set/90
- Projeto de moldes usando CAE – Plásticos em Revista – Abr/90
- Policarbonato / poliéster exibe alto desempenho – Plástico Moderno – Jul/89
- Moldagem por injeção de PPO – Plásticos em Revista – Out/88 e Plastbor – Jul/89
- PPO para aplicação em bombas d’água – Plásticos em Revista – Jun/85
- PPO para conectores elétricos – Plástico Moderno – Jul/85

### **3. Seminários e cursos ministrados:**

- IMD – Insert Molding Decoration – Comissões Técnicas da ABPol – Mai/08
- Entrevistas sobre a patente do Curauá: TV Cultura ( Ação Consciente - 09/04/08 ); Rádio Ambiental/SP, Amazonas/AM, RadioWeb/RS (20/07/07); Jornal Valor Econômico (13/07/07)
- Fibras vegetais como reforço de termoplástico – Plastshow/06 e 08, SPE/07, Cotuca/07

- Polímeros de alta performance – Comissão de Reologia da ABPol-IPT/04, Cotuca/03
- Tendências mercadológicas em plásticos de engenharia – ABPol-IPT/99, CCDM/2000
- Critérios de seleção de plásticos de engenharia – FIESP/UFSCar/SEBRAE - 1997
- Novas Tecnologias de transformação de termoplásticos – Husky/GE – Out/95
- Plásticos de engenharia na indústria automobilística – GE (Ht Maksoud Plaza) – Out/94
- Correlation between morphology and properties of ABS/PC blends - GE (EUA) – Jun/93
- Vacuum pressure forming – GE (Hotel Transamérica) – Out/92
- Assistência Técnica na indústria de plástico no Brasil – Plástico Moderno – Jun/90
- Moldagem por injeção e análise de fluxo no molde - Medialdea Editora – 1986 a 88
- Plásticos de engenharia e suas blendas - Medialdea Ed, ABRE e ABPol – 1986 a 91

#### **4. Participação em Congressos e Comissões**

- Moderador da sessão Compósitos e Degradação - Plastshow – Mai/08
- Workshop Interação Universidade-Empresa – Universidade São Francisco – Mai/07
- Moderador da sessão Reciclagem e Nanotecnologia - Plastshow – Mai/06
- Comissão Organizadora do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia – Nov/05
- Debatedor no Seminário de Reciclagem e Processamento – ABPol-IPT – Jun/04
- Jurado da I Convenção de Qualidade do Banco do Brasil – Campinas – Jul/98
- Debatedor no I Seminário Materiais & Design – FIESP/UFSCar/SEBRAE – Out/97
- Debatedor no I Seminário sobre Avanços de Processamento de Polímeros – Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros – UFSCar – Mar/97
- Representante da empresa nas Comissões Técnicas da ABPol

#### **5. Histórico Profissional**

03/85 – atual: Sabic Innovative Plastics ( ex-GE Plastics ) – Gerente de Produtos/Mercados  
(cargos anteriores: Gerente de Assistência Técnica, Gerente de Tecnologia, Gerente de Qualidade)

06/82 – 02/85: PPH e Poliolefinas S/A ( atual Braskem S/A ) – Assistente Técnico



# AVALIAÇÃO DO EFEITO PRÓ-OXIDANTE NO PP, EM BLENDA COM PHB, VISANDO A BIODEGRADAÇÃO

## **RESUMO:**

O interesse por polímeros biodegradáveis tem aumentado muito devido ao baixo impacto ambiental dos mesmos. No entanto os polímeros biodegradáveis disponíveis no mercado são frágeis, difíceis de processar e tem alto custo. Uma das técnicas para superar essas deficiências é através de blenda com outros polímeros. Este trabalho avaliou várias composições de blenda PHB / PP, utilizando-se um aditivo pró-degradante deste último, de forma a tornar a formulação oxibiodegradável em solo simulado (ASTM D6003). O comportamento mecânico, térmico e químico de corpos de prova de tração foram analisados através de medidas de resistência à tração, DSC, FTIR, GPC e MEV. Parte das amostras foi envelhecida em estufa a 90 °C por 10 dias, de forma a acelerar a oxidação do PP pelo aditivo. A blenda composta por 56wt% de PP / 40wt% de PHB / 3wt% de GMA / 1wt% de MnSt foi a mais susceptível à oxibiodegradação, tendo reduzido, depois de 180 dias de enterramento em solo, a tensão de tração por 40%, alongamento na ruptura por 46% e a massa em 24%. Estes valores foram superiores ao próprio PHB puro e o efeito sinérgico ocorrido nestas blendas foi atribuído à aceleração da degradação do PHB pelo PP oxidado.

**Palavras-chave:** poli- $\beta$ -(hidroxibutirato), polipropileno, blenda, oxibiodegradação, injeção



# EVALUATION OF THE EFFECT OF PRO-DEGRADING ADDITIVES IN PP, BLENDED WITH PHB, AIMING AT BIODEGRADATION

## **ABSTRACT:**

The interest in the use of biodegradable polymers has increased recently because of their environmental advantages. Blending them with other polymers is one of the techniques currently employed to overcome their brittleness, poor processing and cost. This work evaluated different blend compositions of PHB / PP, using a pro-degrading additive for this latter, to make the formulation prone to oxi-biodegradability in simulated soil (ASTM D6003). The mechanical and chemical behavior of buried injection molded tensile bars were analyzed through measurements of tensile strength, DSC, FTIR, GPC and SEM. Part of the samples were oven aged at 90 °C for 10 days in order to accelerate the PP oxidation by the additive. Blends made from 56wt% of PP / 40wt% of PHB / 3wt% of GMA / 1wt% of MnSt were the most susceptible to oxi-biodegradation, having reduced after 180 days of burring in soil, its tensile stress by 40%, tensile elongation by 46% and weight by 24%. These values were higher even than for the pure PHB. This synergic effect on this blend was attributed to a high degradation of PP, which for its turn, facilitated PHB biodegradation.

**Keywords:** *poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate), polypropylene, blend, oxi-biodegradation, injection molding*



# **ÍNDICE**

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xvi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xviii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Biodegradação	2
1.2 Polímeros Biodegradáveis	4
1.3 Poli- $\beta$ -hidroxibutirato (PHB)	5
1.4 Polipropileno (PP)	8
1.5 Blendas poliméricas	11
1.6 Aditivos Pró-oxidantes	15
1.7 Oxibiodegradação	17
<b>2. OBJETIVO</b>	<b>20</b>
<b>3. MATERIAIS</b>	<b>20</b>
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>21</b>
4.1 Preparação das blendas PP/PHB com compatibilizante GMA em extrusora monorroscas	22
4.1.1 Preparação do concentrado PP + compatibilizante	23
4.1.2 Preparação das blendas PP/PHB + compatibilizante	23
4.1.3 Preparação dos corpos de prova (cp)	23
4.1.4 Testes mecânicos	24
4.1.5 Microscopia eletrônica de Varredura (SEM)	24

4.2 Preparação das blendas PP/PHB/GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes em extrusora monorrosca	24
4.2.1 Preparação do concentrado PP + compatibilizante + pró-oxidante	25
4.2.2 Preparação das blendas PP/PHB + compatibilizante + pró-oxidante	25
4.3 Biodegradação em solo simulado das blendas PP/PHB/GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes	26
4.3.1 Preparação do solo simulado	26
4.3.2 Análise e ajuste do solo simulado	27
4.3.3 Caracterização das amostras de PP/PHB/GMA + pró-oxidantes	28
4.4 Preparação das blendas PP/PHB/GMA sem e com MnSt em extrusora duplarrosca	28
4.4.1 Preparação dos corpos de prova	29
4.4.2 Testes mecânicos	29
4.5 Envelhecimento em estufa	30
4.6 Biodegradação em solo simulado das amostras envelhecidas em estufa	30
4.6.1 Caracterização das amostras	30
4.7 Exposição ambiental da blenda PP/PHB/GMA/MnSt	32
4.7.1 Caracterização do material	33
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>33</b>
5.1 Propriedades das blendas PP/PHB sem e com compatibilizante GMA, processadas em monorrosca	33
5.1.1 Testes Mecânicos	33
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
5.2 Propriedades mecânicas das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes, processada em monorrosca	37
5.3 Avaliação da biodegradação em solo simulado das blendas PP/PHB/GMA 56/40/3 e 36/60/3% em massa com aditivos pró-oxidantes (1% em massa), processadas em monorrosca	40
5.3.1 Perda de tensão na força máxima em tração das amostras enterradas no solo simulado	40

5.3.2 Perda de alongamento na ruptura em tração das amostras enterradas no solo simulado	42
5.3.3 Perda de massa das amostras enterradas no solo simulado	44
5.4 Caracterização da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em extrusora duplarrosca	47
5.5 Avaliação das propriedades da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em duplarrosca, após envelhecimento em estufa	48
5.6 Avaliação das propriedades da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em duplarrosca, envelhecida em estufa, após enterramento em solo simulado	49
5.6.1 Propriedades Ópticas	49
5.6.2 Variação das propriedades físicas	51
5.6.3 Variação das propriedades químicas	52
5.6.3.1 Análise por FTIR-ATR	52
5.6.3.2 Análise por DSC	65
5.6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	70
5.6.3.4 Análise por GPC	73
5.7 Envelhecimento ambiental da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em duplcarrosca	75
5.7.1 Variação das propriedades mecânicas	75
5.7.2 Variação das propriedades químicas	76
5.7.2.1 Análise por FTIR-ATR	76
5.7.2.2 Análise por DSC	77
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>80</b>
<b>8. ANEXO</b>	<b>88</b>



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**ABS:** copolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**CoX:** Sal de cobalto

**d:** Densidade

**D:** Diâmetro

**Da:** Dalton

**cp:** Corpo de prova

**DSC:** Calorimetria diferencial de varredura

**E :** Módulo de elasticidade

**ELM-25:** Extrusora monorroscas

**FTIR:** Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

**GMA:** Copolímero de etileno com metacrilato de glicidila PE-g-EMA - Arkema

**GPC:** Cromatografia de permeação em gel

**HDT:** Temperatura de deflexão térmica

**FTIR-ATR:** Espectroscopia na região do infravermelho por reflexão total atenuada

**ISO:** International Organization for Standardization

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry

**KeV:** QuiloelétronVolt

**L/D:** Razão comprimento/diâmetro da rosca da extrusora

**MnSt :** Estearato de manganês

**Mw:** Massa molar média

**PA6:** Poliamida 6

**PBT:** Poli(butileno tereftalato)

**PC:** Policarbonato

**PE:** Polietileno

**PEAD:** Polietileno de alta densidade

**PEBD:** Polietileno de baixa densidade

**PEBDL:** Polietileno de baixa densidade linear

**PET:** Poli(tereftalato de etileno)

**Pct:** pontos percentuais

**PHA:** Polihidroxialcanoatos

**PHB:** Poli(ácido-3-hidroxibutírico)

**PLA:** Poli(ácido láctico)  
**PMMA:** Polimetilmetacrilato  
**PHB-V:** Poli(ácido-3-hidroxibutírico-3-hidroxivalérico)  
**PPO:** Poli(óxido de fenileno)  
**PP:** Polipropileno  
**PS:** Poliestireno  
**PVC:** Poli(cloreto de vinila)  
**PVDF:** Poli(fluoreto de vinilideno)  
**SAN:** Estireno Acrilonitrila  
**SEM:** Microscopia eletrônica de varredura  
**T<sub>g</sub>:** Temperatura de transição vítrea  
**T<sub>m</sub>:** Temperatura de fusão cristalina  
**TG:** Termogravimetria  
**UR:** Umidade relativa  
**UV:** Ultravioleta  
**WP-25:** Extrusora duplarrosca  
 **$\Delta G$ :** Variação de energia livre de Gibbs  
 **$\Delta H$ :** Entalpia de fusão  
 **$\Delta S$ :** Variação de entropia  
 **$\epsilon$ :** Alongamento na ruptura  
 **$\Phi$ :** Fração volumétrica  
 **$\sigma$ :** Tensão na força máxima

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Consumo de plásticos nos Estados Unidos, Europa, Japão e Brasil	1
Tabela 2: Composição das blendas PP/PHB sem ou com GMA	23
Tabela 3: Composição das blendas PP/PHB/ 3% em massa de GMA + 1% em massa de pró-oxidante	25
Tabela 4: Composição das amostras processadas em extrusora duplarrosca	29
Tabela 5: Multiplicação dos resultados das propriedades mecânicas das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com 1% em massa de aditivos pró-oxidantes.	38
Tabela 6: Testes mecânicos comparando o processamento das blendas em extrusora monorrosca e duplarrosca	47
Tabela 7: Retenção das propriedades pós-envelhecimento em estufa	48
Tabela 8: Dados obtidos por DSC das blendas e dos polímeros individuais	65
Tabela 9: Resultados obtidos por GPC para a massa molar do PP e PHB nas amostras estudadas	74

### TABELAS NO ANEXO

Tabela 1: Resultados dos testes mecânicos das blendas PP/PHB sem ou com 3 ou 5% em massa de GMA	88
Tabela 2: Resultados dos testes mecânicos das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes	89
Tabela 3: Variação relativa da tensão na força máxima em tração das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA sem ou com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes, após enterramento em solo simulado	90
Tabela 4: Variação relativa do alongamento na ruptura das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA sem ou com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes, após enterramento em solo simulado	91
Tabela 5: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA sem ou com um 1% em massa dos aditivos pró-degradantes, após enterramento em solo simulado	92

Tabela 6: Variação relativa da tensão na força máxima e do alongamento na ruptura em tração bem como de massa das amostras envelhecidas em estufa após enterramento em solo simulado, das formulações sem ou com 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt

93

Tabela 7: Resultados dos testes de tensão e alongamento na ruptura em tração para a blenda 56/40/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt, exposta ao intemperismo.

94

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Estrutura química do PHB	5
Figura 2: Esquema de degradação térmica do PHB	7
Figura 3: Esquema de hidrólise enzimática do PHB	8
Figura 4: Esquema de degradação térmica do PP	10
Figura 5: Decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos: a) mecanismo catalítico de Haber-Weiss; b) adaptação ao estearato de manganês	16
Figura 6: Esquema da degradação induzida pelos catalisadores oxo-bio	17
Figura 7: Estrutura química do GMA (copolímero de etileno com metacrilato de glicidila)	21
Figura 8: Esquema resumido da metodologia utilizada neste trabalho	22
Figura 9: Corpos de prova enterrados em bandejas contendo solo simulado acomodadas em prateleiras sem luz	26
Figura 10: Corpos de prova posicionados no painel de exposição da Unicamp	33
Figura 11: Variação da tensão na força máxima em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA	34
Figura 12: Variação do alongamento na ruptura em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA	34
Figura 13: Variação do módulo de elasticidade em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA	35
Figura 14: Variação da resistência ao impacto Izod em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA	35
Figura 15: Esquema da reação entre um poliéster e um polímero grafitizado com metacrilato de glicidila (GMA)	36
Figura 16: Micrografias obtidas por SEM das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA de diferentes composições: a) 77/20; b) 57/40; c) 37/60; d) 17/80	37
Figura 17: Variação da tensão na força máxima em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes	38
Figura 18: Variação do alongamento na ruptura em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes	39

Figura 19: Variação do módulo de elasticidade em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes	39
Figura 20: Variação da resistência ao impacto Izod em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes	40
Figura 21: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA em função do tempo de enterramento	41
Figura 22: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CoX em função do tempo de enterramento	41
Figura 23: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CeO <sub>2</sub> em função do tempo de enterramento	41
Figura 24: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt em função do tempo de enterramento	42
Figura 25: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA em função do tempo de enterramento	42
Figura 26: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CoX em função do tempo de enterramento	43
Figura 27: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CeO <sub>2</sub> em função do tempo de enterramento	43
Figura 28: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt em função do tempo de enterramento	43
Figura 29: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA em função do tempo de enterramento	44
Figura 30: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CoX em função do tempo de enterramento	44
Figura 31: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CeO <sub>2</sub> em função do tempo de enterramento	45
Figura 32: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA /1% em massa de MnSt em função do tempo de enterramento	45
Figura 33: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/GMA/pró-oxidantes em função do tempo de enterramento	46
Figura 34: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/GMA/pró-oxidantes em função do tempo de enterramento	46

Figura 35: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/GMA/pró-oxidantes em função do tempo de enterramento	47
Figura 36: Cp do PP 96: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado extremidade; c) 180 dias enterrada – após teste de tração	49
Figura 37: Cp da blenda 56/40/Mn: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado – extremidade; c) 180 dias enterrado –após teste de tração	50
Figura 38: Cp da blenda 57/40: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado – extremidade; c) 180 dias enterrado – após teste de tração	50
Figura 39: Cp do PHB 96: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado – extremidade; c) 180 dias enterrado – após teste de tração	50
Figura 40: Variação relativa da tensão em tração das amostras submetidas à estufa após enterramento em solo simulado	51
Figura 41: Variação relativa do alongamento na ruptura em tração das amostras submetidas à estufa após enterramento em solo simulado	52
Figura 42: Variação relativa da massa das amostras submetidas à estufa após enterramento em solo simulado	52
Figura 43: Espectros de FTIR-ATR para o PP 100 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	54
Figura 44: Subtração dos espectros em absorbância do PP virgem e após 10 dias na estufa	54
Figura 45: Subtração dos espectros em absorbância do PP 100 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado	55
Figura 46: Espectros de FTIR-ATR para o PHB 100 virgem, após 10 dias de estufa em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	56
Figura 47: Subtração dos espectros em absorbância do PHB 100 virgem e após 10 dias na estufa	56
Figura 48: Subtração dos espectros em absorbância do PHB 100 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado	57
Figura 49: Espectros de FTIR-ATR para o PP 96 virgem, após 10 dias estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	58
Figura 50: Subtração dos espectros em absorbância do PP 96 virgem e após 10 dias na estufa	58

Figura 51: Subtração dos espectros em absorbância do PP 96 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado	59
Figura 52: Espectros de FTIR-ATR para o PHB 96 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	60
Figura 53: Subtração dos espectros em absorbância do PHB 96 virgem e após 10 dias em estufa	60
Figura 54: Subtração dos espectros em absorbância do PHB 96 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado	61
Figura 55: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 57/40 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	62
Figura 56: Subtração dos espectros em absorbância da blenda 57/40 virgem e após 10 dias na estufa	62
Figura 57: Subtração dos espectros em absorbância da blenda 57/40 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado	63
Figura 58: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 56/40/Mn virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	64
Figura 59: Subtração dos espectros em absorbância da blenda 56/40/Mn virgem e após 10 dias na estufa	64
Figura 60: Subtração dos espectros em absorbância da blenda 56/40/Mn pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado	65
Figura 61: Curvas de DSC do PP 100	67
Figura 62: Curvas de DSC do PP 96	67
Figura 63: Curvas de DSC do PHB 100	68
Figura 64: Curvas de DSC do PHB 96	68
Figura 65: Curvas de DSC da blenda 57/40	69
Figura 66: Curvas de DSC da blenda 56/40/Mn	69
Figura 67: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) PP 96 virgem; c), d) PP 96 enterrado por 180 dias	70
Figura 68: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) PHB 96 virgem; c), d) PHB 96 enterrado por 180 dias	71
Figura 69: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) blenda 57/40 virgem; c), d) blenda 57/40 enterrada por 180 dias	72

Figura 70: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) blenda 56/40/Mn virgem; c), d) blenda 56/40/Mn enterrada por 180 dias	73
Figura 71: Variação da massa molar do PP após envelhecimento em estufa e enterramento em solo simulado	74
Figura 72: Variação da massa molar do PHB após envelhecimento em estufa e enterramento em solo simulado	75
Figura 73: Variação da tensão e do alongamento à ruptura em tração da blenda 56/40/Mn com o tempo de exposição ao intemperismo	76
Figura 74: Espectros de FTIR-ATR da blenda 56/40/Mn virgem e após 180 dias de exposição ambiental	77
Figura 75: Curvas de DSC da blenda 56/40/Mn virgem e após 180 dias de exposição ambiental	78

#### FIGURAS NO ANEXO

Figura 1: Procedimento para obtenção dos espectros deslocados no eixo Y	94
Figura 2: Procedimento para obtenção dos espectros de absorbância subtraídos	95
Figura 3: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 56/40/Mn virgem e após 30,60 e 90 dias de envelhecimento em solo simulado	96
Figura 4: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 56/40/Mn virgem e após 120,150 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado	96



## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento do consumo de polímeros foi vertiginoso nas últimas décadas, principalmente movido pelas indústrias de embalagem, construção civil e automotiva. Enquanto materiais metálicos e cerâmicos levaram milênios para se popularizarem, os plásticos, em apenas um século de existência, atingiram um volume de milhões de toneladas anuais. Os polímeros se destacam, principalmente, devido a seu baixo custo de produção, elevada resistência mecânica, baixa densidade e facilidade de fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores. Assim, a cada ano novos tipos são lançados no mercado, enquanto os já conhecidos, se tornam cada vez mais populares.<sup>[1]</sup>

A Tabela 1 apresenta o consumo estimado de plásticos em alguns lugares do mundo em 2001. No Brasil o consumo anual per capita passou de 10 para 30 kg/habitante em uma década.<sup>[2]</sup>

Tabela 1: Consumo de plásticos nos Estados Unidos, Europa, Japão e Brasil<sup>[2]</sup>

<b>País</b>	<b>Consumo (kg/habitante-ano)</b>
Estados Unidos	100
Europa	60
Japão	76
Brasil	30

Com o advento de embalagens descartáveis, o plástico hoje faz parte da vida cotidiana de qualquer país do mundo. Uma característica importante desses materiais é a longevidade e, por isso, quando sua disposição final é feita de maneira inadequada, acarreta uma série de problemas como poluição visual, entupimento de vias pluviais e córregos ou mesmo ocupando um grande espaço nos aterros sanitários e lixões.<sup>[3]</sup>

Embora haja muitas iniciativas para sua reciclagem<sup>[4]</sup>, um enorme volume de embalagens ou peças que já cumpriram seu papel, ainda são descartadas todos os dias no meio ambiente, onde podem permanecer intactas mais de 100 anos, por serem resistentes à água e aos microrganismos.<sup>[5]</sup> Este panorama atual tem demandado uma crescente busca de alternativas de forma que os materiais plásticos descartados possam

reduzir seu dano à natureza. Nesse contexto, o interesse e o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis têm crescido muito nos últimos anos e gerado grande evolução tecnológica.<sup>[6,7]</sup>

Entre os polímeros biodegradáveis, os poliésteres alifáticos, como os polihidroxicanoatos (PHA), descobertos em 1923, já foram reportados na literatura em mais de 100 diferentes tipos nas últimas décadas. Nesta família podemos destacar o poliácido-3-hidroxi-butírico (PHB), o poliácido-3-hidroxi-butírico-3-hidroxi-valérico (PHB-V) e o poliácido láctico (PLA), que apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos concorrentes mais diretos, principalmente quanto às propriedades térmicas e mecânicas.<sup>[6]</sup>

Entretanto, o alto custo de produção desses materiais, a baixa disponibilidade de fornecimento e a sua estreita faixa de processamento em comparação aos plásticos convencionais, tem-se constituído em uma barreira para expansão de seu consumo.<sup>[8]</sup> Vários estudos têm sido realizados com vistas a desenvolver um polímero biodegradável de baixo custo, viabilizando desta forma, uma maior comercialização dos mesmos.<sup>[9]</sup> O desenvolvimento de blendas com outros polímeros, tais como as poliolefinas, é uma maneira de diminuir o custo e melhorar a processabilidade dos polímeros biodegradáveis. Neste caso, deve-se adicionar também, um aditivo pró-degradante na própria etapa de fabricação da blenda, que auxiliará a decomposição posterior da poliolefina.<sup>[9]</sup>

Pelo processo conhecido como “oxibiodegradação” esses aditivos são capazes de induzir uma oxidação acelerada sob exposição ao calor ou luz, quebrando a cadeia molecular da poliolefina, facilitando sua degradação e a possível absorção pelos microrganismos. É importante salientar, porém, que os produtos resultantes desta oxibiodegradação não devem ser tóxicos ou danosos ao meio ambiente e, no caso da compostagem, não devem impactar negativamente na qualidade do solo, levando assim, à blendas “ambientalmente amigáveis” e viáveis economicamente.<sup>[10,11]</sup>

## **1.1 – Biodegradação**

“A biodegradação é um processo natural, resultante da ação de microrganismos em ambientes aeróbios ou anaeróbios, pelo qual materiais orgânicos em contato com o meio ambiente são convertidos a compostos mais simples e redistribuídos aos ciclos elementares, como o do carbono e do nitrogênio”.<sup>[12]</sup>

Os microrganismos produzem macromoléculas biológicas chamadas enzimas, que catalisam as reações químicas. Essas enzimas são muito seletivas quanto a seus substratos e só efetivamente interagem com alguns específicos, reduzindo a energia de ativação e aumentando, assim, a velocidade de reação, mesmo em ambientes desfavoráveis. Algumas enzimas não necessitam componentes adicionais para sua atividade ideal, enquanto outras requerem moléculas não-proteicas chamadas cofatores, para otimizar sua ação.<sup>[13]</sup> Para quebrar materiais de massa molar mais alta, os microrganismos secretam enzimas específicas ou geram radicais livres, que atuam nas cadeias poliméricas reduzindo-as a oligômeros, dímeros ou monômeros.<sup>[14]</sup>

Neste caso, para a colonização do substrato, os microrganismos formam um biofilme, consistindo de fungos e bactérias numa matriz altamente hidratada de polímero extracelular. A hidrólise e a oxidação do substrato podem ser controladas por esse biofilme, através da secreção de enzimas ou radicais livres. Particularmente a enzima citocromo P450, que é produzida por muitas bactérias, continua a peroxidação reduzindo o oxigênio molecular à radicais superperóxido ( $O_2^-$ ). Quando protonada, esta espécie é convertida em radicais peroxila e peróxido de hidrogênio, que podem ser reduzidos por íons de metais de transição presentes no polímero formando os radicais hidroxila, que são ainda mais reativos. Esses radicais OH iniciam nova peroxidação levando à continuidade da biodegradação e bioassimilação gerando biomassa e  $CO_2$ , enquanto houver oxigênio e nutrientes celulares disponíveis. Esse mecanismo é bem similar ao que ocorre na hidro-biodegradação de poliésteres lineares, como o PHB.<sup>[15]</sup>

Moléculas maiores, que não conseguem passar pelas paredes das células, necessitam ser primeiro oxidadas pelas enzimas extracelulares que, em alguns casos, podem agir indiretamente, via produção de radicais difusíveis. Biosurfactantes auxiliam a adesão das células ao material e transportam os produtos de degradação insolúveis em água através das paredes celulares, para serem transformados pelas enzimas no espaço citoplásmico e/ou periplásmico. Essas moléculas menores que são transportadas através da membrana citoplásmica podem ser utilizadas completamente por reações de oxidação- $\beta$ .<sup>[16]</sup>

Os ensaios de biodegradação de polímeros podem ser realizados por vários métodos, desde a avaliação diretamente nos lixões e aterros sanitários, que contém uma série de microrganismos indefinidos, até testes em meios sintéticos específicos com

culturas selecionadas. Entretanto, um entrave que ainda ocorre nesta questão é a ausência de métodos padronizados que sejam reconhecidos nos diversos países e comunidades, isto porque, para se avaliar a biodegradabilidade de um polímero, deve-se levar em consideração a destinação final do produto, ou seja, o ambiente no qual o mesmo será descartado.<sup>[17]</sup>

Com o propósito de padronização, vários métodos têm sido desenvolvidos para avaliar a mudança estrutural do material neste processo. A ASTM, por meio do Comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente, propôs algumas técnicas onde diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados, tais como: consumo de O<sub>2</sub>, produção de CO<sub>2</sub>, análise de superfície e perda de massa ou variação das propriedades mecânicas.<sup>[3,18]</sup>

No ensaio de biodegradação em solo simulado (ASTM D6003), que é o mais utilizado no Brasil, avalia-se a perda de massa e de propriedades mecânicas do polímero mantido por certo tempo em um solo composto com quantidades definidas de areia, terra, húmus e água, em ambiente com temperatura e umidade controladas. Nessa mistura, após um período de aclimatação, há o crescimento de variados microrganismos que são encontrados naturalmente no solo e que são responsáveis pelo processo de biodegradação.<sup>[18,19,20]</sup>

## **1.2 – Polímeros Biodegradáveis**

Segundo a ASTM, “polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais ocorre uma mudança significativa em sua estrutura química, sob condições ambientais específicas e pela ação de microrganismos que existem na natureza, tais como bactérias e fungos, resultando na perda de algumas propriedades auferidas por testes padrões apropriados.”<sup>[3]</sup> Entre os polímeros biodegradáveis, encontram-se os compostos de celulose, o poliálcool vinílico, os polilactatos e os poliésteres como o poli- $\epsilon$ -caprolactona, poli- $\beta$ -hidroxibutirato (PHB) e o poli- $\beta$ -hidroxibutirato-co-valerato (PHB-V).<sup>[21]</sup>

Apesar da grande necessidade de se ter polímeros biodegradáveis no mercado, estes ainda são pouco utilizados, pois apresentam características que tornam seu uso mais difícil, como baixa estabilidade térmica (o que causa dificuldade no processamento), fragilidade, alto custo e produção limitada.<sup>[22]</sup> O consumo mundial de bioplásticos em 2009 foi em torno de 400.000 t, o que significa apenas 0,11% do total de todos os polímeros.<sup>[23]</sup>

Uma das técnicas utilizadas para minimizar estes fatores negativos, é por blends com polímeros tradicionais, como as poliolefinas.<sup>[5, 9, 14]</sup>

### 1.3 – Poli-β-hidroxi-butirato (PHB)

Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se o PHB (poli-β-hidroxi-butirato), que é composto basicamente por oxigênio, hidrogênio e carbono (Figura 1). Foi descoberto em 1923 por Lemoigne em um estudo de culturas de *Bacillus Subtilis*, que sofriam autólise em água destilada, liberando um ácido desconhecido. Esse ácido, acumulado no interior da bactéria foi, posteriormente, identificado como ácido-3-hidroxi-butírico.<sup>[24,25]</sup>

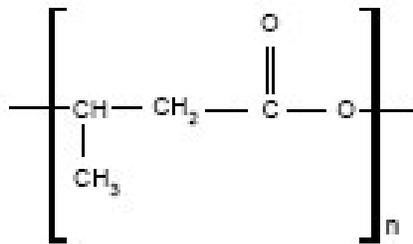


Figura 1: Estrutura química do PHB.

O PHB pertence à família dos polihidroxi-alcenoatos, que são polímeros acumulados como reserva energética por, no mínimo, 75 gêneros de bactérias Gram positivas e Gram negativas, em forma de grânulo intracelular com 0,2 a 0,5 μm de diâmetro e que podem representar até 80 % da massa celular seca.<sup>[25]</sup> São sintetizados quando ocorre um excesso de fonte de carbono disponível e uma limitação de nutrientes necessários à multiplicação bacteriana, como nitrogênio, fósforo, magnésio, ferro, etc. Para os microrganismos, os grânulos de PHA são utilizados como fonte de energia, quando há limitação de carbono ou energia, mas não de outros nutrientes.<sup>[1]</sup>

Há cerca de 90 monômeros diferentes constituintes de PHA sintetizados por bactérias e, entre esses, o do PHB é o mais estudado.<sup>[26]</sup> Para a síntese e incorporação desses monômeros é necessário um substrato adequado que possa ser convertido no hidroxiacil-CoA, por meio de reações metabólicas na célula bacteriana. Além disso há necessidade de produção de uma enzima, a *PHA sintase*, que seja capaz de incorporar o hidroxiacil-CoA à cadeia polimérica.<sup>[1]</sup>

O processo industrial de produção de PHB é realizado em bateladas. Inicia-se com a inoculação da bactéria *Alcaligenes eutrophus* em meio de cultura composto de todos os nutrientes necessários para a multiplicação celular e prossegue até que a fonte de carbono se torne escassa. Conduz-se, então, uma nova “alimentação” de carboidratos e, em seguida, devido à exaustão de um nutriente essencial (neste caso o nitrogênio), começa o acúmulo mais expressivo de PHB a partir das fontes de carbono em excesso.<sup>[1]</sup>

Para a extração do polímero acumulado no interior das bactérias existem disponíveis três técnicas diferentes. A primeira consiste na dissolução do polímero em solvente apropriado, seguida de sua precipitação com um não-solvente. Neste caso, são utilizados solventes a base de organoclorados, como clorofórmio ou cloreto de metila. A segunda técnica emprega um tratamento com enzimas e hipoclorito de sódio, capazes de digerir os constituintes da parede celular liberando o polímero. A terceira técnica é baseada no rompimento mecânico das células por meio de prensas ou homogeneizadores.<sup>[1]</sup>

No Brasil, o PHB e seu copolímero PHBV, são produzidos por uma tecnologia desenvolvida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e licenciada para a Copersucar, cuja marca é Biocycle®. Esta tecnologia é baseada na conversão microbiológica de bactérias do gênero *alcalígenes*, que consomem a sacarose proveniente da cana-de-açúcar, transformam parte dela em grânulos intracelulares que são os poliésteres e, após passarem pelo processo de extração, separação e purificação, dão origem ao biopolímero.<sup>[27]</sup>

Quanto às características, o PHB destaca-se pela sua estrutura 100 % isotática, com alto grau de cristalinidade (55-80 %) e massa molar que varia de 50.000 a 1.000.000 g/mol. Estudos usando difração de raios-x demonstram que o PHB está organizado em uma célula ortorrômbica.<sup>[25,28]</sup> Ele possui densidade média de 1,26 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em 5 °C e temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) em 176 °C.<sup>[18]</sup> Apresenta uma estreita faixa de processamento, e é considerado um material frágil e quebradiço.<sup>[29]</sup> Possui também boas propriedades de barreira, sendo comparado ao poli(tereftalato de etileno) (PET) e ao poli(cloreto de vinila) (PVC).<sup>[30]</sup>

Um dos pontos críticos do PHB é sua instabilidade térmica, pois degrada-se a partir de ~220 °C.<sup>[22]</sup> A reação de quebra de cadeia ocasionada pelo calor é exemplificada na Figura 2.<sup>[31,32]</sup>

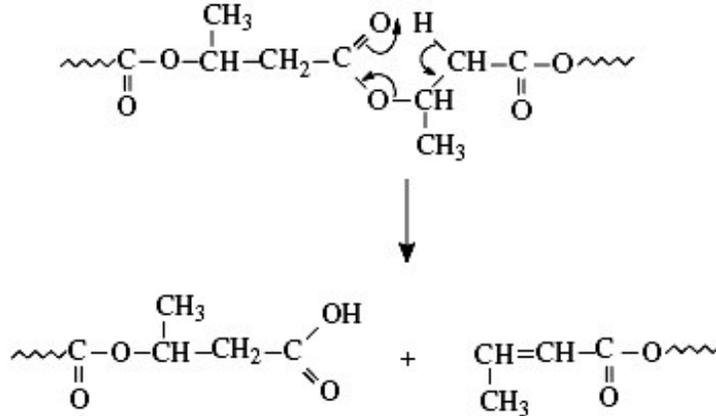


Figura 2: Esquema da degradação térmica do PHB.<sup>[31,32]</sup>

A biodegradabilidade do PHB tem sido investigada em diferentes ambientes como solo, água do mar, de lagos, de rios, etc. Os resultados evidenciam que a taxa de biodegradação depende de fatores relacionados ao ambiente, como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de nutrientes; e relacionados ao material, como a formulação, cristalinidade, presença de aditivos e área superficial da amostra.<sup>[33]</sup>

Estudos onde o PHB foi envelhecido em solo simulado mostraram que o mecanismo de degradação ocorreu por meio das enzimas extracelulares, secretadas por microrganismos do solo, que o hidrolisavam em monômeros e oligômeros solúveis em água e também utilizavam os produtos resultantes como nutrientes para seu metabolismo.<sup>[25]</sup> A degradação enzimática do PHB pela *depolimerase* é uma reação heterogênea que envolve duas etapas: adsorção e hidrólise. A primeira ocorre com a adsorção para a superfície do polímero pelo domínio ligante da enzima e a segunda caracteriza-se pela hidrólise da cadeia macromolecular pelo sítio ativo da enzima (Figura 3).<sup>[25]</sup> Os produtos solúveis da degradação são absorvidos e metabolizados pelos microrganismos.<sup>[34]</sup>

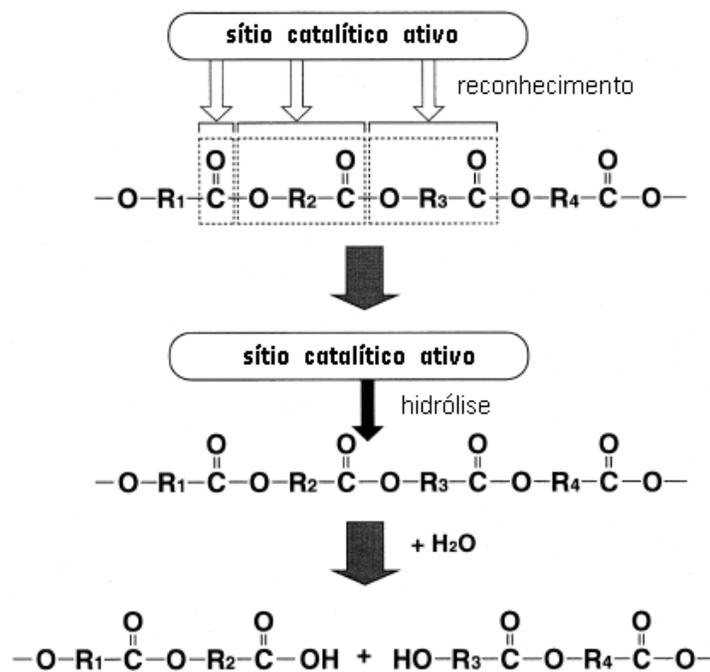


Figura 3: Esquema da hidrólise enzimática do PHB.<sup>[25]</sup>

### 1.4 – Polipropileno (PP)

O polipropileno é um termoplástico muito versátil, e é utilizado em uma ampla variedade de aplicações, incluindo embalagens (sacolas, frascos, invólucros), produtos têxteis (cordas, fraldas, tapetes), utilidades domésticas (vasilhames, potes, utensílios), além de carcaças de eletrodomésticos, aparelhos hospitalares e componentes automotivos. Peças deste material podem ser fabricadas pelos mais diversos processos de transformação, tais como extrusão, sopro, filme, rafia, termoformagem ou injeção, sendo este último o mais utilizado. Seu consumo total ocupa o segundo posto entre os termoplásticos nacionais, tendo chegado a ~1,5 milhões de toneladas em 2010.<sup>[2]</sup>

O PP pertence à classe dos polímeros chamados poliolefínicos, dos quais os polietilenos foram os primeiros a serem produzidos, por meio do processo catalítico desenvolvido por Karl Ziegler. Em 1954, partindo desse processo, o professor italiano Giulio Natta adaptou-o para a polimerização do propeno em massa, obtendo um polímero rígido, com temperatura de amolecimento de 170 °C e densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>. Esse processo ficou conhecido como polimerização estéreo-específica.<sup>[35]</sup>

No caso do PP, as estruturas cristalinas mais comuns são a isotática e a sindiotática. Na primeira, todos os grupos metila estão posicionados do mesmo lado da molécula, ao passo que na segunda, alternam-se regularmente. Somente o PP isotático, entretanto, apresenta características relevantes para uso comercial, como boas propriedades físicas, ótima resistência química e fácil processamento.<sup>[35]</sup>

As macromoléculas do polipropileno contêm 10000 a 20000 unidades monoméricas. Sua estrutura uniforme favorece a formação de zonas cristalinas, e o grau de cristalinidade varia entre 60 e 70 %, dependendo das condições em que a peça é moldada. Devido à ação de forças secundárias, os cristalitos promovem uma alta resistência e rigidez ao polímero, ao passo que as zonas amorfas desordenadas conservam ainda, certa mobilidade. Por esse motivo, o PP isotático se posiciona entre os termoplásticos que, mesmo acima da  $T_g$ , ainda apresentam uma boa tenacidade.<sup>[36]</sup>

Por copolimerização estéreo-regulada de propileno com olefinas de baixa massa molar (preferencialmente etileno), obtêm-se produtos de propriedades diferenciadas em relação ao PP homopolímero. Esses copolímeros se caracterizam, principalmente, por uma maior resistência ao impacto em temperaturas abaixo de 0 °C.<sup>[36]</sup>

Como na maioria dos termoplásticos, a estabilidade térmica do PP é dependente da aditivação empregada em sua composição. Os tipos comerciais, normalmente, são estabilizados de tal modo que possam suportar por longo período de tempo, temperaturas de até 100 °C. Também são resistentes a água fervente, podendo ser esterilizados em autoclaves à temperaturas inferiores à 140 °C, por ciclos curtos. Entretanto, seu contato com metais, tais como cobre, manganês, cobalto e suas ligas, influi desfavoravelmente na resistência ao envelhecimento térmico, causando sérios danos às suas propriedades. A Figura 4 mostra o mecanismo de degradação térmica atribuído ao PP.<sup>[37,38,39]</sup>

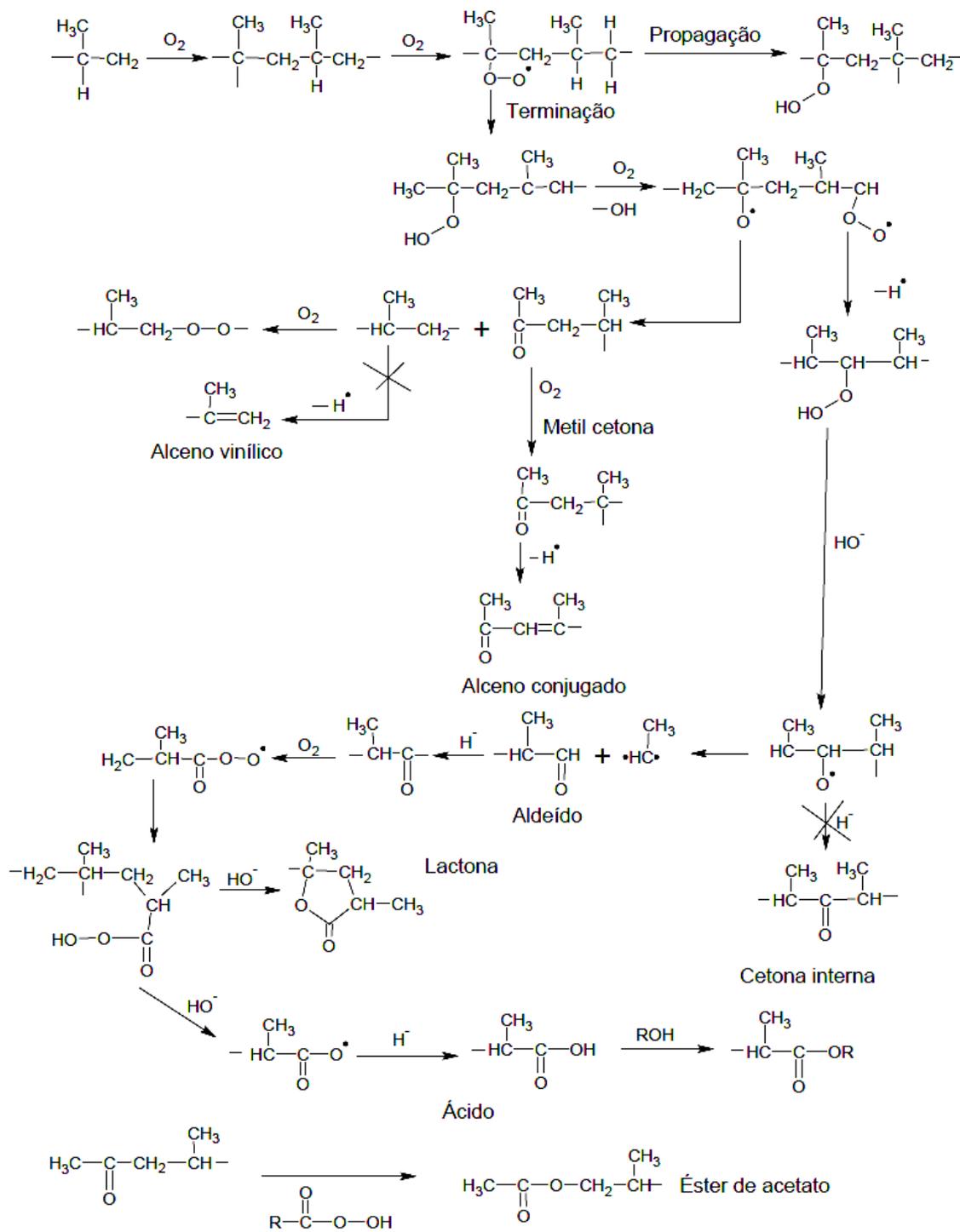


Figura 4: Esquema da degradação térmica do PP.<sup>[37,38,39]</sup>

Em geral, a degradação oxidativa do PP começa no carbono terciário, sendo os hidroperóxidos, os produtos primários deste ciclo. Deste modo, a oxidação gera seu

próprio iniciador e tem todas as características de uma reação auto-acelerada. A decomposição dos hidroperóxidos forma radicais alcóxílicos que são responsáveis por muitos produtos secundários.

Como a decomposição em radicais livres é uma etapa fundamental nas reações de oxidação, aditivos que possam acelerar a taxa de formação ou decomposição dos hidroperóxidos e dos radicais livres são pró-oxidantes efetivos das poliolefinas. No processo final, a auto-oxidação e quebra de cadeias, segue a reação clássica via radicais livres.<sup>[15,16]</sup>

O PP tem boa resistência química a ácidos fortes e álcalis, não sendo afetado pela maioria dos solventes orgânicos à temperatura ambiente, exceção feita aos hidrocarbonetos clorados. À temperaturas elevadas, benzeno, xileno e tolueno são solventes que causam inchamento ao polímero. Sua resistência a gases e ao vapor d'água também é muito boa.<sup>[35]</sup> É, porém, bastante sensível à luz ultravioleta, UV, que altera rapidamente suas propriedades.<sup>[36]</sup>

## **1.5 – Blendas poliméricas**

Segundo a IUPAC, “uma blenda polimérica é uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”.<sup>[40]</sup> Pode ser desenvolvida para se obter uma determinada propriedade não obtida com um único polímero; propriedades intermediárias aos polímeros que a compõe; ou como uma alternativa mais econômica ao desenvolvimento por polimerização. Existem vários processos para se compor uma blenda, sendo o mais utilizado na indústria a mistura na forma fluida a quente em extrusora duplarrosca.<sup>[41]</sup>

A miscibilidade dos polímeros numa blenda é definida pela sua solubilidade e, polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se em nível molecular. Isso ocorre quando o processo de mistura resulta em diminuição da energia livre, isto é, quando  $\Delta G =$

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

sendo  $\phi$  a fração volumétrica do polímero “i” na mistura. Se a condição da segunda equação é satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível. Nas blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, o polímero em maior quantidade forma a fase denominada matriz, que é

responsável pela maior influência nas propriedades finais da blenda. O que está em menor proporção forma a fase dispersa. Na interface entre as fases, ocorre a transferência de tensões entre as mesmas. Quanto maior o tamanho de partícula da fase dispersa (domínios), maior a energia interfacial e, conseqüentemente, menor a adesão entre os polímeros. Além do tamanho de partícula, sua distribuição na matriz é muito importante e, uma distribuição não homogênea é responsável por uma redução drástica, principalmente nas propriedades mecânicas da blenda.<sup>[42]</sup>

A adesão interfacial é dependente da interação química entre os materiais constituintes da blenda. Essas interações podem ocorrer por ligações primárias (covalente) ou secundárias (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo).<sup>[43]</sup>

Usando-se o critério relacionado com a  $T_g$ , podemos também, classificar as blendas em: totalmente miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. As primeiras apresentam apenas uma temperatura de transição vítrea, em valor intermediário às dos polímeros individuais. Exemplos destas são as misturas de PS com PPO, PET com PBT, e PMMA com PVDF.<sup>[44]</sup>

Nas blendas parcialmente miscíveis há solubilização parcial de um componente no outro e, conseqüentemente, formação de duas fases e duas  $T_g$ , estas porém, deslocadas para valores intermediários entre os das temperaturas de transição vítrea de seus componentes na forma pura. Um exemplo é a blenda de PC e ABS, que possui boa solubilidade entre a parte do copolímero SAN e o PC, resultando em uma blenda com interfaces difusas e boa adesão entre as fases.<sup>[45]</sup>

No caso das blendas imiscíveis temos uma morfologia com grandes domínios de cada componente e uma interface bem definida entre esses domínios. Os componentes apresentam  $T_g$  inalterada em relação aos polímeros puros. Exemplos de blendas imiscíveis são as misturas de: PE e PA6 ou PET e PE.<sup>[46]</sup>

Outra variável importante quando se trata de blendas, é a compatibilidade entre os seus componentes. O termo compatível, segundo a IUPAC, refere-se a uma “blenda polimérica imiscível que exhibe propriedades físicas de modo macroscopicamente uniforme em toda a sua extensão”. Em termos práticos, o termo compatível é usado para designar uma blenda miscível ou não, que seja macroscopicamente homogênea com referência às propriedades finais do produto.<sup>[47]</sup>

Quando a blenda não apresentar interação suficiente na interface, que permita ao material se comportar de modo homogêneo em toda sua extensão, pode-se usar um “agente compatibilizante” para aumentar a interação entre as fases. Este aditivo geralmente é um copolímero bifuncional de baixa massa molar, tendo um dos blocos afinidade com um dos componentes da blenda imiscível e o outro, afinidade com o outro componente, aumentando a interação entre as fases, diminuindo sua energia interfacial e mantendo a morfologia estável. Esta estrutura determina as propriedades finais da blenda e depende da reologia e da miscibilidade dos polímeros primários.<sup>[48]</sup> Um exemplo de compatibilizante que será empregado neste trabalho são os copolímeros enxertados com o grupo GMA (copolímero de etileno com metacrilato de glicidila), que têm-se mostrado eficazes para blends de poliésteres com poliolefinas, devido à reatividade do grupo epóxi do GMA com os grupos carboxílicos terminais dos poliésteres.<sup>[49,50,51,52]</sup>

Como a miscibilidade está fortemente ligada à interação entre os componentes da blenda, ela também está relacionada com a interação ou não dos processos degradativos destes componentes. Teoricamente, se poderia imaginar que cada um dos componentes estaria sofrendo reações de degradação independentes, sem que um afetasse o outro, mas na realidade isso não acontece. As situações são mais complexas do que parecem porque os produtos da degradação de um componente poderão interagir com o outro componente e vice-versa. Por exemplo, um dos componentes da blenda pode atuar como sensibilizador da degradação fotoquímica do outro, ou, ao contrário, como supressor de estados excitados do outro componente.<sup>[53]</sup>

Um exemplo desta complexidade é o caso de uma blenda relativamente simples que combina PEBD, PEBDL e PEAD. Embora tratando-se de polímeros que são quimicamente semelhantes, eles apresentam um teor decrescente de átomos de carbono terciário, que favorece o rompimento da ligação covalente C-H. Os três tipos de polietileno degradam com uma cinética diferente. Assim, o PEBD forma fragmentos radicalares de baixa massa molar que reagem com os outros polietilenos da blenda provocando sua degradação por reticulação e alterando a resistência do filme.<sup>[54]</sup>

Nas blends imiscíveis um dos componentes está envolvido pelo outro, havendo contato entre eles somente nas interfaces. Neste caso as interações químicas entre os componentes durante os processos de degradação estarão concentradas nesta região. Também poderemos ter migração dos produtos da degradação de uma fase para outra,

dependendo do coeficiente de difusão destas espécies. Em blendas miscíveis ou parcialmente miscíveis, seus componentes estão em contato e podem interagir quimicamente de forma mais efetiva.<sup>[47]</sup>

A miscibilidade dos componentes de uma blenda afeta a sua estabilidade fotoquímica ou termomecânica de uma forma não previsível. Em alguns casos ela produz uma estabilização e em outros uma desestabilização. A separação de fases e/ou presença de agentes de compatibilização em blendas parcialmente miscíveis ou imiscíveis influencia a estabilidade do material, devido às diferentes interações que podem ocorrer entre os componentes nas interfaces. Estas interações podem gerar efeitos antagônicos ou sinérgicos.<sup>[55]</sup>

Podemos sistematizar de três formas os efeitos de interação entre os componentes de uma blenda, em relação às reações de degradação iniciada por processos térmicos e fotoquímicos.<sup>[53]</sup>

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

O caso da migração de moléculas ou radicais livres de baixa massa molar se refere especificamente, à difusão dos produtos da degradação de um componente da blenda para outro. Essas espécies oriundas de um componente modificam a cinética de degradação do outro componente, acelerando ou retardando essas reações. A ação destes produtos de degradação vai depender fortemente da miscibilidade dos componentes da blenda. Se forem miscíveis, a distância de migração é necessariamente muito mais curta do que em blendas imiscíveis, com separação de fases bem definida. Além disso, a migração é mais favorecida para radicais livres ou produtos da degradação de baixa massa molar, do que para macroradicais ou produtos de alta massa molar. Na presença de um agente compatibilizante a situação se complica, porque ele se localiza na interface entre os componentes da blenda imiscível e, portanto, a migração dos seus produtos de degradação pode ser facilitada.<sup>[53]</sup>

Nas blendas miscíveis a interação entre os produtos da degradação não depende de migração de uma fase para a outra, enquanto que nas imiscíveis é necessário que ocorra a migração de uma fase a outra, para que ocorra a interação.<sup>[56]</sup>

## **1.6 – Aditivos pró-oxidantes**

As poliolefinas, como outros polímeros sintéticos, não são originalmente biodegradáveis. Essa característica está relacionada com sua hidrofobicidade e alta massa molar, além da falta de grupos funcionais reconhecíveis pelo sistema enzimático microbiano. Os microrganismos podem degradar parafinas não-ramificadas com massa molar de até 450 g/mol, como o triantadano  $C_{32}H_{66}$ , mas não polímeros que possuem massa entre 200.000 e 500.000 g/mol, como o PE e PP.<sup>[57]</sup>

Outra razão para a baixa degradabilidade das poliolefinas no meio ambiente é a presença de aditivos estabilizantes térmicos e de processo, que estão presentes em todas as formulações comerciais, para prevenir a oxidação do polímero durante o processamento e durante seu uso na aplicação em questão.<sup>[58]</sup>

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para facilitar a degradação das poliolefinas, sendo que a mais utilizada atualmente é a incorporação de grupos carbonila na cadeia polimérica por meio do emprego de aditivos chamados “pró-oxidantes”. As bases desses aditivos são íons de metais de transição, na forma de estearato ou outro complexo ligante, sendo os mais comuns os estearatos de  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  ou  $Co^{+2}$ . Segundo alguns autores, na presença de oxigênio, esses aditivos iniciam a degradação do polímero pela produção de radicais livres, que irão reagir com o oxigênio gerando grupos carboxilas e cetonas, transformando-o num polímero oxidado. Calor e luz UV são os principais iniciadores para a oxidação das poliolefinas contendo aditivos pró-oxidantes.<sup>[59,60]</sup>

O mecanismo mais aceito, porém, é o de Haber-Weiss, que estabelece que esses complexos catalisam a decomposição do hidroperóxido para iniciar o processo radicalar de degradação oxidativa (Figura 5).<sup>[13,53,62]</sup> Assim, a ação catalítica dos pró-oxidantes conduz a uma quebra das cadeias poliméricas e a geração de compostos oxidados de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e aldeídos.<sup>[61]</sup>

A peroxidação provoca também uma modificação hidrofílica da superfície, favorecendo dessa maneira o ataque dos microrganismos que, por sua vez, podem bio-

assimilar os produtos de baixa massa molar gerados durante a degradação termo-oxidativa ou foto-oxidativa. Estudos comprovaram que o calor gerado pela atividade microbiana no solo (30-55 °C) é suficiente para fragilizar, em poucos meses, filmes de PE contendo agentes pró-oxidantes.<sup>[15]</sup>

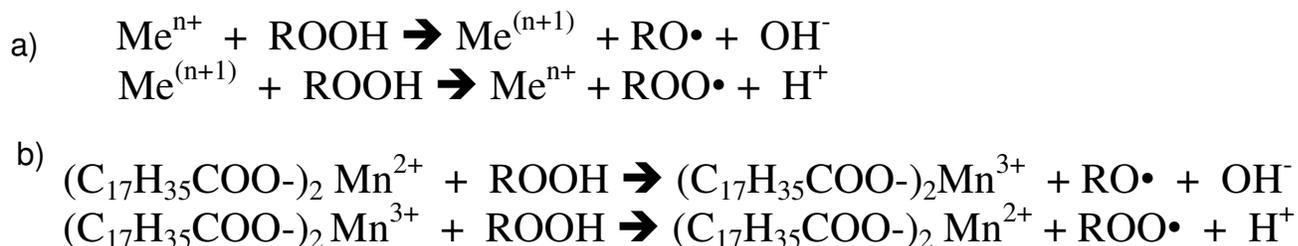


Figura 5: Decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos: a) mecanismo Catalítico de Haber-Weiss; b) adaptação ao esterato de manganês.<sup>[53,62]</sup>

Devido a maior possibilidade de difusão do pró-oxidante e do oxigênio molecular na região amorfa do polímero, a oxidação predomina nesta fase, onde estes elementos estão em maior abundância. Manifesta-se macroscopicamente, por perda das propriedades mecânicas e fragmentação do material enquanto que, microscopicamente, ocorre a ruptura das cadeias que estão na interface entre as regiões amorfa e semicristalina, além do aumento da hidrofiliçidade. Dessa maneira, a degradação é altamente influenciada pelo grau de cristalinidade do polímero e provoca interrupção da conectividade de suas regiões semicristalinas.<sup>[60,61]</sup>

O tipo de envelhecimento também tem grande influencia na degradação do PEBD contendo pró-oxidante. Foi constatado que o efeito degradativo do envelhecimento térmico é maior do que por luz UV em amostras deste polímero contendo estearato de cobalto.<sup>[63]</sup>

Resultados similares também têm sido reportados na literatura para o uso de estearato de manganês como aditivo pró-oxidante em filmes de PEBD. Nesses estudos observou-se que a concentração de oxigênio não influencia a taxa de degradação termo-oxidativa, enquanto a temperatura e concentração dos aditivos são fatores determinantes na aceleração da degradação destes filmes.<sup>[58,61]</sup>

No PP, a adição de estearatos de metais de transição, como titânio, vanádio, manganês, cério e cobalto, tem mostrado um efeito pronunciado em sua degradação

termo-oxidativa. A ordem ou poder catalítico de oxidação observado pela técnica de quimioluminescência para os estearatos destes metais é mostrada abaixo.<sup>[65]</sup>

Co > Cr > Mn > Ce > Cu > Ni > V > Zn > Ti >> PP sem aditivos

Sais contendo manganês, tem sido reportados na literatura como um dos melhores pró-degradantes das poliolefinas.<sup>[66]</sup> Por outro lado, esse metal também tem um importante papel na nutrição de plantas como a soja e, para seu cultivo em muitas regiões, o solo tem que ser corrigido com uma dosagem extra do mesmo.<sup>[67]</sup>

### 1.7 – Oxibiodegradação

Os plásticos oxibiodegradáveis, podem retornar ao ecossistema por meio de duas etapas: abiótica e biótica (Figura 6). A degradação abiótica é controlada pela intensidade da foto e da termo-oxidação e produz fragmentos oxidados com rápida perda de massa molar. A redução da massa molar do PE para valores de aproximadamente 40.000 g/mol combinada com a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio, pode levar ao início da biodegradação. Assim, na etapa biótica, esses fragmentos oxidados são passíveis de serem colonizados por microrganismos que utilizam o polímero como substrato.<sup>[15]</sup>

A morfologia heterogênea de blendas, também pode aumentar a taxa de degradação biótica e abiótica, por facilitar o processo de hidrólise e, conseqüentemente, o da biodegradação.<sup>[68]</sup>

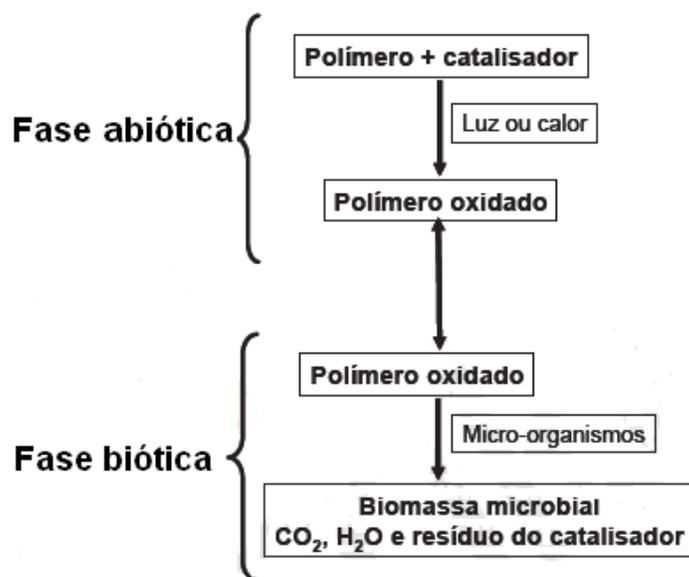


Figura 6: Esquema da degradação induzida pelos catalisadores oxo-bio.<sup>[15]</sup>

Esse processo ainda é motivo de grande controvérsia na literatura e vários estudos já foram efetuados para comprovar a efetividade do mesmo em filmes de PE. Para o PP, entretanto, há pouquíssima referência científica sendo que, o consenso é atribuir ao mesmo um comportamento semelhante ao PEBD, em função de ambos conterem carbonos terciários.

Para elucidar, os artigos sobre PE mais relevantes são discutidos a seguir:

*Pometto e cols.* sugeriram que microrganismos produtores de enzimas *lignolítica* e *peroxidase* são capazes de quebrar estruturas recalcitrantes como a da lignina. Esses microrganismos e suas enzimas produzem radicais livres como superóxidos, que são mediadores difusíveis na ação da oxidação.<sup>[69]</sup>

*Kounty e cols.* consideraram que o mecanismo de degradação da lignina pode ser semelhante ao do PE devido a sua molécula também ter caráter recalcitrante. Dessa forma, durante a biodegradação do PE, moléculas pequenas derivadas do metabolismo de microrganismos podem penetrar dentro do material e acelerar sua oxidação. Eles trabalharam com poliolefinas oxidadas submetidas ou não ao tratamento térmico e incubadas em cultura de *Rhodococcus rhodochrous*, e verificaram que as amostras tratadas liberavam compostos de baixa massa molar para um meio aquoso, os quais foram completamente consumidos em quatro dias por essas bactérias. Por outro lado, as amostras sem o tratamento não apresentaram a liberação de compostos durante a incubação. Propuseram também, que devido às poliolefinas serem moléculas complexas, sua degradação seria resultado de um sinergismo microbial. Assim, a biodegradação destes polímeros seria feita por meio de comunidades de microrganismos presentes no solo, que possuem uma faixa de enzimas e outros metabólitos bem mais ampla do que as culturas puras.<sup>[70]</sup>

*Chiellini e cols.* analisaram a produção de CO<sub>2</sub> durante a biodegradação em solo simulado e em compostagem de amostras de PE com pró-oxidantes, tratadas termicamente. Os resultados mostraram que já houve uma diminuição da massa molar do PE durante a degradação térmica e, em relação à biodegradação, ocorreu uma taxa de mineralização de 50-60% em 6 meses no solo e de 80% na compostagem.<sup>[57]</sup>

*Kawai e cols.* demonstraram que ceras de polietileno, que apresentavam distribuição de massa molar ao redor de 1000 g/mol, foram rapidamente consumidas por microrganismos.<sup>[71]</sup>

*Albertisson e cols.* verificaram que durante a degradação abiótica do PE a taxa de formação de grupos carbonila foi aumentada por foto-oxidação, acompanhada também, de um aumento na cristalinidade. Na termo-oxidação houve liberação de compostos de baixa massa molar, primeiramente da parte amorfa do polímero, levando as cadeias remanescentes a uma maior tendência à reorganização, o que explicou o aumento da cristalinidade.<sup>[72]</sup> Eles também propuseram que o PE, por ter uma estrutura similar à parafina, provavelmente sofre um processo semelhante de biodegradação. Neste, os microrganismos e suas enzimas agiriam nos produtos de oxidação do PE oriundos da degradação abiótica, formando eventualmente ácidos graxos, que são transportados para dentro das células, onde sofrem oxidação- $\beta$  e mineralizam-se completamente em gás carbônico, água e biomassa. Entretanto, ainda não está claro se os produtos do PE são assimilados como tal pelos microrganismos, ou ainda degradados uma vez mais em moléculas menores, por processo abiótico ou biótico, antes de serem transportados para o interior das células. Eles comprovaram também, a presença de fungos sobre filmes de PEBD oxidados com estearato de manganês e enterrados em solo por três meses. Esses fungos da família *A. oryzae* foram capazes de utilizar o PE como única fonte de carbono e tiveram bom crescimento num meio contendo os filmes, com um aumento de 16 % na biomassa.<sup>[66,73]</sup>

*Barclay e cols.* estudando filmes de PEAD e PEBD contendo aditivos pró-oxidantes, observaram rápida taxa de degradação sob luz UV levando à fragmentação dos mesmos, acompanhada por um declínio em sua massa molar para níveis inferiores a 10.000 g/mol. Outra confirmação da biodegradação foi evidenciada em laboratório, mantendo os filmes a 50 °C depois da fragmentação, onde observaram que houve 60 % de mineralização após 700 dias de teste.<sup>[74]</sup>

*Iiyoshi e cols.* reportaram estudos de degradação de membranas de PE de alta massa molar por um fungo chamado *phanerochaete chrysosporium*. Sabe-se que este fungo produz manganês *peroxidase* (MnP) e a produção desta enzima foi acelerada pela adição de Mn(II) no meio de cultura, sugerindo que este metal pode agir como cofator para a enzima durante a degradação do PE.<sup>[75]</sup>

*Jakubowicz* estudou a degradação termo-oxidativa de filmes de PE e seu subsequente comportamento enterrado em solo. Usando métodos respirométricos

(evolução de CO<sub>2</sub>), pôde constatar que após 180 dias de enterramento, os microrganismos assimilaram quase 60 % dos fragmentos abioticamente oxidados do PE.<sup>[61]</sup>

*Bonora e De Corte* examinaram a degradação de filmes de PE contendo agentes pró-oxidantes e não constataram a presença de substâncias perigosas nem ecotóxicas no cultivo de plantas como agrião, lentilha e aveia.<sup>[81]</sup>

Outros estudos mais recentes mostraram que, uma vez que a oxidação tenha alcançado um determinado nível, a massa molar cai drasticamente (abaixo de 6000 g/mol), juntamente com a geração de frações oxidadas que se tornam acessíveis ao ataque dos microrganismos.<sup>[57,76]</sup> A formação de biofilmes na superfície de substratos de PE e utilização de produtos de baixa massa molar pelos microrganismos foram reportadas por grande número de autores, mas há informações limitadas relevantes às enzimas envolvidas no processo.<sup>[57,70,77,78,79,80]</sup>

Como vemos, vários autores já se dedicaram a buscar evidências para entender melhor o mecanismo de oxibiodegradação e seus detalhes, gerando grande contribuição científica. Porém, esse processo ainda traz grande controvérsia, tendo sido motivo de caloroso debate no meio acadêmico-científico nos últimos anos.

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de blendas de PHB com PP oxibiodegradáveis, segundo a norma ASTM D6003, para aplicações em utensílios moldados por injeção. Para tanto, foram avaliadas formulações destas blendas com aditivos pró-oxidantes, de forma a se investigar a ação destes na degradação do PP, por meio de medidas de resistência à tração, impacto, calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infra-vermelho (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

## **3. MATERIAIS**

- PP copolímero com densidade,  $d=0,905 \text{ g/cm}^3$ ; índice de fluidez,  $IF=8 \text{ g/10 min}$  (230 °C/2,16 kg);  $T_m=136 \text{ °C}$ ; teor de eteno=4,5 % (Petroquímica Cuyo, Buenos Aires).

- PHB com  $d=1,23 \text{ g/cm}^3$ ; IF=28 g/10 min (190 °C/2,16 kg); massa molar,  $M_w \sim 150 \text{ kg/mol}$  (Biocycle, Serrana).

- GMA (copolímero de etileno com metacrilato de glicidila, PE-*g*-GMA - Figura 7) com  $d=0,94 \text{ g/cm}^3$ ; IF=5 g/10 min (190 °C/2,16 kg);  $T_m = 105 \text{ °C}$  (Arkema, King of Prussia).

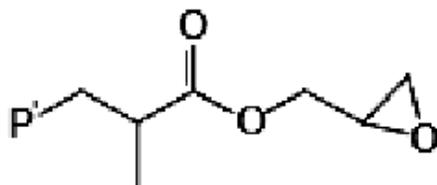


Figura 7: Estrutura química do GMA (copolímero de etileno com metacrilato de glicidila), onde P' representa a cadeia de polietileno.

- MnSt, estearato de manganês (Shepherd, Norwood)
- $\text{CeO}_2$ , óxido de cério (Rhodia, Boulogne-Billancourt Cédex)
- CoX, complexo à base de cobalto (PDQ-H Willow Ridge, Erlanger)

Os aditivos à base de Mn e Ce foram escolhidos por não serem danosos ao meio ambiente, enquanto que o a base de Co já é comercial e foi usado como referência.

#### **4. METODOLOGIA**

Primeiramente, foram analisados diferentes teores de composições PP/PHB preparadas em extrusora monorrosca, variando-se a quantidade do compatibilizante GMA, de forma a se obter o melhor balanço de propriedades das blendas resultantes. Após esta etapa, foram compostas blendas com diferentes aditivos pró-oxidantes e, novamente, analisadas as propriedades mecânicas das mesmas. As duas melhores blendas com estes aditivos seguiram para a biodegradação em solo simulado para se avaliar a redução dessas propriedades em função do tempo de enterramento.

A partir da análise dos resultados em solo simulado, a blenda com melhor performance foi novamente composta mas, desta vez, utilizando-se uma extrusora de duplarrosca (Figura 8). Esta amostra foi submetida ao envelhecimento em estufa e, posteriormente enterrada no solo simulado para se acompanhar a perda de propriedades,

bem como o processo de biodegradação por meio das técnicas de FTIR-ATR, DSC, GPC e SEM. A seguir estão detalhadas todas as etapas executadas.

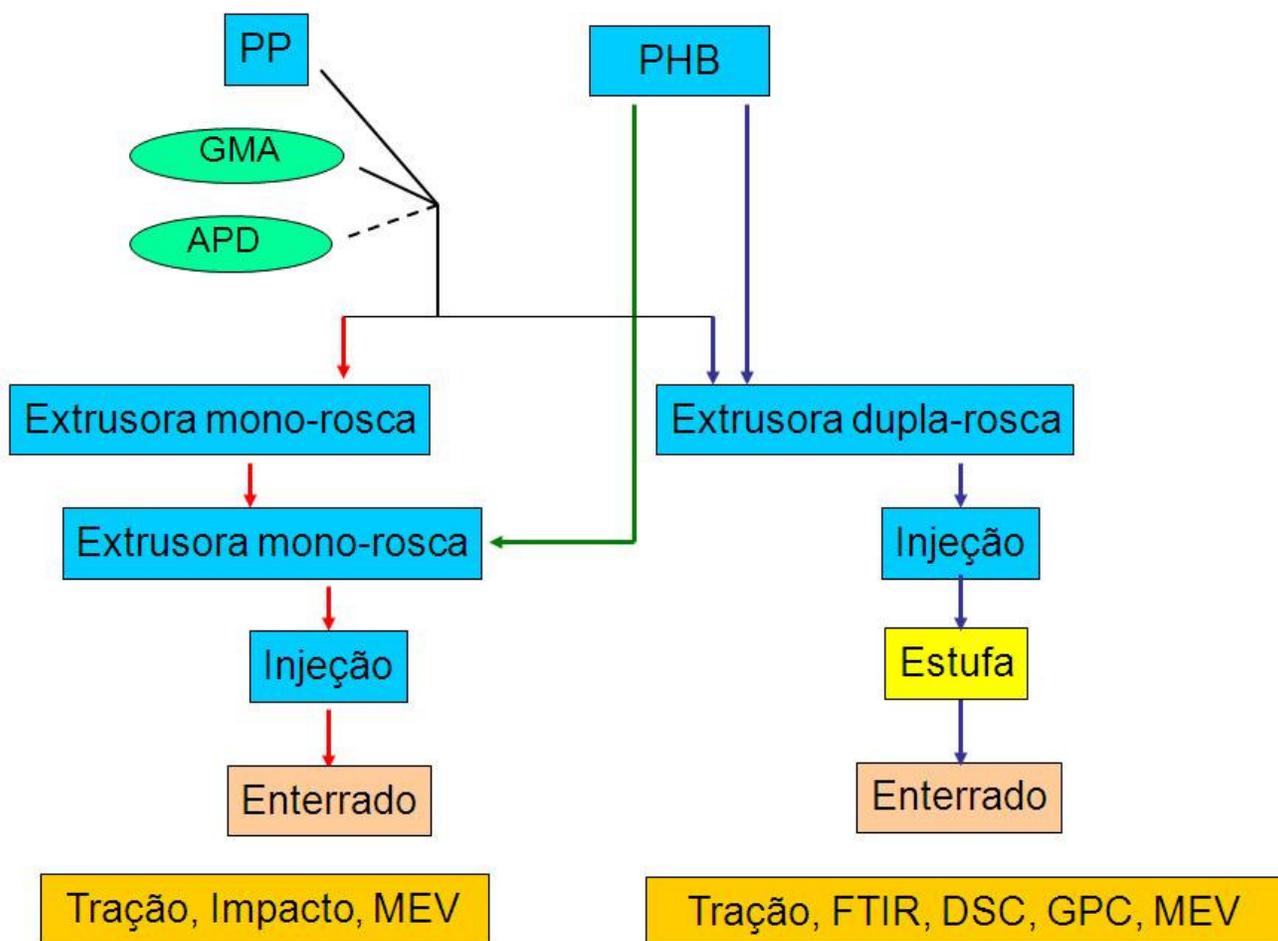


Figura 8: Esquema resumido da metodologia utilizada neste trabalho.

#### 4.1 – Preparação das blendas PP/PHB com compatibilizante GMA em extrusora monorrosca

Para esta primeira análise, utilizaram-se diferentes porcentagens de PP e PHB sem ou com o compatibilizante GMA em concentrações de 3 ou 5% em massa, reduzindo-se o teor de PP proporcionalmente, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição das blendas PP/PHB sem ou com GMA.

<b>Sem GMA</b>	<b>3% em massa GMA</b>	<b>5% em massa GMA</b>
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b>PP/PHB (% em massa)</b>
100/0	97/0	95/0
80/20	77/20	75/20
60/40	57/40	55/40
40/60	37/60	35/60
20/ 80	17/80	15/80
0/100	0/97	0/95

#### *4.1.1 Preparação do concentrado PP + compatibilizante*

Foram preparadas amostras de 2 kg misturando-se manualmente, o PP com as quantidades de GMA mencionadas na Tabela 2. Essas misturas foram processadas em extrusora de rosca simples Miotto (ELM-25, São Bernardo Campo, diâmetro=25 mm, L/D=25). Os parâmetros de extrusão utilizados foram: perfil de temperatura de 190/ 200/ 210/ 220 °C da alimentação até a matriz, rotação de 50 rpm e pressão de 200 bar. Os espaguetes foram resfriados em calha de água, secos com ar comprimido e picotados.

#### *4.1.2 Preparação das blendas PP/PHB + compatibilizante*

As amostras preparadas no item 4.1.1 foram misturadas manualmente com PHB, nas concentrações mostradas na Tabela 2. Essas misturas foram secadas por 3 h à 80 °C em estufa e processadas novamente na extrusora de rosca simples ELM-25, nas mesmas condições descritas no item anterior.

#### *4.1.3 Preparação dos corpos de prova (cp)*

O material granulado foi secado novamente por 3 h a 80 °C em estufa e cp de tração e impacto Izod, com 3,2 mm de espessura, foram moldados na injetora PIC 140 (PIC, Brasil, força de fechamento=140 ton, capacidade de injeção=200 g), utilizando-se os seguintes parâmetros: perfil de temperatura de 140/ 150/ 160/ 170 °C da alimentação até o bico, pressão de injeção de 30 a 40 bar, temperatura do molde de 70 °C, velocidade de injeção de 20 %, e tempo de resfriamento de 6 s.

#### 4.1.4 Testes Mecânicos

Para se verificar a diferença nas propriedades, foram feitos testes mecânicos avaliando-se a tensão na força máxima, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura em tração e impacto Izod com entalhe.

Depois de injetados e antes da realização dos ensaios, os cp foram condicionados por 48 h em ambiente à 23 ( $\pm 2$ ) °C e 50 ( $\pm 5$ ) % de umidade relativa, UR.

Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 para materiais sem fibra na máquina de testes universal Kratos (K2000NP, Cotia), com velocidade de deslocamento de 50 mm/min, célula de carga de 2000 kgf e distância entre as garras de 115 mm. O impacto Izod com entalhe foi feito à 23 °C utilizando-se uma entalhadeira EMIC (DL3000, São José dos Pinhais) e um equipamento Microtest, (M09, Taipei-Taiwan) com martelo de 0,5 J, de acordo com a norma ASTM D256-02.

Foram utilizados nos ensaios 10 cp e calculadas as médias dos valores obtidos e o desvio padrão. Pela análise dos resultados definiu-se a melhor concentração de aditivo compatibilizante GMA, que foi utilizada para a continuação dos experimentos.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Para a observação da morfologia das blendas, as amostras foram submetidas à fratura criogênica em nitrogênio líquido e, posteriormente revestidas com ouro e paládio (Au/Pd) por *sputtering*, à 5 kV e corrente de 40 mA por 60 s.

As micrografias das regiões fraturadas foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol (JSM-6360LV, Tokyo) com aumentos de até 5000x, operando com aceleração de elétrons à 20 keV.

### 4.2 – Preparação das blendas PP/PHB/GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes em extrusora monorroscas

Após a definição do melhor teor de compatibilizante, utilizou-se essa composição como base para analisar o efeito dos agentes pró-oxidantes do PP nas propriedades mecânicas da blenda. Para isso, a extrusão ocorreu novamente em duas etapas, mencionadas a seguir.

#### 4.2.1 Preparação do concentrado PP + compatibilizante + pró-oxidante

Nesta etapa, foram produzidas amostras de 2 kg misturando-se manualmente, o PP com 3% em massa de GMA sem e com 1% em massa de um dos aditivos pró-oxidantes, MnSt, CeO<sub>2</sub> ou CoX. Em seguida, estas amostras foram processadas na extrusora de rosca simples ELM-25 como descrito no item 4.1.1.

#### 4.2.2 Preparação das blendas PP/PHB + compatibilizante + pró-oxidante

As amostras preparadas no item 4.2.1 foram misturadas manualmente com PHB, formando blendas com as porcentagens mostradas na Tabela 3. Essas misturas foram secas e processadas novamente na extrusora de rosca simples ELM-25 como descrito em 4.1.2. Com estas amostras foram injetados corpos de prova, e realizados testes mecânicos nas mesmas condições mencionadas em 4.1.3 e 4.1.4.

Tabela 3: Composição das blendas PP/PHB/3% em massa GMA + 1% em massa de aditivo pró-oxidante.

<b>Sem pró-oxidante</b>	<b>CoX</b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>MnSt</b>
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b>PP/PHB (% em massa)</b>
97/0	96/0	96/0	96/0
77/20	76/20	76/20	76/20
57/40	56/40	56/40	56/40
37/60	36/60	36/60	36/60
17/80	16/80	16/80	16/80
0/97	0/96	0/96	0/96

Na análise dos resultados, utilizou-se o método ponderado da multiplicação dos valores obtidos (metodologia Sabc 6 Sigma), para se definir quais composições apresentavam melhor desempenho. As blendas com melhores propriedades mecânicas foram, então, submetidas ao teste de biodegradação em solo simulado, com o monitoramento da resistência mecânica e da massa em corpos de prova de tração.

### 4.3 – Biodegradação em solo simulado das blendas PP/PHB/GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes

#### 4.3.1 Preparação do solo simulado

O solo simulado foi preparado com 23% em massa de terra, 23% em massa de material orgânico (estrume de gado), 23% em massa de areia e 31% em massa de água destilada, de acordo com a norma ASTM D6003. Esses ingredientes foram homogeneizados em sacos plásticos e, após a mistura, foram determinados o pH, o teor de umidade, carbono total e nitrogênio total, ajustando-se esses parâmetros para se atingir a relação C:N~25, umidade~50% e pH~7. Esse composto foi acondicionado em bandejas plásticas armazenadas em prateleiras sem luz e em temperatura de 22 ( $\pm$  3) °C, como mostrado na Figura 9.



Figura 9: Corpos de prova enterrados em bandejas contendo solo simulado acomodadas em prateleiras sem luz.

### *4.3.2 Análise e ajuste do solo simulado*

#### *a) Determinação do pH*

Para se medir o pH, foram usados 2,5 g de solo disperso em 25 ml de água destilada. Após 5 min sob agitação a mistura foi deixada em repouso por 20 min e agitada novamente por mais 5 min. Foram realizadas leituras de pH utilizando-se um eletrodo de calomelano e um pHmetro Metrohm (780, Suíça).

#### *b) Determinação do teor de umidade*

Para se medir o teor de umidade foram usados 5 g de solo simulado secados em estufa a 110 °C, por 2 h. O resultado foi obtido em função da perda de massa ocorrida.

#### *c) Determinação do conteúdo de matéria orgânica*

Para se medir a quantidade de matéria orgânica foi utilizado o método de perda por ignição a 550 °C, usando-se o mesmo material remanescente no cadinho no qual foi feita a determinação da umidade. A amostra foi colocada na mufla, de modo a ser queimada sem inflamar e mantida nessa temperatura por mais 1 h. Em seguida, o cadinho foi colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de matéria orgânica foi obtido em função da perda de massa apurada pós-mufla.

#### *d) Determinação do carbono total*

O conteúdo de carbono total foi determinado a partir do valor de matéria orgânica, dividindo-se este pelo fator 1,8.

#### *e) Determinação do nitrogênio total*

Para se medir o teor de nitrogênio total foi utilizado o método da liga de Raney de acordo com a norma ABNT NBR 7127 :1991 (antiga MB-1167, 1991).<sup>[82]</sup>

#### *f) Ajuste da relação C:N e do pH*

A correção da taxa C:N da mistura é feita com adição de uréia, se necessário. Caso o pH esteja menor que 7, a biodegradação pode ser inibida devido a acidificação e, para corrigí-lo, deve-se arejar mais o composto, reduzir seus resíduos alimentares ou adicionar  $\text{Ca(OH)}_2$ .<sup>[83]</sup>

### *4.3.3 Caracterização das amostras PP/PHB/GMA + pró-oxidantes*

As blendas com melhor desempenho na etapa anterior foram enterradas no solo simulado, preparado conforme os itens 4.3.1 e 4.3.2.

Após 60, 120, 150, 180 e 210 dias de enterramento, 10 cp de cada amostra foram retirados e limpos, sem que se tocasse a região exposta, segurando-os pela lateral da extremidade. Passou-se algodão embebido de água destilada sempre no mesmo sentido, tomando-se cuidado para não provocar danos à superfície do cp. Estas amostras ficaram em posição inclinada por 24 h para a secagem natural e, posteriormente foram caracterizadas.

Depois de secos, os cp foram pesados em balança analítica Mettler (AB204, Columbus) e submetidos ao ensaio de tração, analisando-se a variação da tensão na força máxima e do alongamento na ruptura, assim como a perda de massa, com tempo de permanência no solo. A formulação que apresentou o maior decaimento nas propriedades avaliadas foi utilizada na etapa posterior.

### *4.4 – Preparação das blendas PP/PHB/GMA sem e com MnSt em extrusora duplarrosca*

A composição que apresentou melhor resultado na fase anterior foi a de PP/PHB 56/40% em massa com 3% em massa GMA e 1% em massa de MnSt. Esta, juntamente com a mesma blenda sem MnSt e o PP e PHB individuais, sem e com 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt (Tabela 4), foram utilizados nesta etapa para a avaliação do comportamento em solo simulado de amostras preparadas em extrusora de duplarrosca.

Tabela 4: Composição das amostras processadas em extrusora de duplarrosca.

Sigla	Composição			
	PP (% em massa)	PHB (% em massa)	GMA (% em massa)	MnSt (% em massa)
<b>PP 100</b>	100	-	-	-
<b>PP 96</b>	96	-	3	1
<b>57/40</b>	57	40	3	-
<b>56/40/Mn</b>	56	40	3	1
<b>PHB 96</b>	-	96	3	1
<b>PHB 100</b>	-	100	-	-

O PP puro (PP 100) assim como o PHB puro (PHB 100) ou com mistura manual com GMA e MnSt (PP 96 ou PHB 96) foram extrudados diretamente, sendo que o PHB foi previamente secado por 3 h a 80 °C. Para as blendas, o PP foi primeiramente misturado com GMA ou com GMA e MnSt, manualmente em sacos plásticos e, esse concentrado foi alimentado no funil da extrusora, enquanto o PHB seco foi introduzido através do alimentador lateral no final da máquina. Todas essas amostras foram processadas em extrusora duplarrosca interpenetrante, corrotante Werner & Pfleiderer (WP-25, Tamm, diâmetro=25 mm, L/D=36), de acordo com os seguintes parâmetros de extrusão: perfil de temperatura de 130/ 140/ 150/ 160/ 160 °C da alimentação até a matriz, com rotação de 280 rpm, vazão de 20 kg/h e torque de 40 N.m. Os espaguetes foram resfriados em calha de água, secos com ar comprimido e picotados.

#### 4.4.1 *Preparação dos corpos de prova*

Após a extrusão, os materiais foram secados novamente por 3 h à 80 °C e cp de tração e impacto Izod foram moldados na injetora PIC 140, utilizando-se os mesmos parâmetros do item 4.1.3.

#### 4.4.2 *Testes mecânicos*

Foram realizados os mesmos testes mecânicos descritos no item 4.1.4. Com esses resultados, foi possível fazer uma comparação entre a blenda processada na extrusora monorrosca com a da duplarrosca, observando-se a variação da tensão, módulo, alongamento e impacto.

#### *4.5 - Envelhecimento em estufa*

As composições preparadas em 4.4 foram submetidas ao envelhecimento em estufa Marconi (MA035, Piracicaba) para acelerar a degradação do PP, induzida pelo aditivo pró-oxidante. Para isso, as amostras permaneceram por 10 dias à 90 °C. Após este período foram pesadas e submetidas à ensaios de tração como descrito em 4.1.4. Com isso, verificou-se a variação da tensão na força máxima e do alongamento na ruptura, bem como a redução de massa desses materiais, calculando-se a diferença entre os resultados iniciais e pós-estufa.

#### *4.6 - Biodegradação em solo simulado das amostras envelhecidas em estufa*

Após o envelhecimento em estufa, as seis composições descritas na Tabela 4 foram enterradas em solo simulado para se avaliar a variação de propriedades e da massa ao longo do tempo, usando-se os cp de tração.

A cada 30 dias de enterramento, durante um período total de 180 dias, 10 cp de cada amostra foram retirados, limpos e pesados como descrito em 4.3.3 e caracterizados por ensaios mecânicos, calorimétricos, espectrométricos, cromatográficos e micrográficos, para se avaliar o mecanismo do processo de biodegradação ocorrido nestes materiais.

##### *4.6.1 Caracterização das amostras*

###### *a) Gravimetria e ensaios mecânicos*

Foi determinada a perda de massa, bem como realizados testes de tração conforme descrito em 4.1.4, analisando-se a variação da tensão na força máxima e do alongamento na ruptura, com o tempo de enterramento.

## *b) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)*

As medidas espectroscópicas vibracionais foram feitas utilizando o equipamento Nicolet (Nexus 470, Waltham). Essas medidas podem ser conduzidas de duas maneiras nesse equipamento: por transmissão ou por ATR.

Para estes ensaios os cp de tração foram fixados no acessório de ATR. Esse acessório é constituído por um cristal de Germânio (Ge) e por dois espelhos planos, um com a função de orientar o feixe incidente e outro com a função de orientar o feixe de saída. Ao atravessar o cristal, o feixe penetra uma pequena parte da superfície da amostra e sofre reflexão. Este sinal refletido passa por um detector e é decodificado.

A análise foi feita em duplicata e, como não houve diferença significativa entre esses espectros, utilizou-se o de melhor relação sinal/ruído.

As leituras foram realizadas com intervalos de varredura de  $1\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . A região da carbonila ( $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ) foi monitorada para se avaliar a degradação do PP, relacionando-se a banda próxima a  $1720\text{ cm}^{-1}$  atribuída à ligação C=O com uma banda invariável em  $1380\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C-H, dividindo-se o valor da intensidade de absorvância de ambas.<sup>[84,85]</sup> Para o PHB monitorou-se o aparecimento de uma banda próxima a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação da ligação C=C devido à sua degradação.<sup>[32]</sup> Para que fosse possível comparar os espectros obtidos entre os períodos de degradação, fez-se a normalização das bandas, de modo que sempre a maior fosse 1 (100%) e as demais apresentassem valores relativos a essa, utilizando-se a ferramenta *Normalize Scale*. Após a normalização, foram obtidas as subtrações dos espectros das composições virgens, envelhecidas em estufa e após o período de enterramento em solo, empregando-se a ferramenta *Subtract*.

## *c) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

Essa análise foi realizada por meio de medidas em calorímetro TA Instruments (Thermal Analyser 2100, New Castle), sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  no intervalo de 0 a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com dois ciclos de aquecimento para se eliminar a história térmica das amostras. A temperatura de fusão cristalina foi determinada e o grau de cristalinidade calculado pelo valor da entalpia de

fusão ( $\Delta H$ ) dos polímeros em questão. Utilizaram-se os valores de  $\Delta H=209$  J/g para o PP e 146 J/g PHB, referentes a 100 % de cristalinidade destes polímeros.<sup>[29,86]</sup>

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

Esta é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. As distribuições são contínuas, mas em termos de frações são discretas. Numa primeira etapa foi feita a extração do PHB da blenda com clorofórmio a frio e, esta solução foi injetada no GPC com intervalos de aquecimento de 30 min, obtendo-se assim a massa molar ( $M_w$ ) do PHB. Foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência, marca Agilent (Varian 9002-SDS, Santa Clara), equipado com injetor Rheodyne, modelo 7125, detector de índice de refração, Star 9040, e integrador Varian 4400. O PP remanescente na amostra foi dissolvido em triclorobenzeno a 140 °C e também injetado no GPC, para determinação de sua massa molar. Foi utilizado poliestireno como padrão.

#### *e) Microscopia Eletrônica de Varredura*

Para a observação da morfologia superficial das blendas pós-enterramento, utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 4.1.5.

### *4.7 - Exposição ambiental da blenda PP/PHB/GMA/MnSt*

Nesta etapa os cp da blenda PP/PHB 56/40% em massa com 3% em massa GMA e 1% em massa MnSt foram submetidos à exposição ambiental por um período de 180 dias na estação da Faculdade de Engenharia Mecânica, conforme Figura 10. Sessenta cp foram posicionados com a entrada de injeção virada para cima, em um suporte com 23º de inclinação voltado para o norte, com as seguintes coordenadas geográficas: Latitude 22º 49' S e Longitude 47º 4' W ( $\pm 6$  m, GPS, Garmin Etrex). Dez cp foram ensaiados de imediato e dez foram mantidos como controle em uma sala escura, com temperatura e umidade controladas 23 ( $\pm 2$ ) °C e UR = 50 ( $\pm 5$ ) %, para a avaliação no final do período de exposição.



Figura 10: Corpos de prova posicionados no painel de exposição da Unicamp.

#### *4.7.1 - Caracterização do material*

A cada 30 dias de exposição, dez cp foram retirados do painel e limpos, como descrito em 4.3.3. As amostras foram, então, submetidas ao teste de tração como descrito em 4.1.4 e à análises de espectroscopia e calorimetria, conforme itens 4.6.1 a, b e c. Estas caracterizações foram efetuadas nas faces das amostras diretamente expostas à radiação, na região próxima ao ponto de injeção.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ***5.1 – Propriedades das blendas PP/PHB sem e com compatibilizante GMA, processadas em monorroscas***

#### *5.1.1 Testes Mecânicos*

Os resultados dos testes de tensão na força máxima, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura em tração e impacto Izod com entalhe, que visaram verificar a eficiência do compatibilizante GMA nas blendas PP/PHB são apresentados na Tabela 1

(do Anexo) e nos gráficos de tendência das Figuras 11 a 14, para facilitar a análise das propriedades avaliadas.

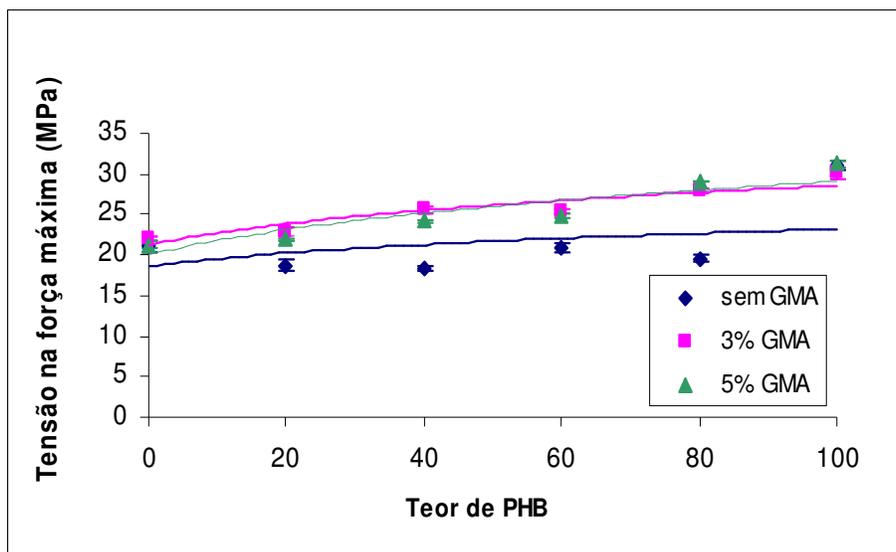


Figura 11: Variação da tensão na força máxima em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA.

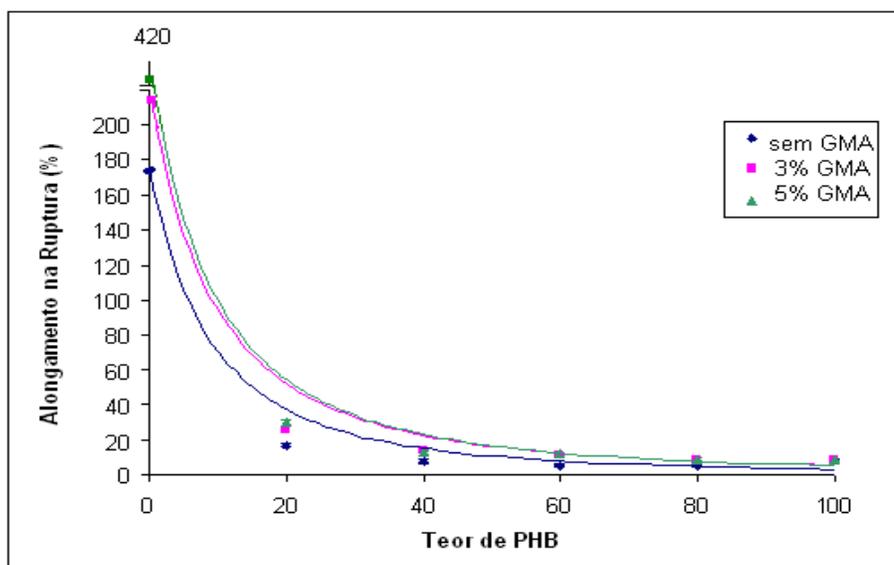


Figura 12: Variação do alongamento na ruptura em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA.

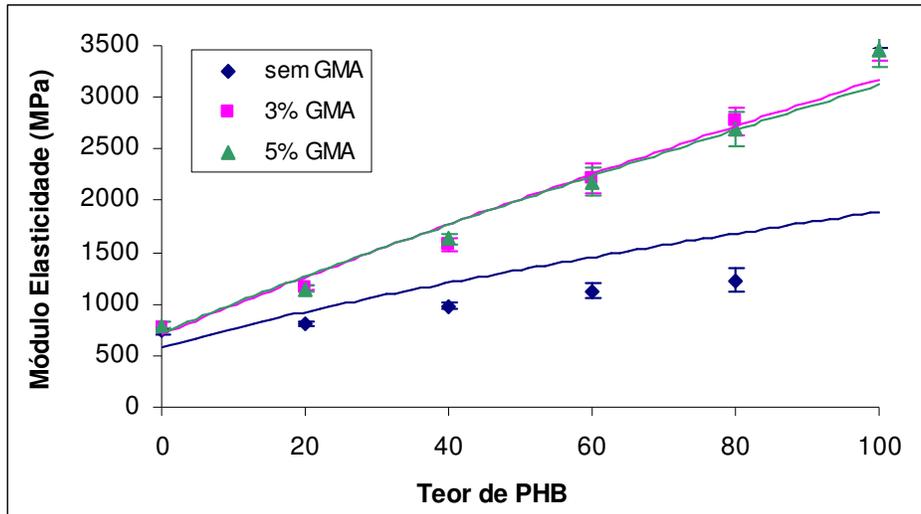


Figura 13: Variação do módulo de elasticidade em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA.

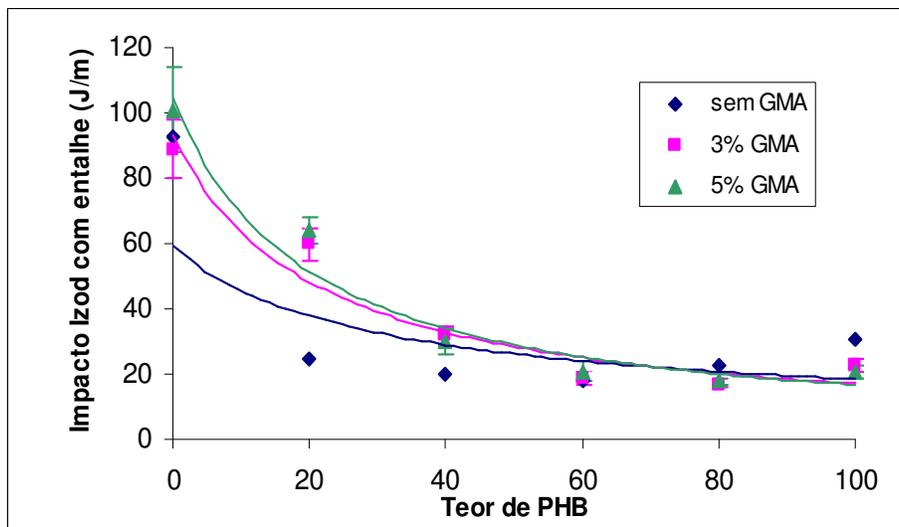


Figura 14: Variação da resistência ao impacto Izod em função da composição das blendas PP/PHB com diferentes teores do agente compatibilizante GMA.

A análise desses resultados demonstra que, à medida que a concentração do PP aumenta, há uma redução da tensão na força máxima e do módulo elástico mas, por outro lado, um aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto Izod. Esta era uma característica esperada, pois a adição do PP foi feita com o propósito de aumentar a tenacidade do PHB.<sup>[87,88]</sup>

É possível observar também que as blendas com concentrações de 3 e 5% em massa de GMA apresentaram desempenho superior às sem compatibilizante. Isto demonstra que a utilização desse aditivo é eficiente para a compatibilização do PP/PHB, conforme mencionado na literatura, devido à reatividade do grupo epóxi do GMA com os grupos carboxílicos terminais dos poliésteres (Figura 15).<sup>[50, 51, 52]</sup>

Como o custo do GMA é alto em relação ao dos polímeros e ambas concentrações de GMA apresentaram valores semelhantes, optou-se por 3% em massa, que mostrou a melhor relação custo/benefício.

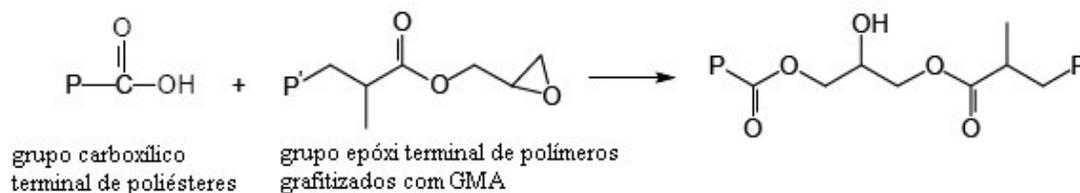


Figura 15: Esquema da reação entre um poliéster e um polímero grafitizado com metacrilato de glicidila (GMA).

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 16 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as diferentes concentrações de PP e PHB nas blendas contendo 3% em massa de GMA. Analisando-se essas imagens, observa-se que a blenda 77/20 é composta por domínios de PHB dispersos em uma matriz de PP, enquanto o oposto ocorre com as composições 37/60 e 17/80. Já a blenda 57/40 apresenta fases cocontínuas, onde quase não se nota a separação das mesmas, quando se utiliza esse teor de GMA.<sup>[49]</sup>

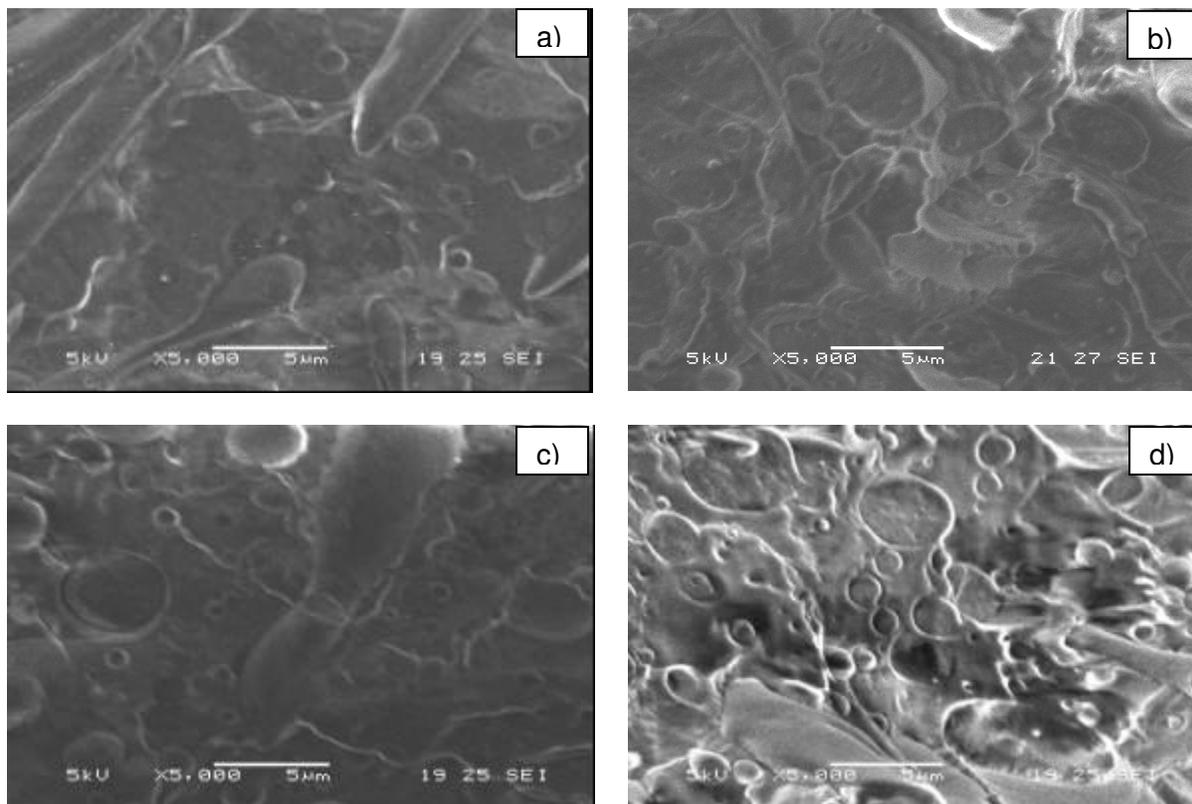


Figura 16: Micrografias obtidas por SEM das blendas PP/PHB/3% em massa GMA de diferentes composições: a) 77/20; b) 57/40; c) 37/60; d) 17/80.

## ***5.2 – Propriedades mecânicas das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes processada em monorroscas***

Os resultados dos testes de tensão na força máxima, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura em tração e resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas PP/PHB, contendo 3% em massa de GMA e 1% em massa do aditivo pró-oxidante MnSt, CeO<sub>2</sub> ou CoX, podem ser observados na Tabela 2 (do Anexo). A última coluna desta tabela mostra a aplicação do método ponderado da multiplicação dos valores obtidos (metodologia Sabic - 6 sigma) para se determinar a blenda com aditivos pró-oxidantes de melhores propriedades mecânicas (valores superiores). Os valores destas colunas foram transpostos para a Tabela 5, onde foi possível identificar as duas blendas de melhores

propriedades mecânicas que foram as com proporção 56/40 e 36/60% em massa de PP/PHB, assinaladas na última coluna.

Tabela 5: Multiplicação dos resultados das propriedades mecânicas das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de aditivos pró-oxidantes.

PP/PHB (% em massa)	MnSt	CoX	CeO2	Mais Favoráveis
76/20	139	110	132	
56/40	194	159	198	X
36/60	154	198	201	X
16/80	120	148	156	

Observando-se as propriedades mecânicas através dos gráficos das Figuras 17 a 20 é possível verificar que a adição de qualquer um dos agentes pró-oxidantes, tende a aumentar a tensão na força máxima e o módulo elástico e, por outro lado, diminuir o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto Izod em relação às blendas de PP/PHB/GMA sem o pró-oxidante. Isto pode ser explicado por esses aditivos já causarem uma certa degradação no PP durante o processamento por extrusão e injeção, reduzindo sua massa molar, o que aumentou sua cristalinidade (dados de DSC posteriores) e, conseqüentemente, diminuiu sua tenacidade.<sup>[87,88]</sup>

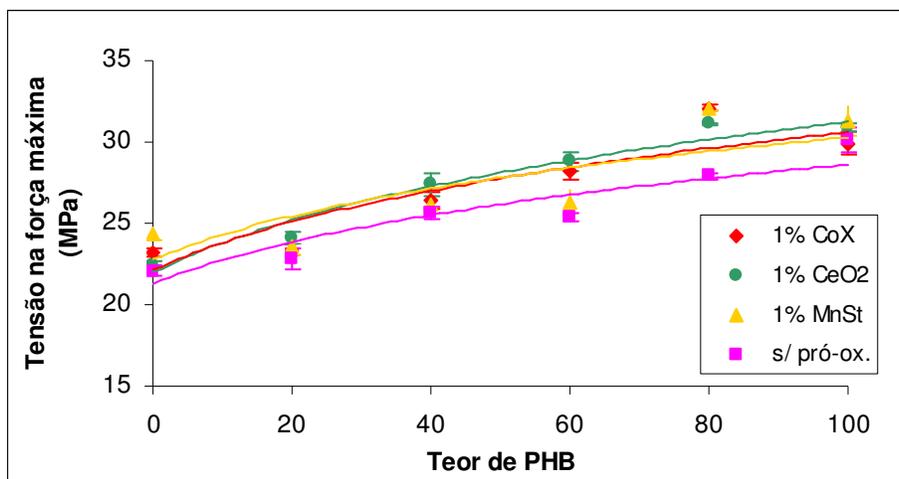


Figura 17: Variação da tensão na força máxima em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes.

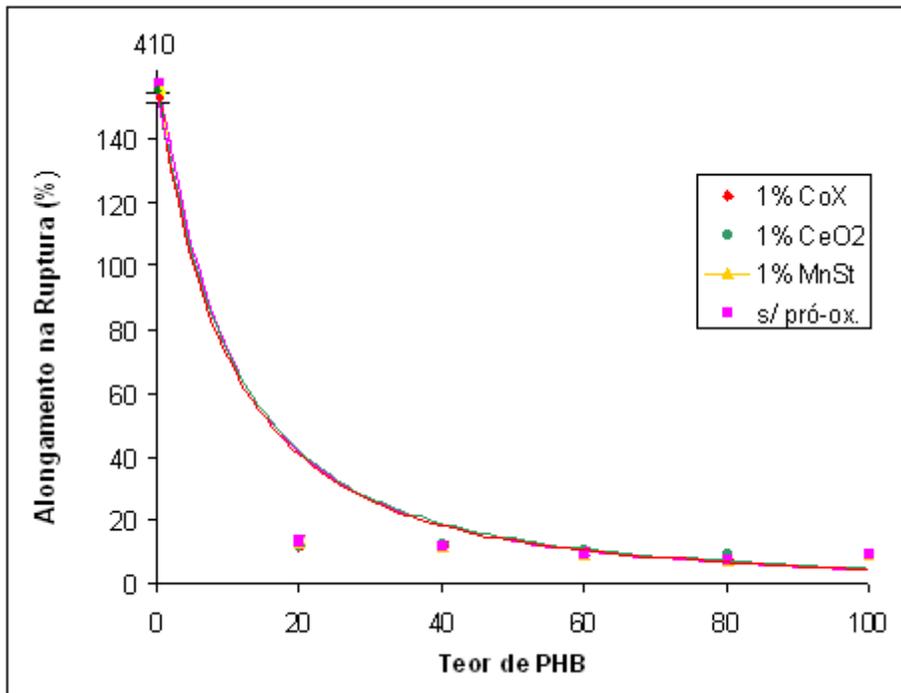


Figura 18: Variação do alongamento na ruptura em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes.

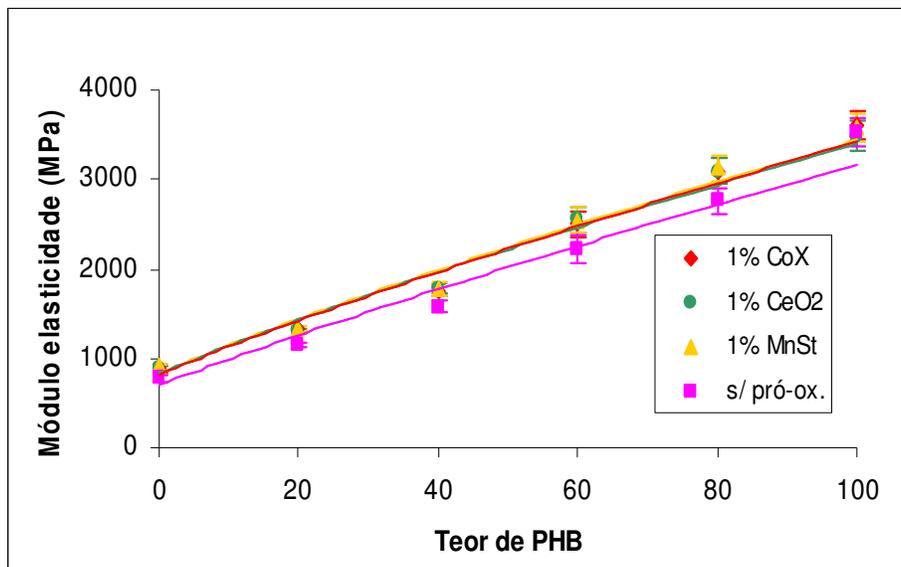


Figura 19: Variação do módulo de elasticidade em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes.

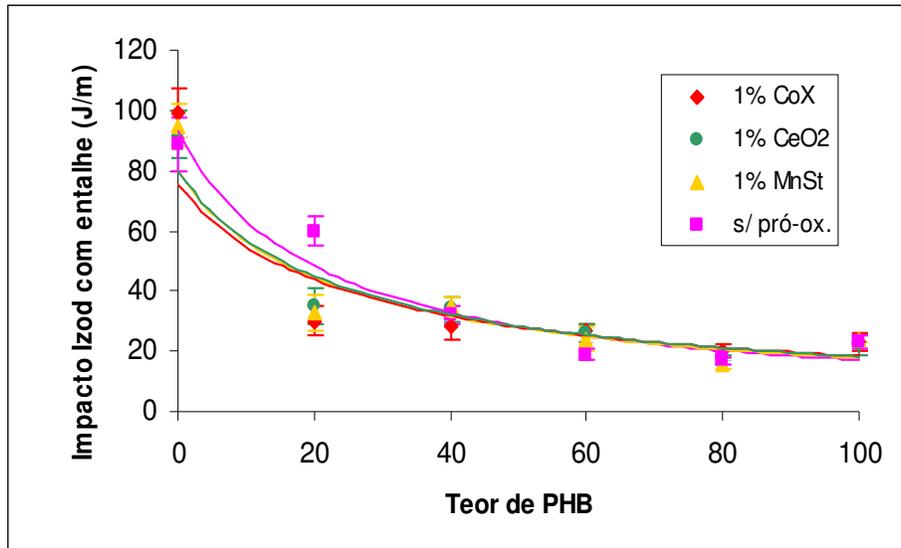


Figura 20: Variação da resistência ao impacto Izod em função da composição das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com diferentes aditivos pró-oxidantes.

### **5.3 – Avaliação da biodegradação em solo simulado das blendas PP/PHB/GMA 56/40/3 e 36/60/3% em massa com aditivos pró-oxidantes (1% em massa), processadas em monorroscas**

#### *5.3.1 Perda de tensão na força máxima em tração das amostras enterradas no solo simulado*

As variações da tensão na força máxima em tração em função do tempo podem ser observadas na Tabela 3 (do Anexo) e pelas curvas das Figuras 21 a 24. Analisando-se esses resultados, é possível observar que a blenda que apresentou a maior queda na tensão de tração foi a 56/40/Mn, com redução de aproximadamente 47%. Excetuando-se essa, para as blendas sem aditivo e as com os aditivos CoX e CeO<sub>2</sub> a de maior perda foi a 36/60, em torno de 14, 29 e 42%, respectivamente.

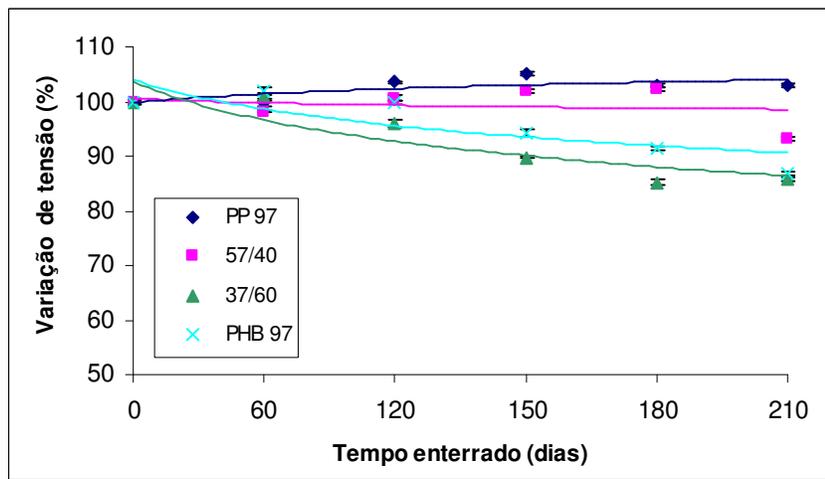


Figura 21: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA em função do tempo de enterramento.

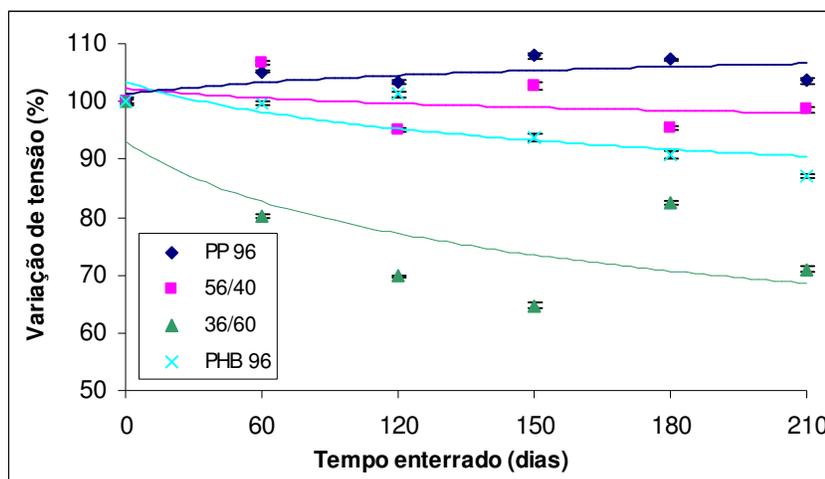


Figura 22: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CoX em função do tempo de enterramento.

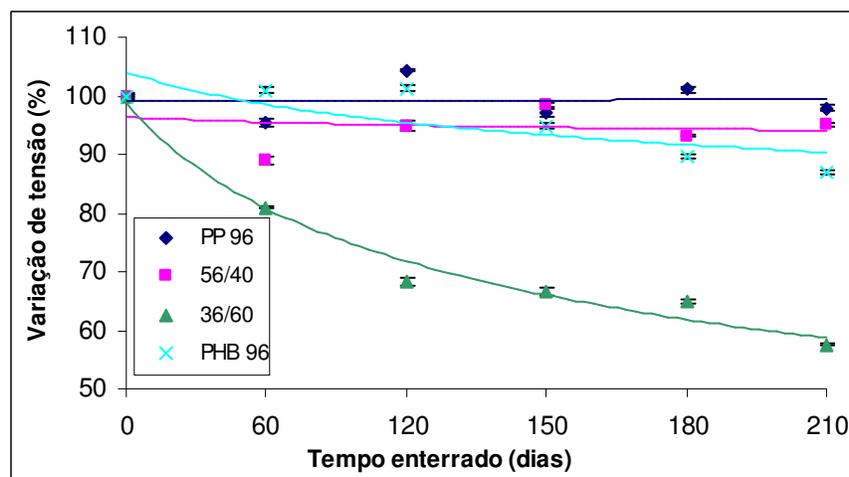


Figura 23: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CeO<sub>2</sub> em função do tempo de enterramento.

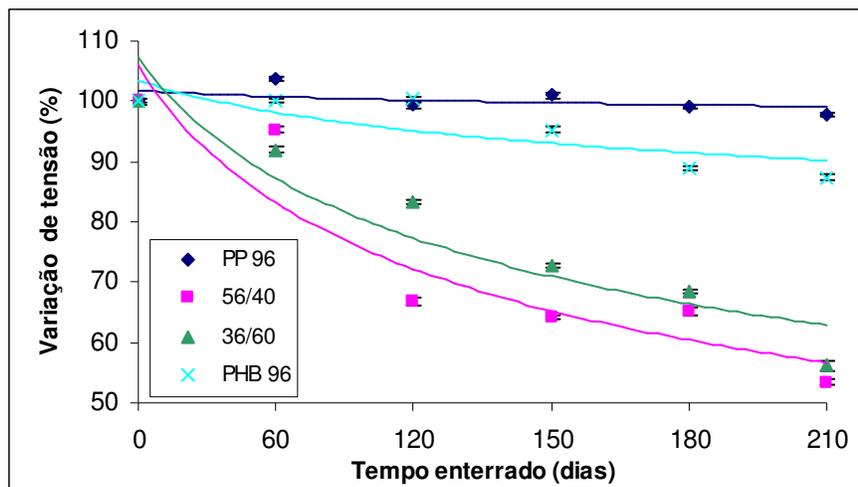


Figura 24: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt em função do tempo de enterramento.

### 5.3.2 Perda de alongamento na ruptura em tração das amostras enterradas no solo simulado

As variações de alongamento na ruptura em tração das amostras podem ser observadas na Tabela 4 (do Anexo) e nos gráficos de tendência das Figuras 25 a 28. É possível observar nestes gráficos que as blendas que tiveram a maior queda no alongamento foram a 56/40/Mn e a 36/60/Mn, ambas com redução de ~20%. Com exceção dessas, para a blenda sem aditivo e as com os aditivos CoX e CeO<sub>2</sub>, a de maior perda foi a 36/60, em torno de 13, 12 e 11% respectivamente.

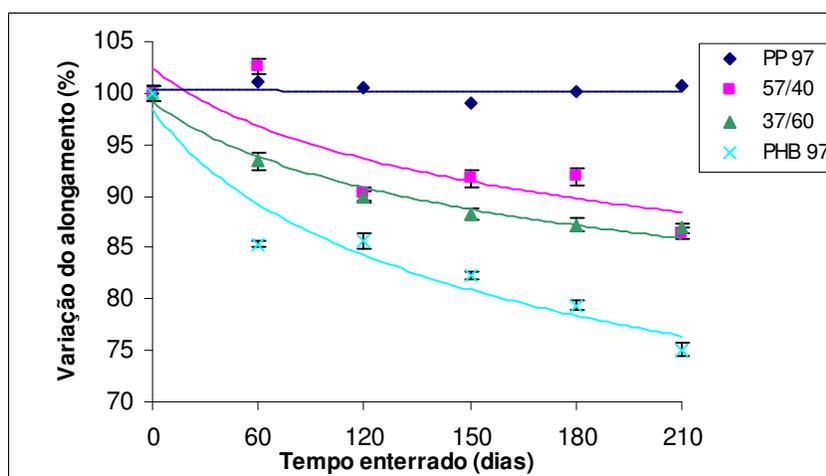


Figura 25: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA em função do tempo de enterramento.

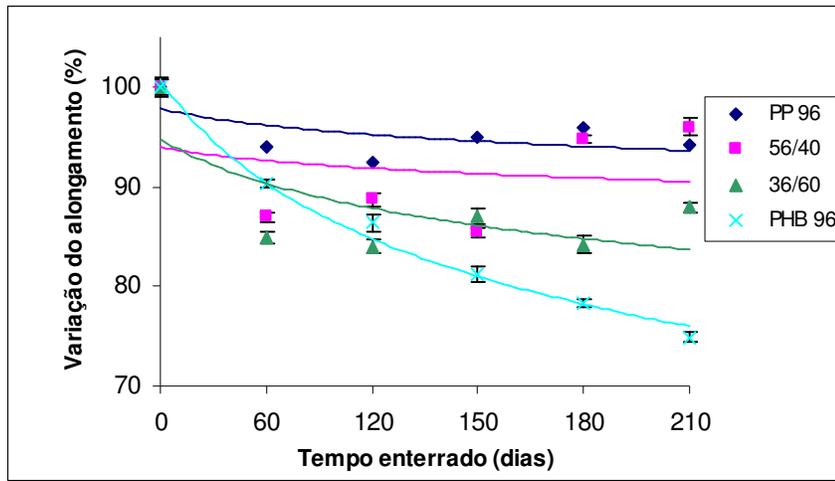


Figura 26: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CoX em função do tempo de enterramento.

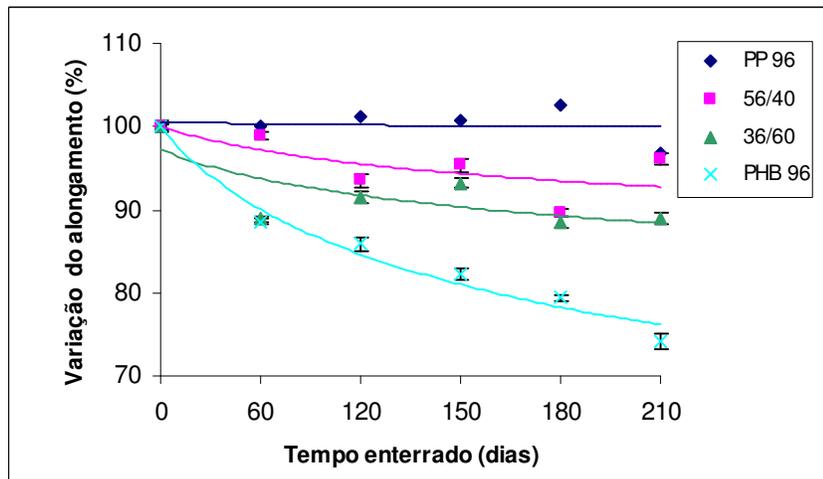


Figura 27: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CeO<sub>2</sub> em função do tempo de enterramento.

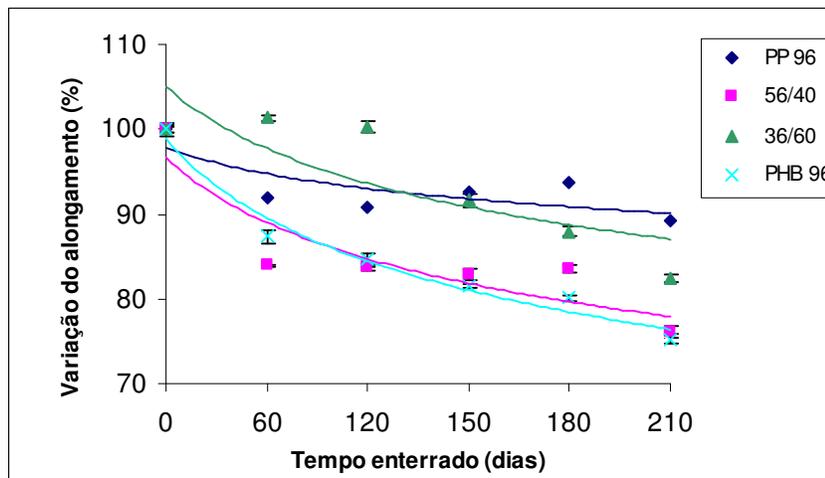


Figura 28: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt em função do tempo de enterramento.

### 5.3.3 Perda de massa das amostras enterradas no solo simulado

As perdas de massa ocorridas após o enterramento das amostras podem ser observadas na Tabela 5 (do Anexo) e nas Figuras 29 a 32, cujos gráficos representam as tendências em função do pró-oxidante utilizado. Por estes resultados, observa-se que a blenda que apresentou a maior perda de massa foi a 56/40/Mn, com redução de 16%. Excetuando-se essa, para a blenda sem aditivo e as com os aditivos CoX e CeO<sub>2</sub>, a de maior perda foi a 36/60, com cerca de 12, 15 e 12% respectivamente.

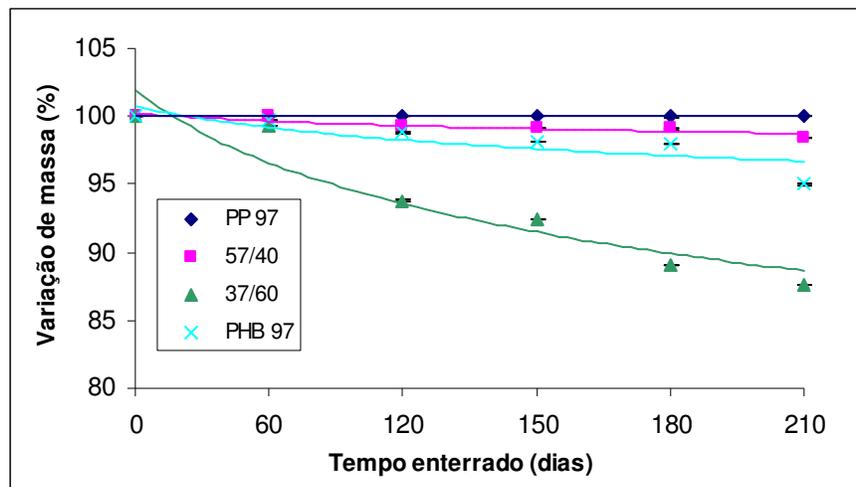


Figura 29: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA em função do tempo de enterramento.

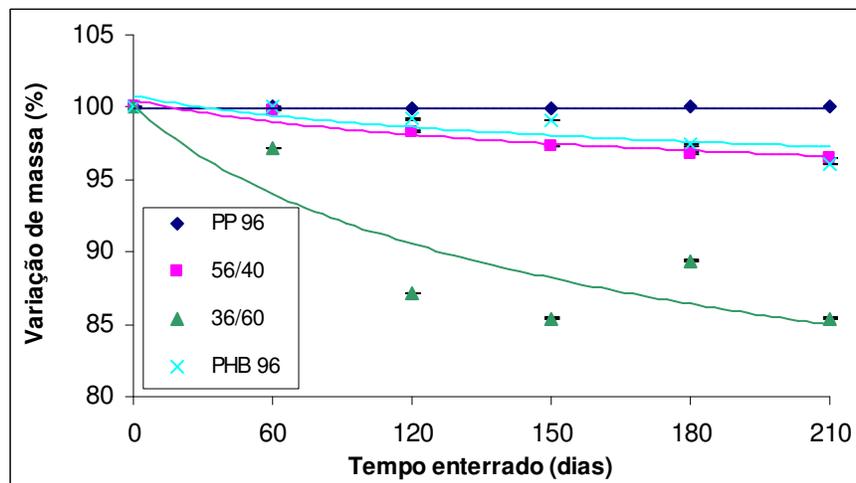


Figura 30: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em função do tempo de enterramento.

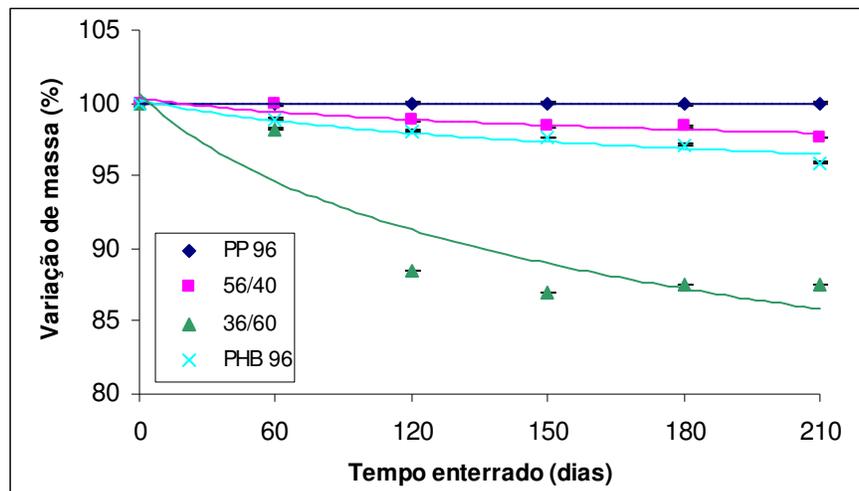


Figura 31: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de CeO<sub>2</sub> em função do tempo de enterramento.

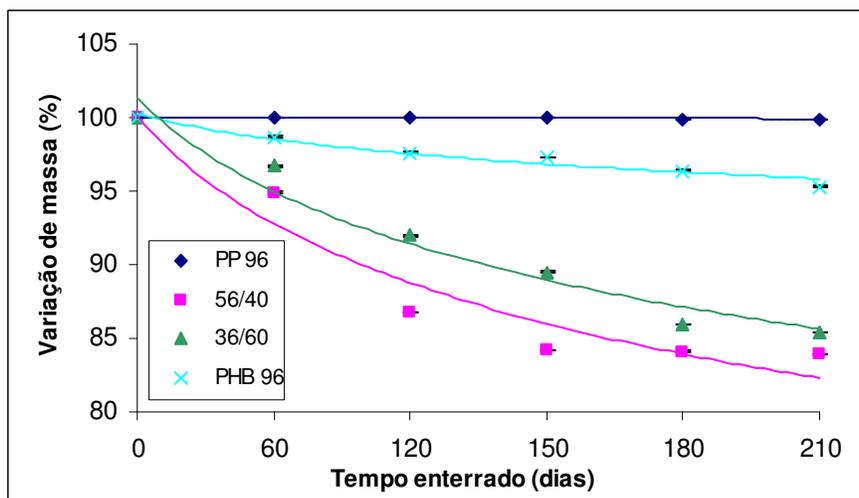


Figura 32: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt em função do tempo de enterramento.

A partir dos resultados anteriores e para facilitar a análise das propriedades avaliadas, construíram-se gráficos (Figuras 33 a 35), comparando-se o comportamento somente das blendas com o tempo de enterramento em solo simulado. Por eles confirma-se que a blenda 56/40/Mn foi a mais susceptível à biodegradação, apresentando após **210 dias** de enterramento a maior perda de tensão, alongamento e de massa, com redução de aproximadamente 47, 20 e 16%, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para vários estearatos metálicos.<sup>[86]</sup>

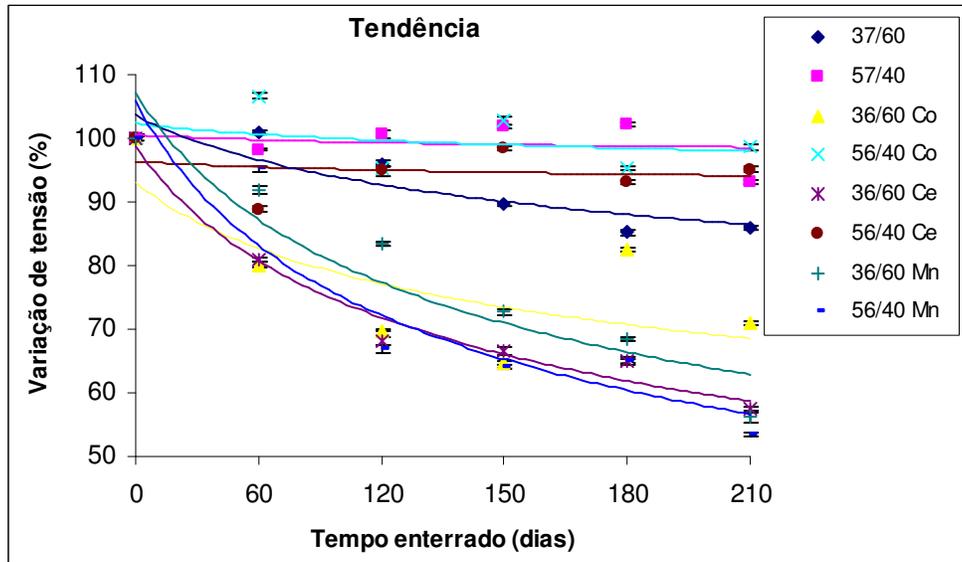


Figura 33: Variação relativa de tensão das blendas PP/PHB/GMA/pró-oxidantes em função do tempo de enterramento.

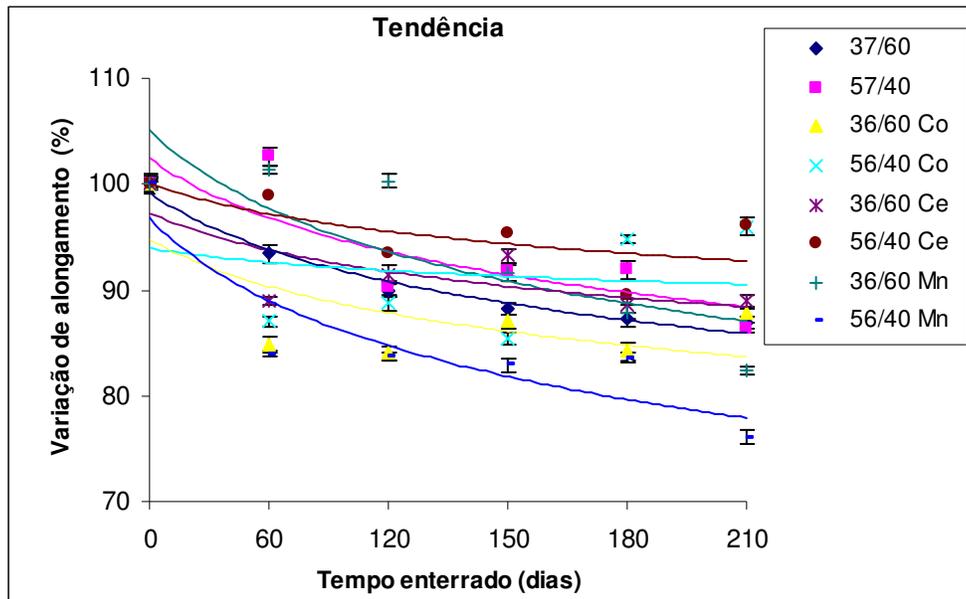


Figura 34: Variação relativa do alongamento das blendas PP/PHB/GMA/pró-oxidantes em função do tempo de enterramento.

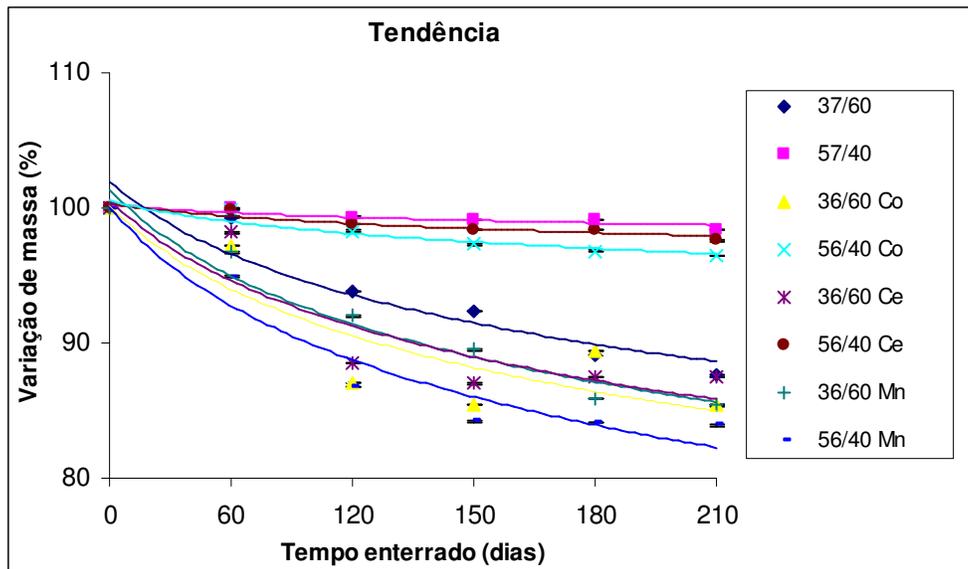


Figura 35: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/GMA/pró-oxidantes em função do tempo de enterramento.

#### 5.4 – Caracterização da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em extrusora duplarrosca

A Tabela 6 mostra a variação da tensão, módulo, alongamento em tração e impacto Izod, das amostras processadas em extrusora monorrosca (duas etapas de processamento) comparadas com as da duplarrosca.

Tabela 6: Testes mecânicos comparando o processamento das blendas em extrusora monorrosca e duplarrosca.

PP/PHB 56/40/Mn	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Impacto Izod (J/m)
<b>Monorrosca</b>	26 ( $\pm 1$ )	1781 ( $\pm 75$ )	12 ( $\pm 1$ )	35 ( $\pm 3$ )
<b>Duplarrosca</b>	19 ( $\pm 1$ )	1434 ( $\pm 53$ )	14 ( $\pm 1$ )	45 ( $\pm 4$ )

Pela análise dos resultados conclui-se que o módulo e a tensão das amostras extrudadas em duplarrosca em relação à monorrosca diminuíram, enquanto que o alongamento e o impacto aumentaram. Uma explicação para esses resultados pode ser atribuída à diferença de configuração dos dois processos. Enquanto na ELM-25, o PHB foi alimentado no funil da máquina, na WP-25 foi adicionado por um alimentador lateral no

final da extrusora, o que diminui o tempo em que o mesmo fica exposto à alta temperatura do processamento, reduzindo assim sua degradação. Por outro lado, a exposição do PP a duas extrusões no caso da monorroscas, deve ter aumentado sua degradação por influência do calor (temperatura/tempo) e do pró-oxidante, o que refletiu nos dados de tração e impacto, como já discutido no item 5.2.

### **5.5 Avaliação das propriedades da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em duplarrosca, após envelhecimento em estufa**

A Tabela 7 mostra a variação de tensão na força máxima e alongamento na ruptura em tração, bem como a perda de massa das amostras processadas em duplarrosca, após passarem 10 dias em estufa a 90 °C.

Tabela 7: Retenção das propriedades pós-envelhecimento em estufa.

<b>Sigla</b>	<b>Estufa (dias)</b>	<b><math>\sigma</math> máx. (MPa)</b>	<b>Retém %</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Retém %</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Retém %</b>
<b>PP 100</b>	<b>0</b>	25,9 ( $\pm 0,3$ )	100,0	400 ( $\pm 16$ )	100,0	8,15 ( $\pm 0,02$ )	100,0
	<b>10</b>	27,1 ( $\pm 0,6$ )	102,0	399 ( $\pm 13$ )	101,0	8,15 ( $\pm 0,03$ )	100,5
<b>PP 96</b>	<b>0</b>	25,5 ( $\pm 0,6$ )	100,0	400 ( $\pm 14$ )	100,0	8,13 ( $\pm 0,03$ )	100,0
	<b>10</b>	12,6 ( $\pm 0,1$ )	49,4	20,0 ( $\pm 0,8$ )	5,8	7,40 ( $\pm 0,01$ )	91,0
<b>57/40</b>	<b>0</b>	26,4 ( $\pm 0,1$ )	100,0	14,7 ( $\pm 0,8$ )	100,0	9,15 ( $\pm 0,02$ )	100,0
	<b>10</b>	26,1 ( $\pm 0,8$ )	100,3	13,3 ( $\pm 0,8$ )	99,0	9,15 ( $\pm 0,01$ )	100,0
<b>56/40/Mn</b>	<b>0</b>	21,6 ( $\pm 0,2$ )	100,0	7,9 ( $\pm 0,1$ )	100,0	9,15 ( $\pm 0,02$ )	100,0
	<b>10</b>	21,6 ( $\pm 0,8$ )	100,0	8,4 ( $\pm 0,9$ )	102,1	8,69 ( $\pm 0,03$ )	94,7
<b>PHB 96</b>	<b>0</b>	29,8 ( $\pm 0,9$ )	100,0	9,4 ( $\pm 0,3$ )	100,0	10,7 ( $\pm 0,03$ )	100,0
	<b>10</b>	30,6 ( $\pm 0,2$ )	102,9	9,6 ( $\pm 0,4$ )	102,0	10,8 ( $\pm 0,04$ )	101,0
<b>PHB 100</b>	<b>0</b>	30,1 ( $\pm 0,4$ )	100,0	9,7 ( $\pm 0,2$ )	100,0	10,5 ( $\pm 0,01$ )	100,0
	<b>10</b>	29,9 ( $\pm 0,9$ )	100,0	10,1 ( $\pm 0,5$ )	100,0	10,5 ( $\pm 0,02$ )	100,0

Os resultados obtidos demonstram que as blendas PP/PHB/GMA sem e com MnSt praticamente não sofreram perda na tensão e no alongamento em tração após o período na estufa. Com relação à massa, a blenda com o aditivo MnSt diminuiu seu valor inicial em torno de 5 %. O PP 96 apresentou a maior perda em todas as propriedades, comprovando

a sua susceptibilidade à degradação pelo MnSt, acelerada pelo calor. O PP 100, PHB 96 e PHB 100 não sofreram nenhuma alteração na resistência à tração nem na massa, em virtude da temperatura utilizada estar bem abaixo dos seus limites de resistência térmica, que no caso do PP é ~300 °C e para o PHB ~220 °C.<sup>[22,31,89]</sup>

## ***5.6 – Avaliação das propriedades da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processada em duplarrosca, após envelhecimento em estufa e enterramento em solo simulado***

### *5.6.1 Propriedades Ópticas*

Observando-se as superfícies dos cp enterrados e comparando-as com as dos materiais virgens é possível verificar uma mudança morfológica em todas as composições como mostram as fotos das Figuras 36 a 39. Esse aumento de rugosidade indica que houve um início de degradação na superfície de todas as amostras, sendo bem mais pronunciada para o PP 96 e a blenda 56/40/Mn.

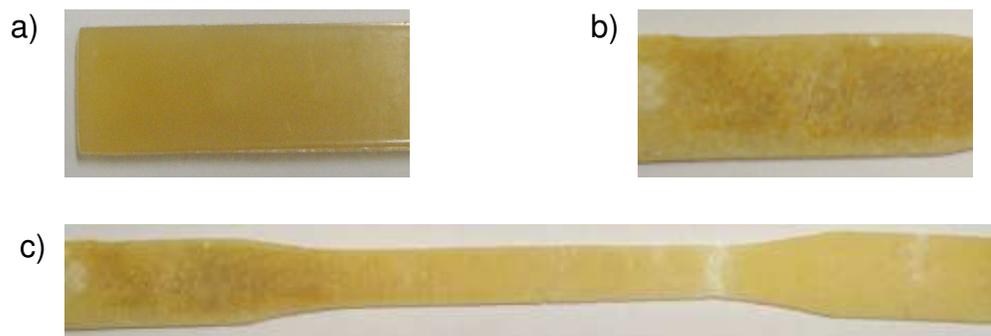


Figura 36: Cp do PP 96: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado - extremidade; c) 180 dias enterrado – após teste de tração.

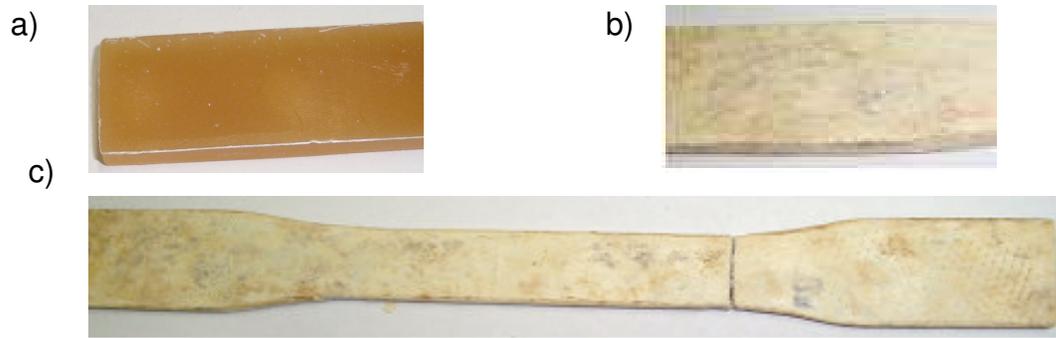


Figura 37: Cp da blenda 56/40/Mn: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado – extremidade; c) 180 dias enterrado – após teste de tração.

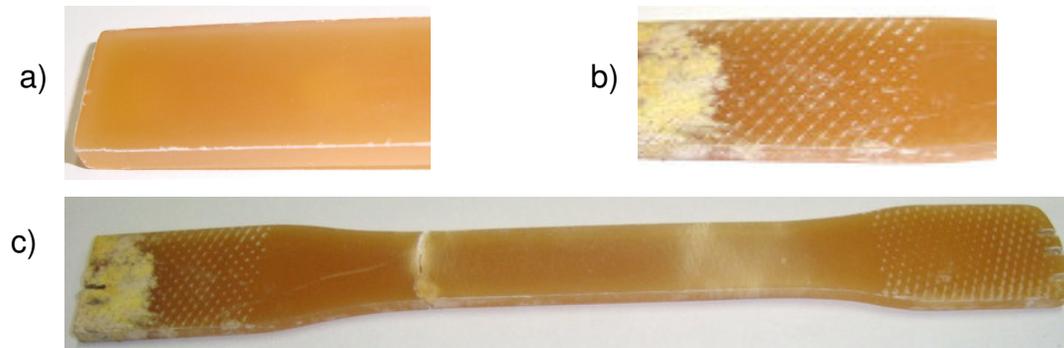


Figura 38: Cp da blenda 57/40: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado - extremidade; c) 180 dias enterrado – após teste de tração.

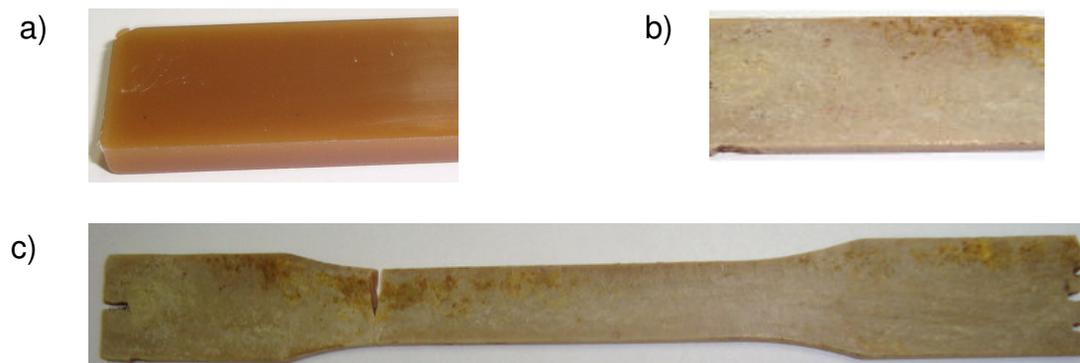


Figura 39: Cp do PHB 96: a) virgem - extremidade; b) 180 dias enterrado – extremidade; c) 180 dias enterrado – após teste de tração.

### 5.6.2 Variação das propriedades físicas

Os resultados dos ensaios de tensão na força máxima e de alongamento na ruptura em tração, e a redução de massa dos materiais avaliados são mostrados na Tabela 6 (do Anexo) e nos gráficos de tendências das Figuras 40 a 42.

Como pode ser observado, para as amostras PP 96 e 56/40/Mn envelhecidas em estufa e enterradas em solo simulado por **180 dias**, a queda nas propriedades foi bem superior aos valores obtidos na etapa anterior, comprovando novamente, o efeito do aditivo pró-oxidante, agora acelerado pelo calor. Para o PP 96 as reduções foram de 99,1 para 50,9% na tensão na força máxima, 93,8 para 5,8% no alongamento à ruptura e 99,9 para 84,0% na massa. Para a blenda, as diminuições nas mesmas propriedades foram de 65,1 para 60,0%, 83,6 para 54,4% e 84,1 para 76,5%, respectivamente.

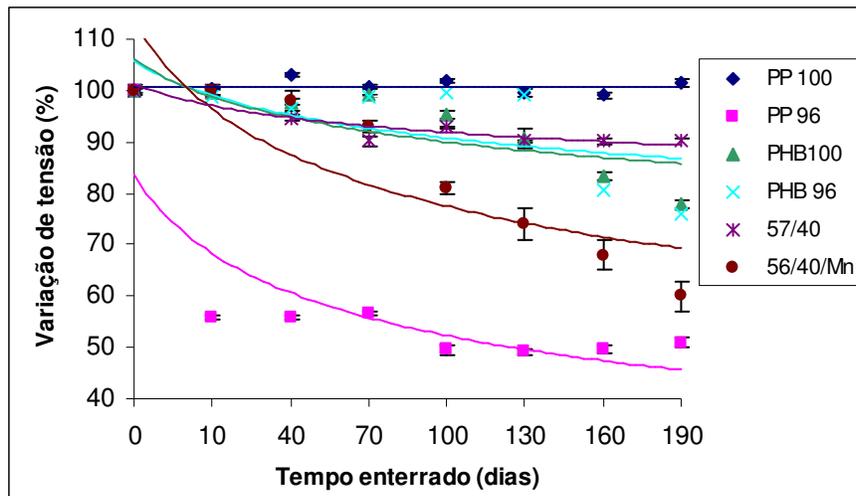


Figura 40: Variação relativa da tensão em tração das amostras submetidas à estufa após enterramento em solo simulado.

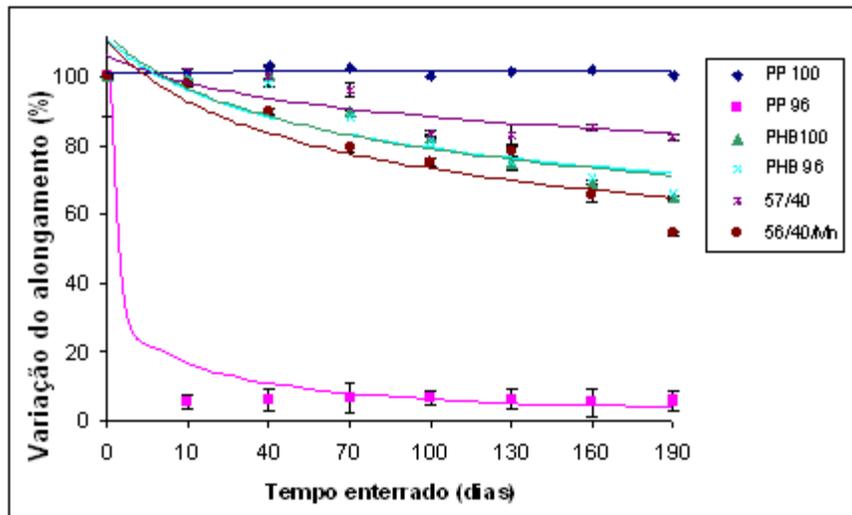


Figura 41: Variação relativa do alongamento na ruptura em tração das amostras submetidas à estufa após enterramento em solo simulado.

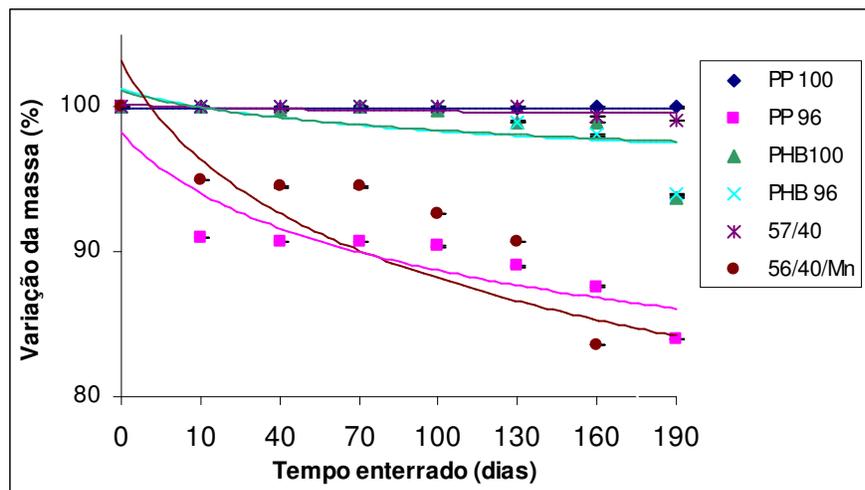


Figura 42: Variação relativa da massa das amostras submetidas à estufa após enterramento em solo simulado.

### 5.6.3 Variação das propriedades químicas

#### 5.6.3.1 Análise por FTIR-ATR

Como visto na introdução, os polímeros que compõem a blenda apresentam características de degradação térmica diferentes, sendo o mecanismo do PP mostrado na Figura 5, do PHB na Figura 2 e do PP com MnSt na Figura 6. Com base nisso utilizou-se o

FTIR-ATR com os espectros recalculados em transmitância e normalizados (com o software do equipamento) para monitorar as regiões correspondentes aos grupos de degradação térmica de cada polímero.

Os espectros de cada formulação foram obtidos após os períodos de degradação de 0 dias (virgem), 10 dias na estufa e 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias de enterramento em solo simulado. A análise foi realizada em duplicata e, por não haver diferença significativa entre esses espectros, adotou-se aquele de melhor relação sinal/ruído. Eles serão analisados individualmente para cada produto nos itens seguintes e estão deslocados no eixo Y (Figura 1 do Anexo).

Os espectros de subtração foram recalculados em absorbância para facilitar a visualização da diferença após os períodos de degradação (Figura 2 do Anexo), por meio da diferença dos dois primeiros espectros (cor roxa - verde), resultando no espectro de cor vermelha. Note-se que esses espectros são meramente qualitativos, pois há vários fatores que influenciam os mesmos, como rugosidade, espessura do filme, assentamento no suporte, etc.

### **a) PP 100 (puro)**

Os espectros de refletância do PP 100 pós-estufa e enterramento em solo são mostrados na Figura 43, enquanto as Figura 44 e 45 mostram a subtração desses espectros em absorbância. Quando se compara o espectro do material virgem com o que permaneceu por 10 dias em estufa e com os que foram enterrados em solo, não se observou o aparecimento da banda próxima a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída à ligação C=O (carbonila) oriunda de produtos de oxidação do PP. Deste modo, pode-se concluir que não houve degradação desse polímero sem a presença do pró-oxidante MnSt.

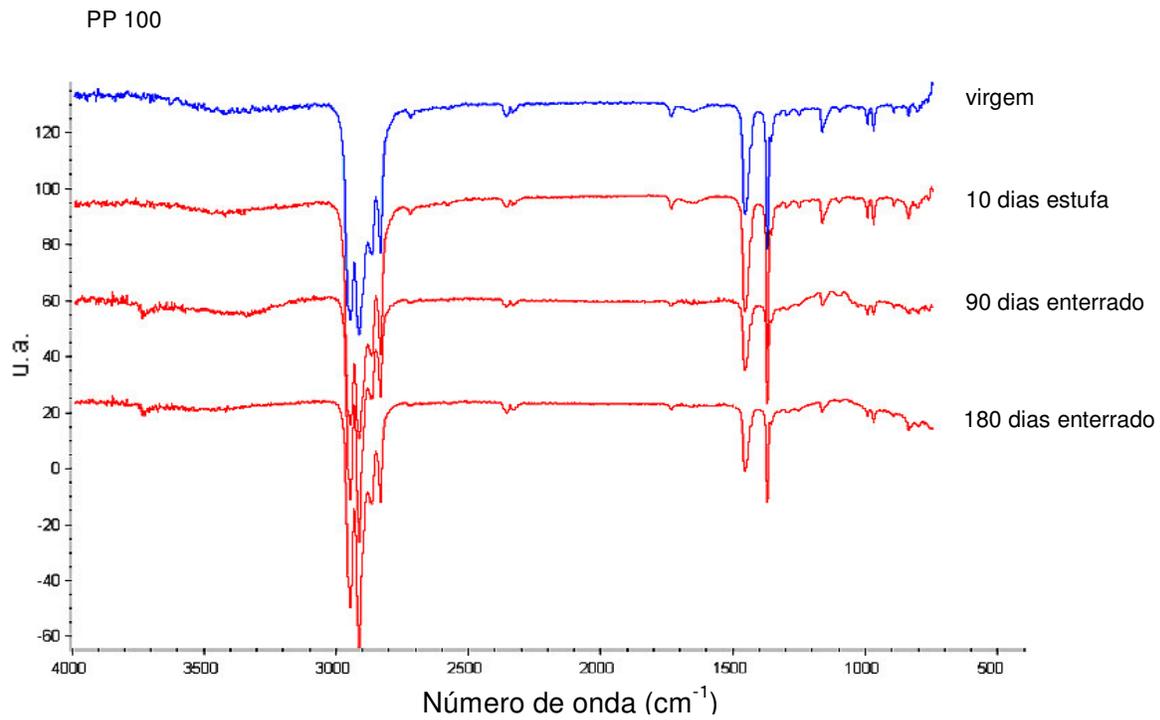


Figura 43: Espectros de FTIR-ATR para o PP 100 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

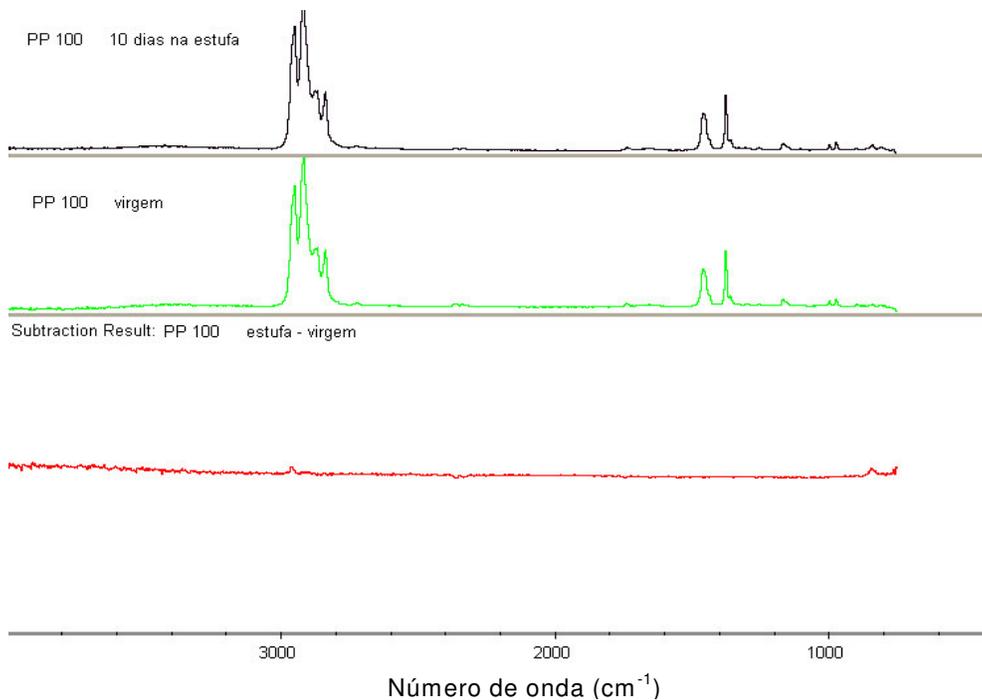


Figura 44: Subtração dos espectros em absorvância do PP 100 virgem e após 10 dias na estufa.

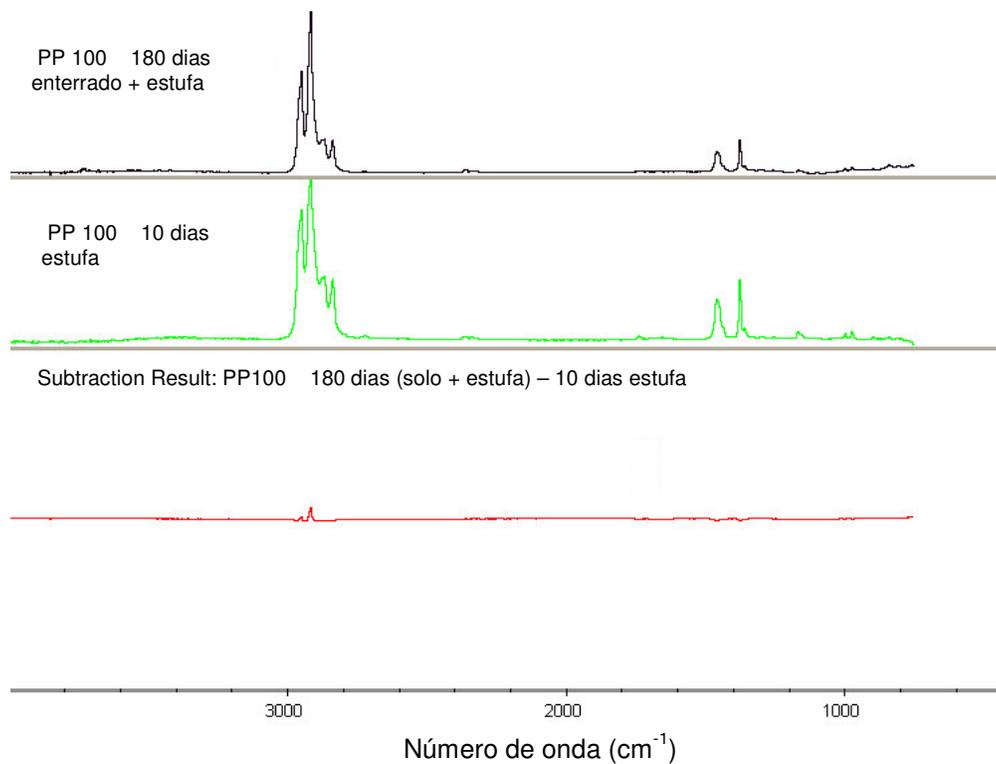


Figura 45: Subtração dos espectros em absorvância do PP 100 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

## b) PHB 100 (puro)

Os espectros de refletância do PHB 100 pós-estufa e enterramento em solo são mostrados na Figura 46, enquanto as Figura 47 e 48 mostram a subtração desses espectros em absorvância. Quando se compara o espectro do material virgem com o que permaneceu por 10 dias em estufa (Figura 47), não se observou variação da banda próxima a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C=O dos grupos ésteres já existentes na molécula de PHB, nem a formação de dupla ligação C=C, o que indica que não houve degradação deste polímero nesta etapa. Entretanto, com o enterramento há uma diminuição da banda em  $1720 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 48), evidenciando o começo de sua biodegradação pelos microrganismos do solo. <sup>[34,90]</sup>

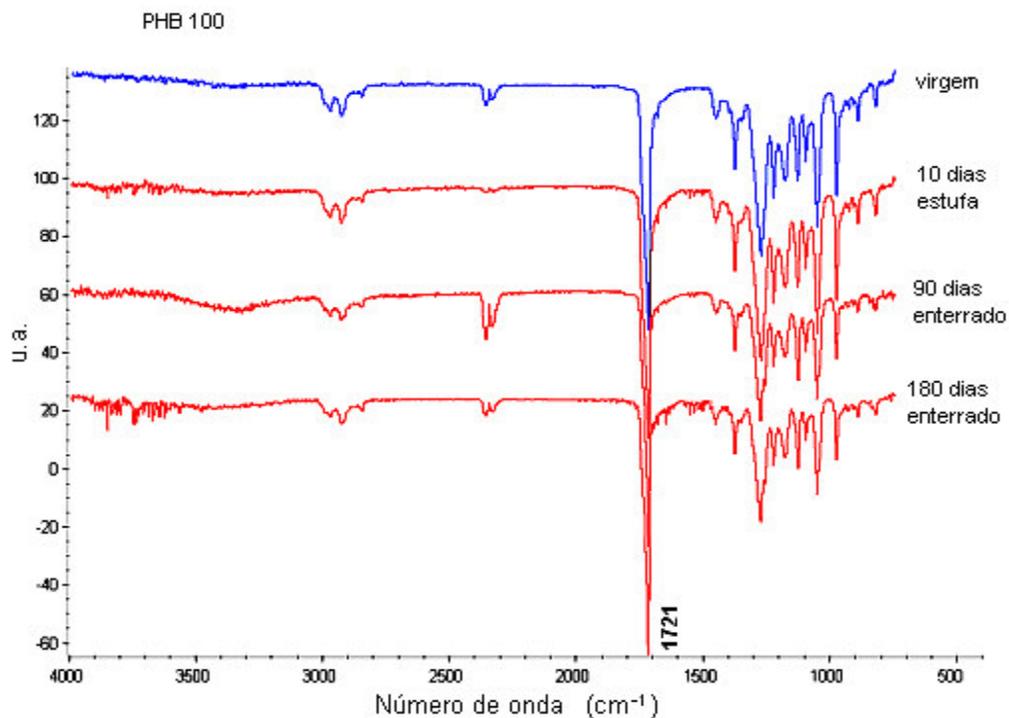


Figura 46: Espectros de FTIR-ATR para o PHB 100 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

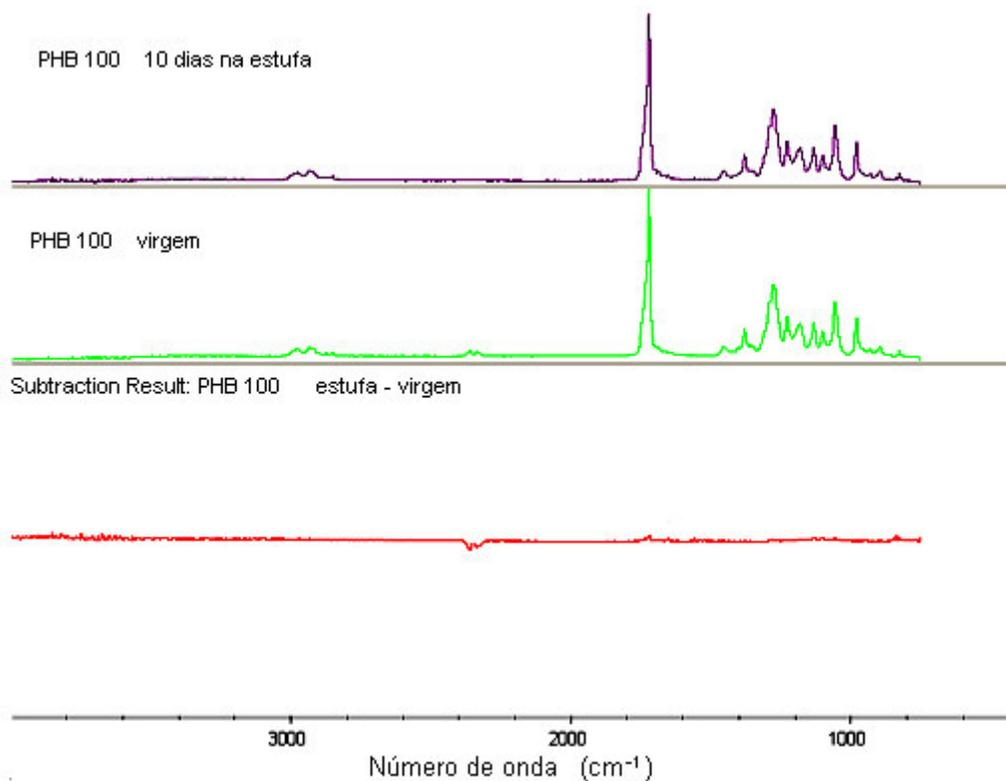


Figura 47: Subtração dos espectros em absorvância do PHB 100 virgem e após 10 dias na estufa.

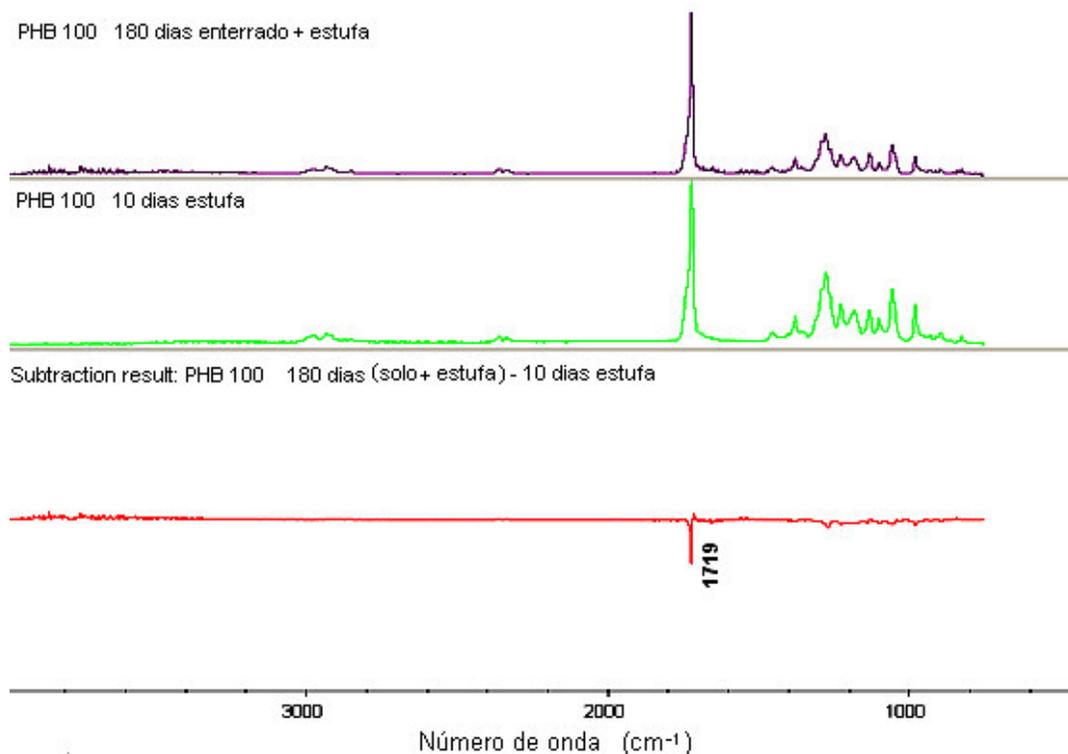


Figura 48: Subtração dos espectros em absorbância do PHB 100 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

### c) PP 96 (com 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt)

Os espectros de refletância da composição PP 96 pós-estufa e enterramento em solo são mostrados na Figura 49, enquanto as Figura 50 e 51 mostram a subtração desses espectros em absorbância. Ao comparar os espectros do material virgem com o que permaneceu 10 dias em estufa (Figura 50), observa-se o aparecimento de uma banda larga e assimétrica, com máximo próximo a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída à ligação C=O (carbonila) de formação de um éster ou outros produtos de oxidação.<sup>[55,84]</sup> Isto indica que houve degradação do PP pela ação do agente oxidante MnSt após o período em estufa e, segundo os mecanismos de biodegradação propostos na literatura, uma oxidação abiótica prévia da poliolefina é necessária, gerando grupos carbonila que serão, posteriormente, metabolizados pelos microrganismos.<sup>[57,90]</sup> Observando-se a subtração dos espectros da amostra submetida ao tratamento térmico e da enterrada em solo por 180 dias (Figura 51), verifica-se uma pequena redução nesta mesma banda, que pode indicar o começo da biodegradação do PP 96 pelo solo.

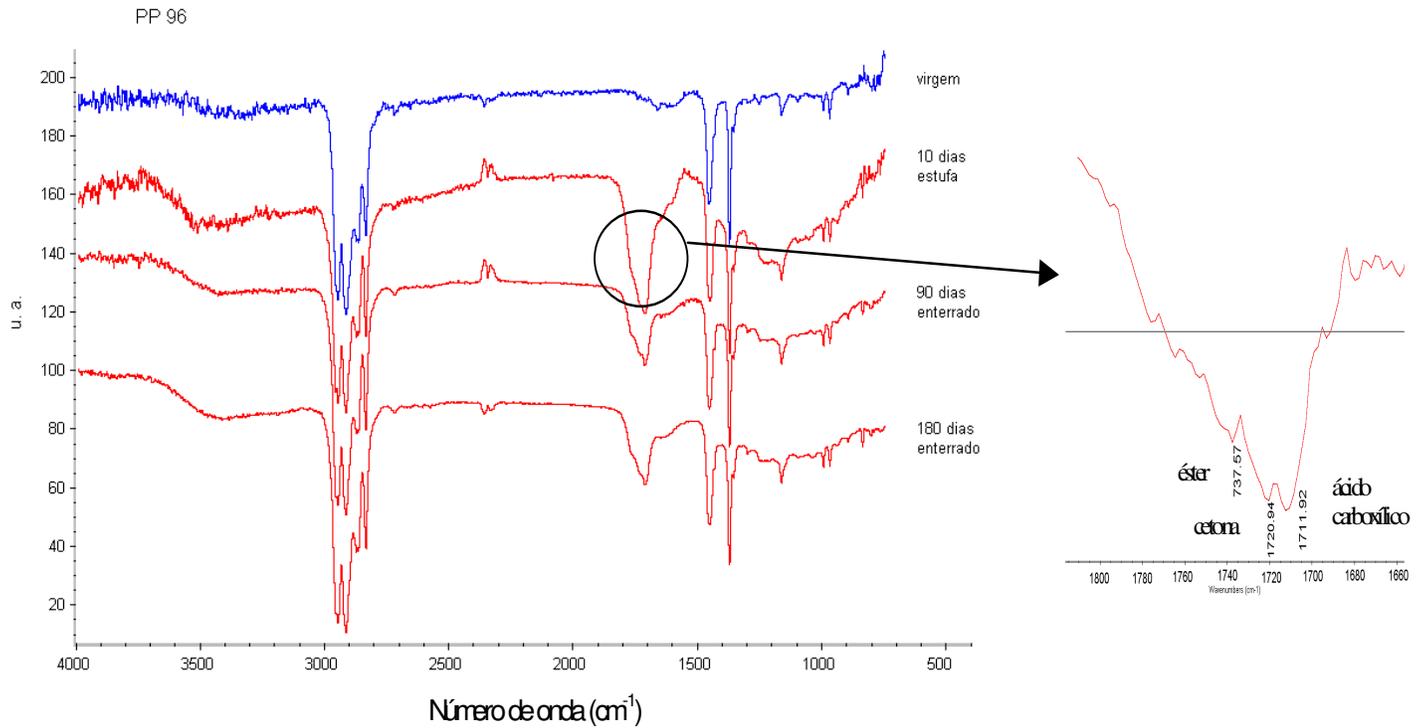


Figura 49: Espectros de FTIR-ATR para o PP 96 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

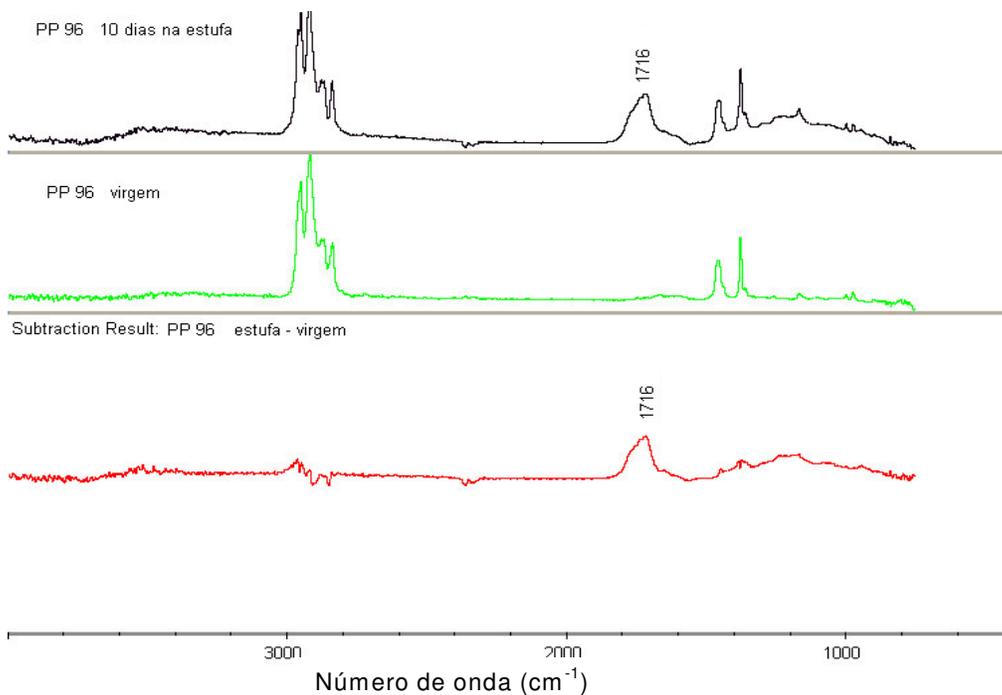


Figura 50: Subtração dos espectros em absorvância do PP 96 virgem e após 10 dias na estufa.

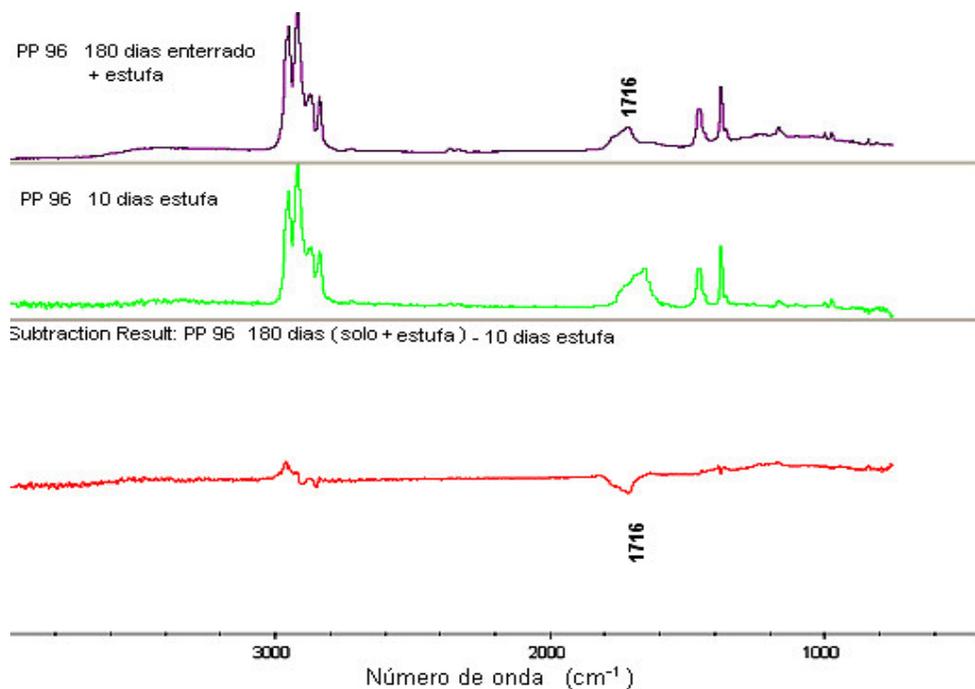


Figura 51: Subtração dos espectros em absorbância do PP 96 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

#### d) PHB 96 (com 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt)

Os espectros de refletância da composição PHB 96 pós-estufa e enterramento em solo são mostrados na Figura 52, enquanto as Figura 53 e 54 mostram a subtração desses espectros em absorbância. Quando se compara o espectro do material virgem com o que permaneceu por 10 dias em estufa (Figura 53) não se observou variação da banda próxima a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C=O dos grupos ésteres já existentes na molécula de PHB, nem a formação de dupla ligação C=C, o que indica que não houve degradação deste polímero nesta etapa. Entretanto, com o enterramento há uma diminuição da banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Figura 54), evidenciando o começo de sua biodegradação pelos microrganismos do solo. <sup>[34,64]</sup>

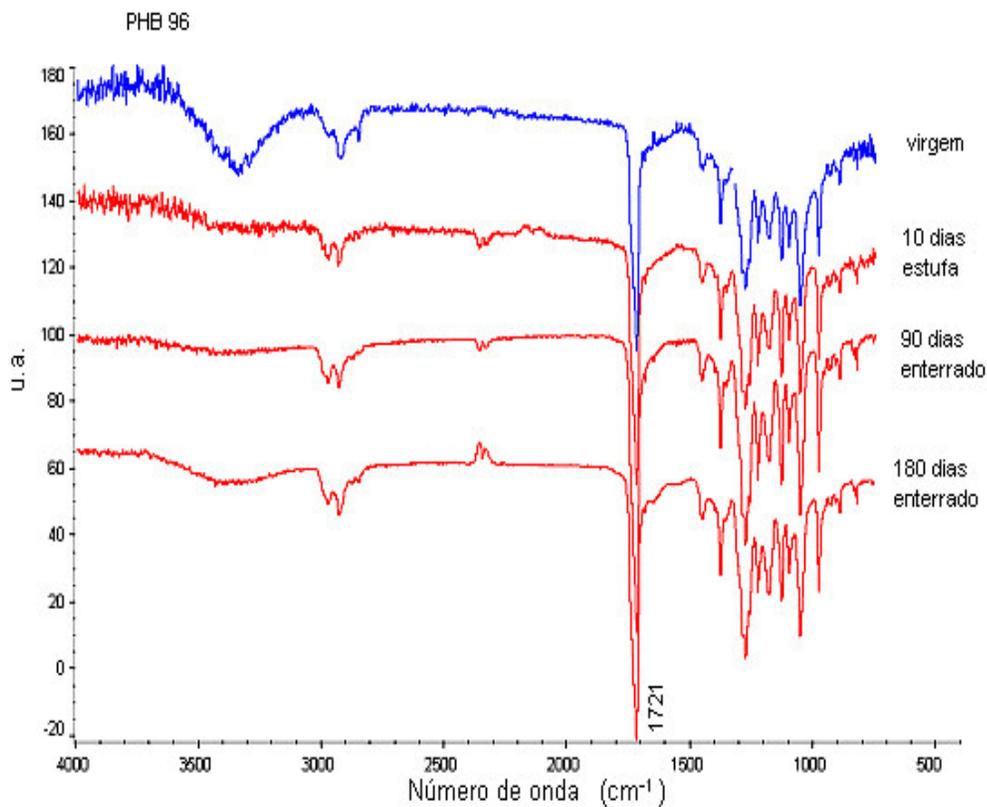


Figura 52: Espectros de FTIR-ATR para o PHB 96 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

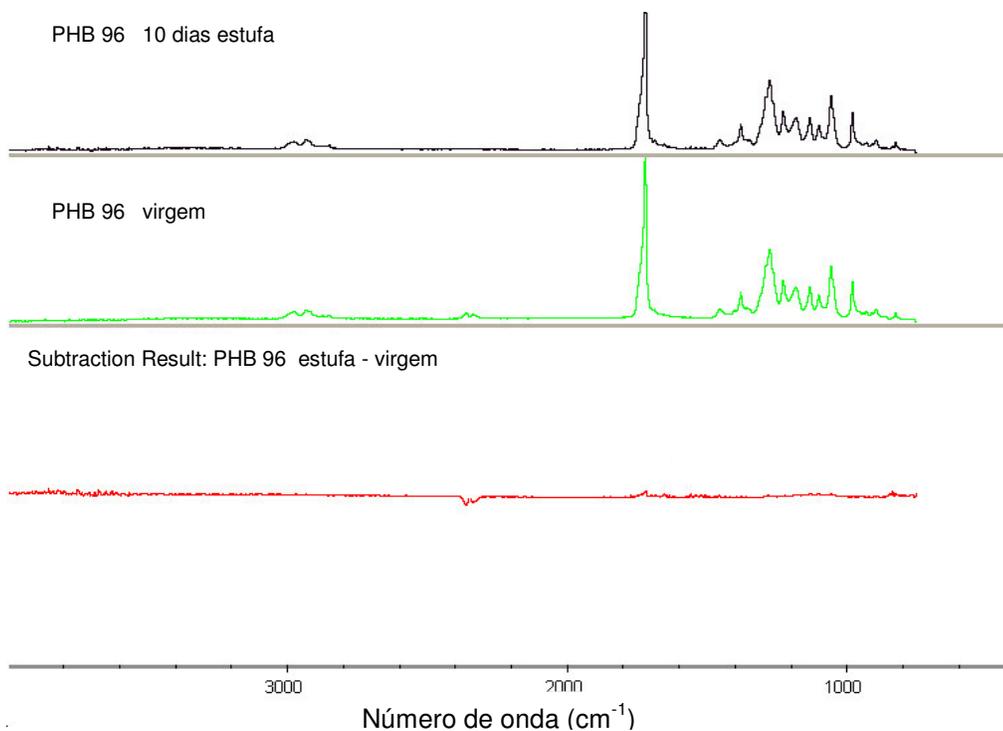


Figura 53: Subtração dos espectros em absorvância do PHB 96 virgem e após 10 dias na estufa.

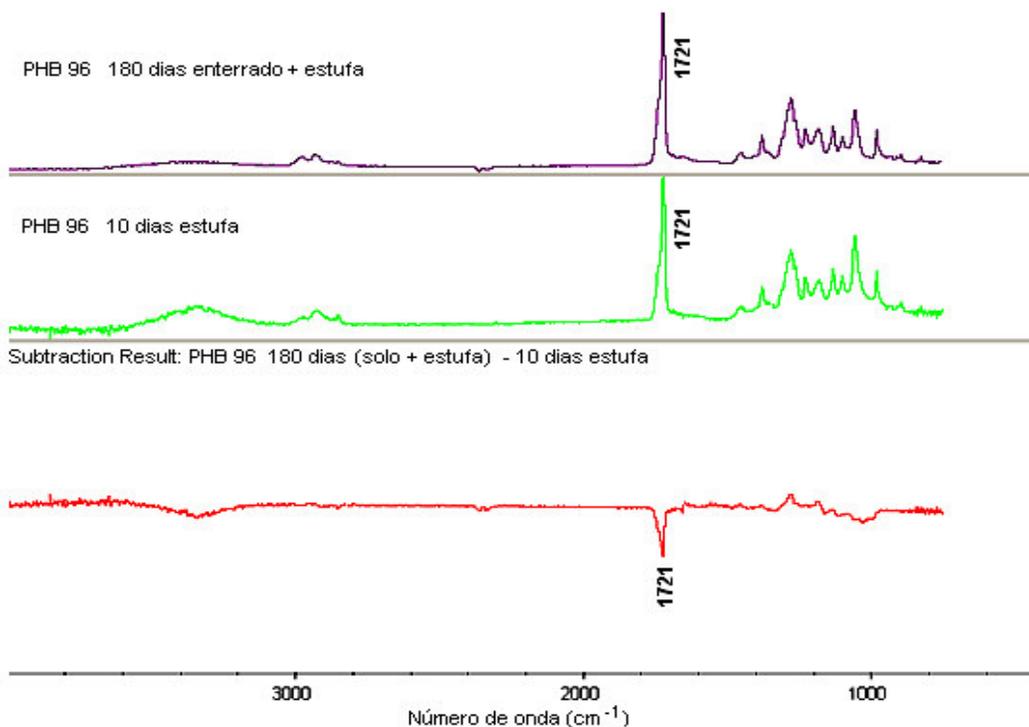


Figura 54: Subtração dos espectros em absorbância do PHB 96 pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

### e) 57/40 (PP/PHB com 3% em massa de GMA)

Os espectros de refletância da composição PHB 96 pós-estufa e enterramento em solo são mostrados na Figura 55, enquanto as Figura 56 e 57 mostram a subtração desses espectros em absorbância. Quando se compara o espectro do material virgem com o que permaneceu por 10 dias em estufa e com os que foram enterrados em solo, observa-se que houve pequena redução na banda próxima a  $1720\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à ligação C=O do PHB mas sem formação de dupla ligação C=C. Deste modo, pode-se concluir que houve somente um início de degradação do PHB nesta blenda, o que mostra que não utilizando o agente pró-oxidante, a oxidação do PP é muito lenta, inibindo assim a biodegradação do PHB, por encapsulá-lo.<sup>[85]</sup>

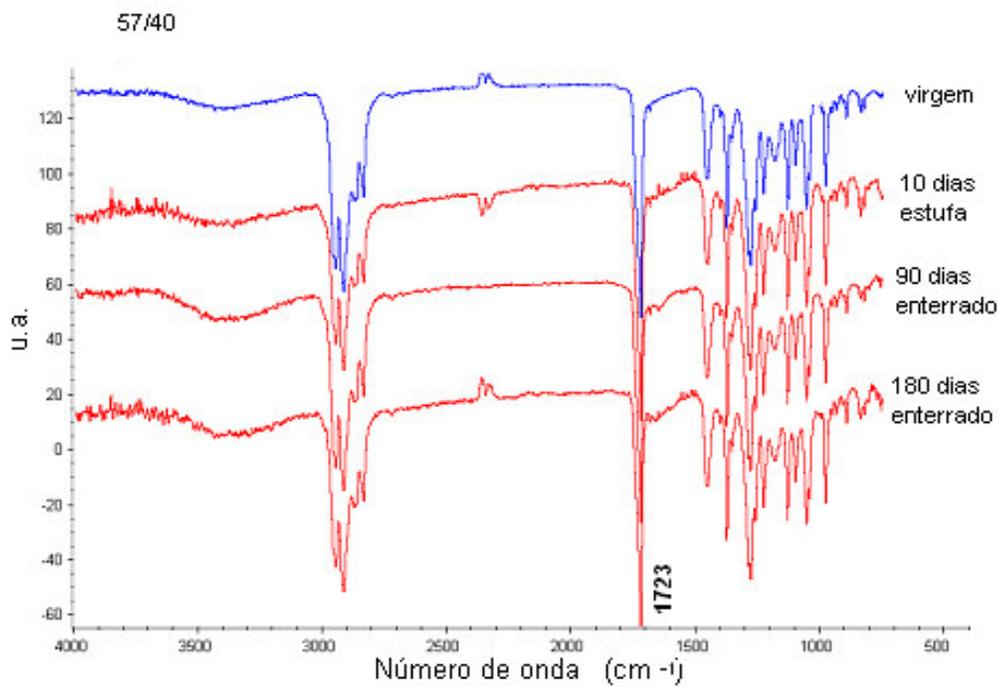


Figura 55: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 57/40 virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

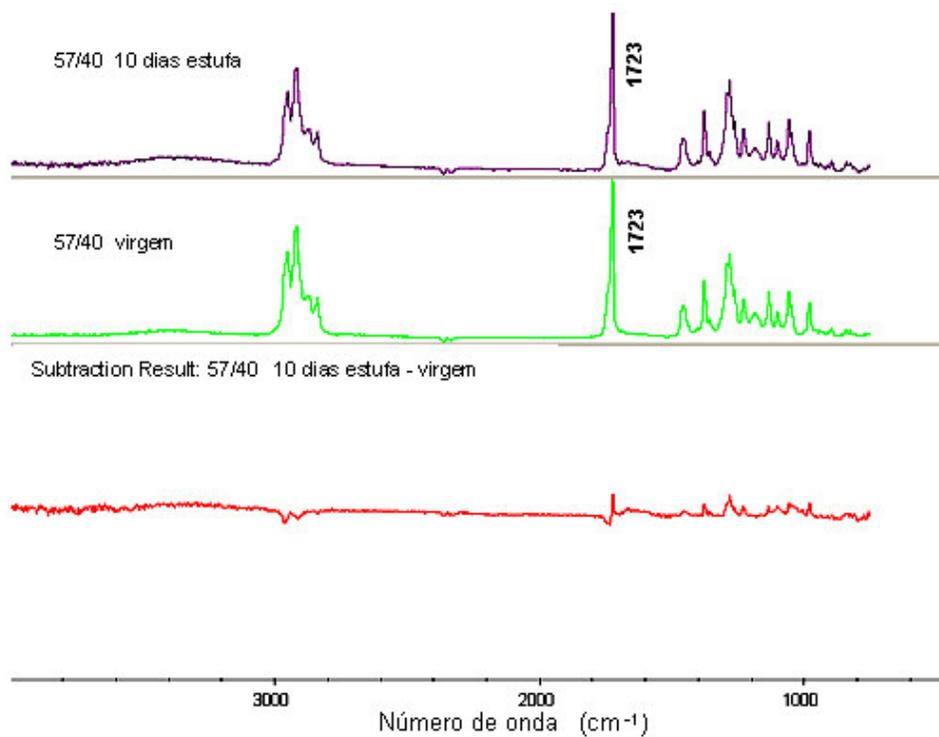


Figura 56: Subtração dos espectros em absorvância da blenda 57/40 virgem e após 10 dias na estufa.

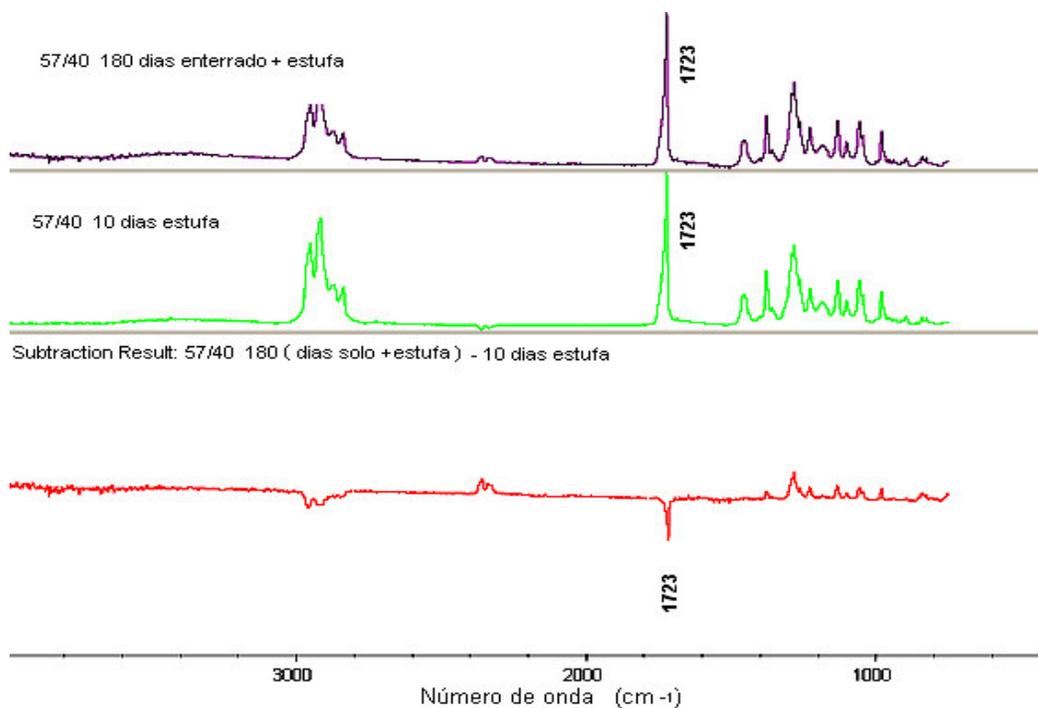


Figura 57: Subtração dos espectros em absorvância da blenda 57/40 pós-estufa e com 180 dias de enterramento em solo simulado.

#### f) 56/40/Mn (PP/PHB com 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt)

Os espectros de refletância da composição 56/40/Mn pós-estufa e enterramento em solo são mostrados na Figura 58 (e nas Figuras 3 e 4 do Anexo), enquanto as Figuras 59 e 60 mostram a subtração desses espectros em absorvância. Quando se compara o espectro do material virgem com o que permaneceu por 10 dias em estufa (Figura 59), observa-se um aumento da banda próxima a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C=O, o que indica o início da degradação do PP devido ao agente pró-oxidante. Já quando se compara com os que foram enterrados em solo (Figura 60), observa-se uma mudança grande nas suas bandas características, com a diminuição do pico de  $1720\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento de uma banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação da ligação C=C devido à degradação do PHB (Figura 2). Essa modificação está provavelmente ligada à influência da degradação do PP sobre o PHB, fazendo com que o polímero biodegradável sofra um processo mais intenso de degradação na presença da poliolefina oxidada.

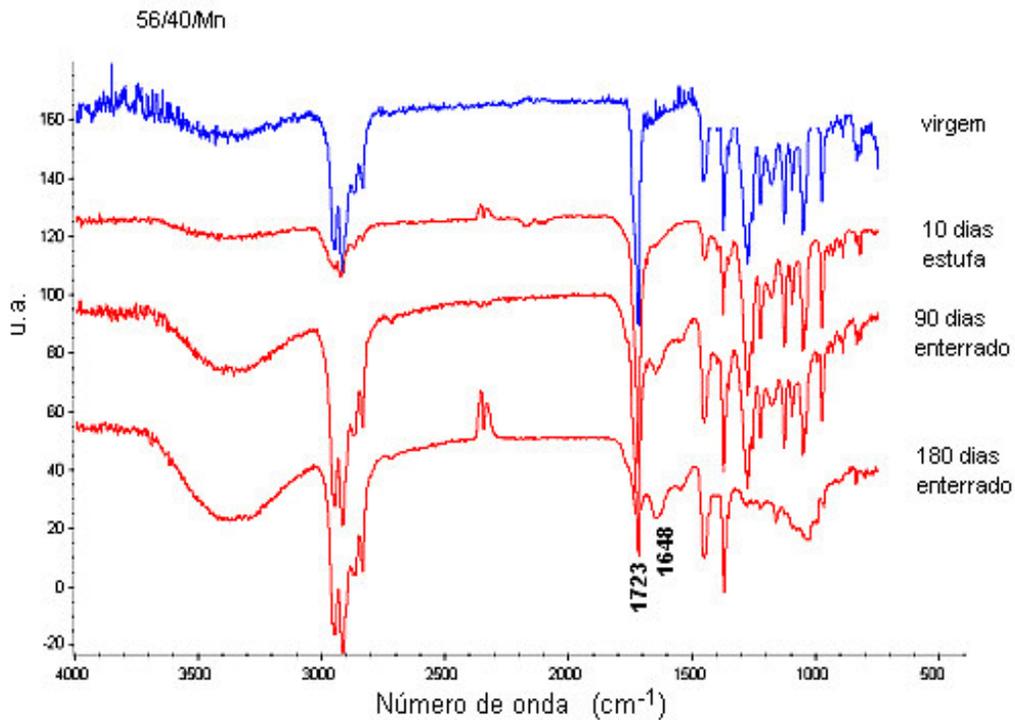


Figura 58: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 56/40/Mn virgem, após 10 dias em estufa e 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

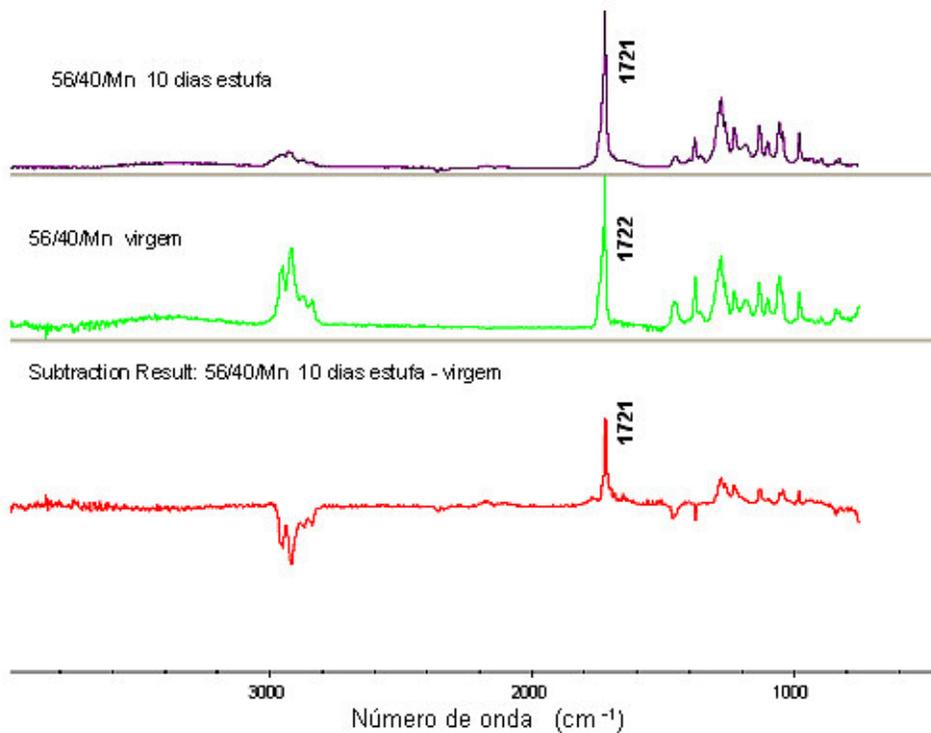


Figura 59: Subtração dos espectros em absorbância da blenda 56/40/Mn virgem e após 10 dias na estufa.

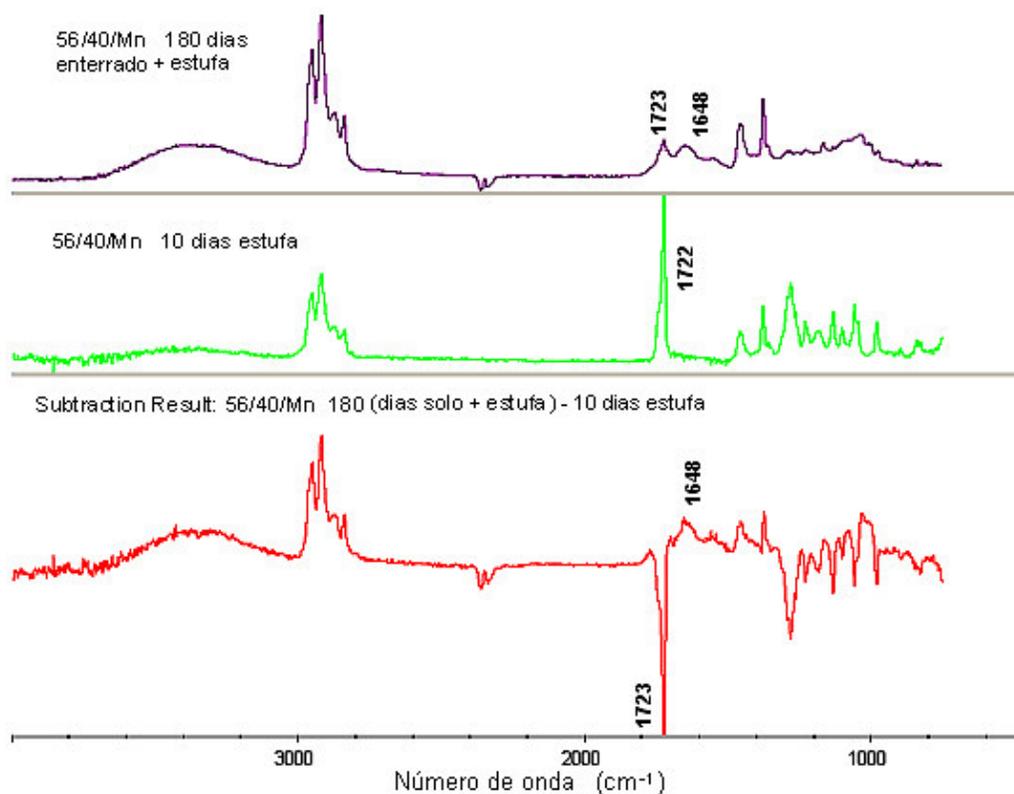


Figura 60: Subtração dos espectros em absorvância da blenda 56/40/Mn pós-estufa e com 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

### 5.6.3.2 Análise por DSC

Os resultados obtidos a partir dos dados de DSC são mostrados na Tabela 8 e nos gráficos das Figuras 61 a 66.

Tabela 8: Dados obtidos por DSC das blendas e dos polímeros individuais

Amostra	Virgem			180 dias			
	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	Cristalinidade (%)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	Cristalinidade (%)	
PP 100	135	54,90	27	135	55,64	27	
PP 96	135	64,90	31	126	75,07	36	
PHB 100	173	78,12	54	171	83,37	57	
PHB 96	172	82,85	57	172	88,31	60	
57/40	PP	134	28,94	14	135	27,19	13
	PHB	175	22,16	15	175	29,66	20
56/40 Mn	PP	136	4,35	2	134	19,59	10
	PHB	170	27,41	19	161	8,15	6

Analisando-se esses termogramas, foi possível verificar que não houve alteração tanto na temperatura de fusão quanto no grau de cristalinidade do PP100. Já para o PHB 100 e PHB 96, houve um pequeno aumento na cristalinidade sem alteração da  $T_m$ , o que mostra um início de sua biodegradação. O mesmo ocorreu para este polímero na blenda 57/40, enquanto o PP na mesma não se alterou.

Para o PP 96 observou-se uma diminuição da  $T_m$  e um aumento de sua cristalinidade com o tempo de enterramento, atribuídos à sua degradação. A queda na temperatura de fusão pode ser explicada pelo fato das moléculas do polímero degradado possuírem menor massa molar, provavelmente formando lamelas cristalinas menos espessas, que necessitam de uma menor energia para se desfazerem.<sup>[91,92,93,94,95]</sup> Já o aumento da cristalinidade pode ser devido a uma maior mobilidade dessas moléculas mais curtas, que resulta em menor envelhecimento dos segmentos localizados na fase amorfa e, por conseguinte, permitem que a cristalização prossiga até um nível maior.<sup>[96,97,98,99]</sup>

Na blenda 56/40/Mn observou-se o mesmo efeito do PP mencionado acima, com pequena redução da  $T_m$  e aumento de sua cristalinidade. Para o PHB, porém, embora tenha havido também uma diminuição da  $T_m$ , ocorreu uma redução de sua cristalinidade. Isto foi confirmado por outros autores que atribuem esse comportamento à ocorrência da ação enzimática nas duas fases, sendo que inicialmente, há o ataque na fase amorfa e depois na cristalina, principalmente em seus finais de cadeia.<sup>[7,96]</sup> Uma outra possível explicação é que a degradação do PHB foi tão acentuada que, devido a grande diminuição da sua massa molar, a formação de cristais pode ter sido dificultada, por não conseguir formar muitos núcleos estáveis.<sup>[95]</sup>

Outro ponto importante a destacar é a menor cristalinidade do PP e PHB nesta blenda (2 e 19% pré-enterramento, respectivamente), comparada aos polímeros puros, que também favorece e acelera a biodegradabilidade.<sup>[52]</sup>

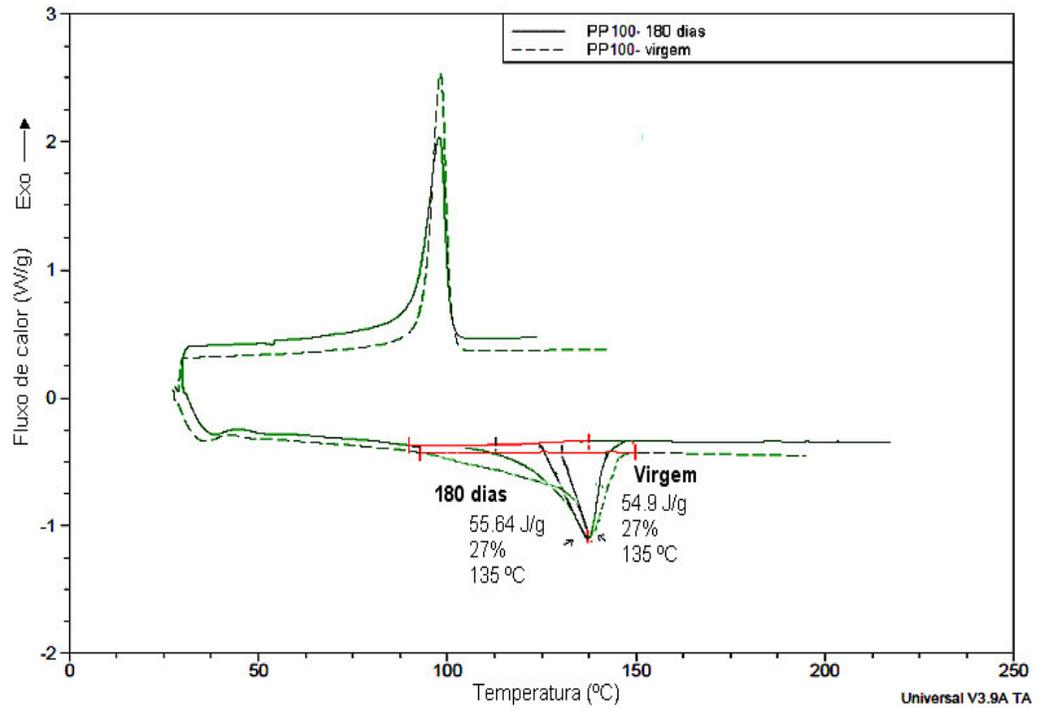


Figura 61: Curvas de DSC do PP 100.

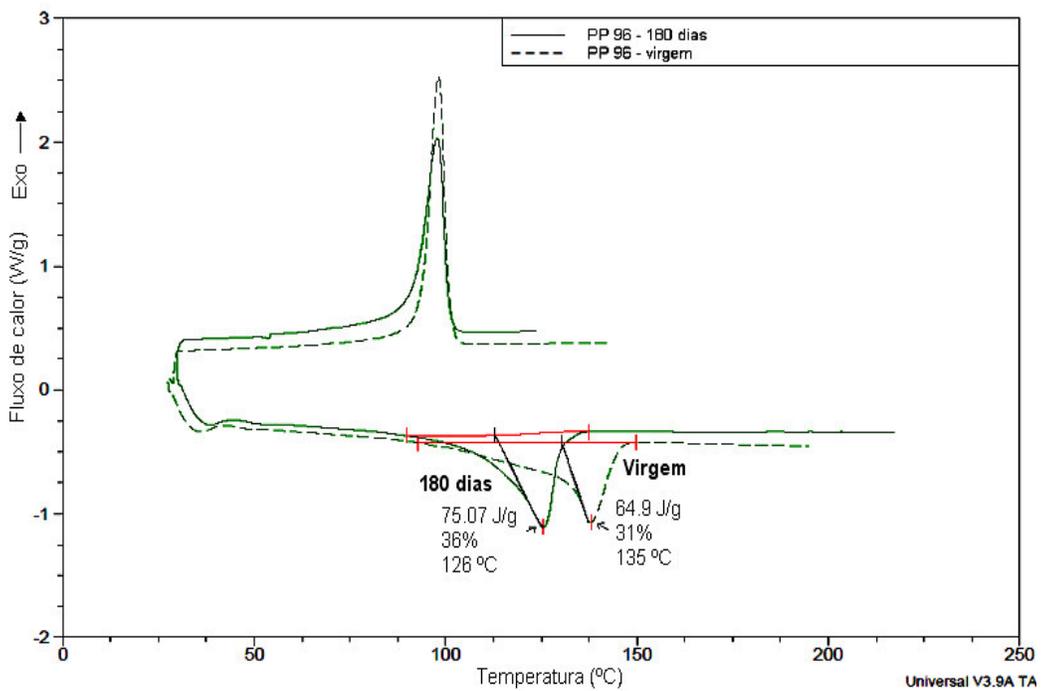


Figura 62: Curvas de DSC do PP 96.

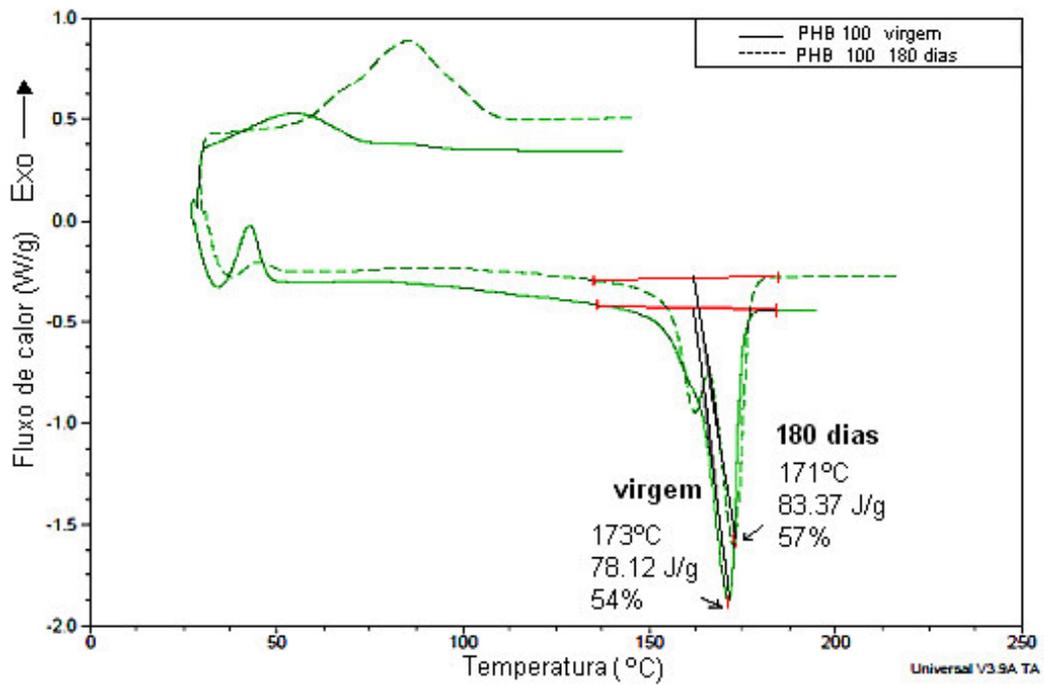


Figura 63: Curvas de DSC do PHB 100.

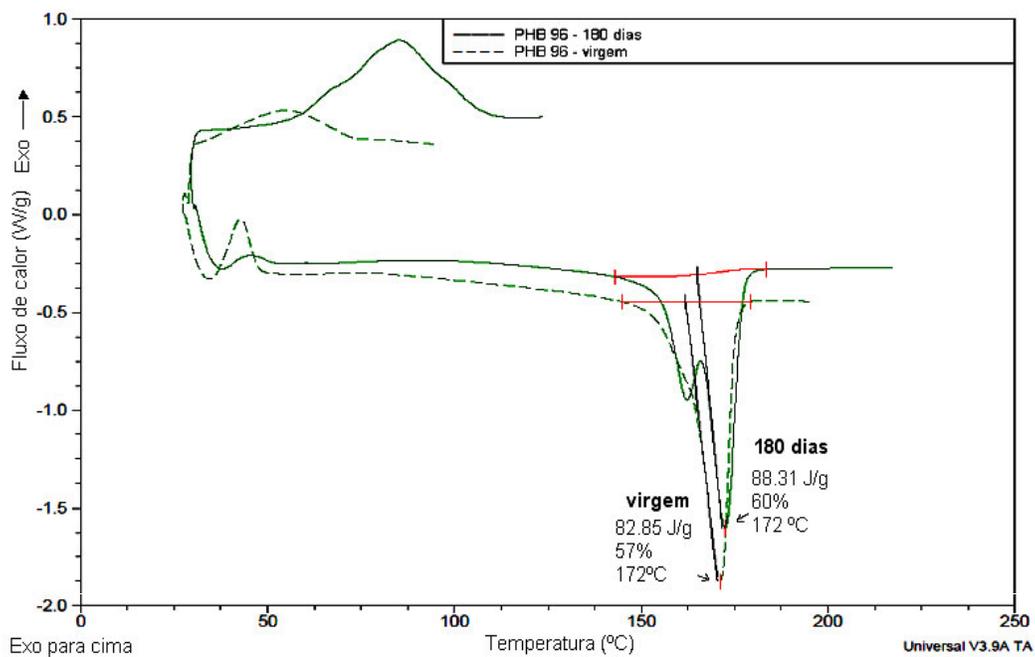


Figura 64: Curvas de DSC do PHB 96.

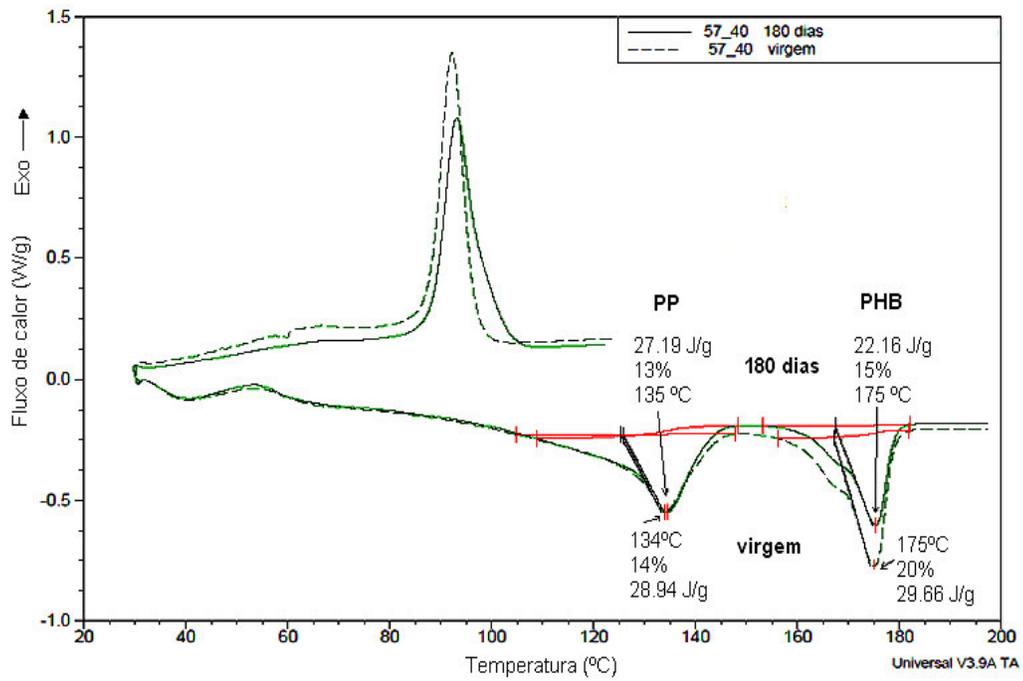


Figura 65: Curvas de DSC da blenda 57/40.

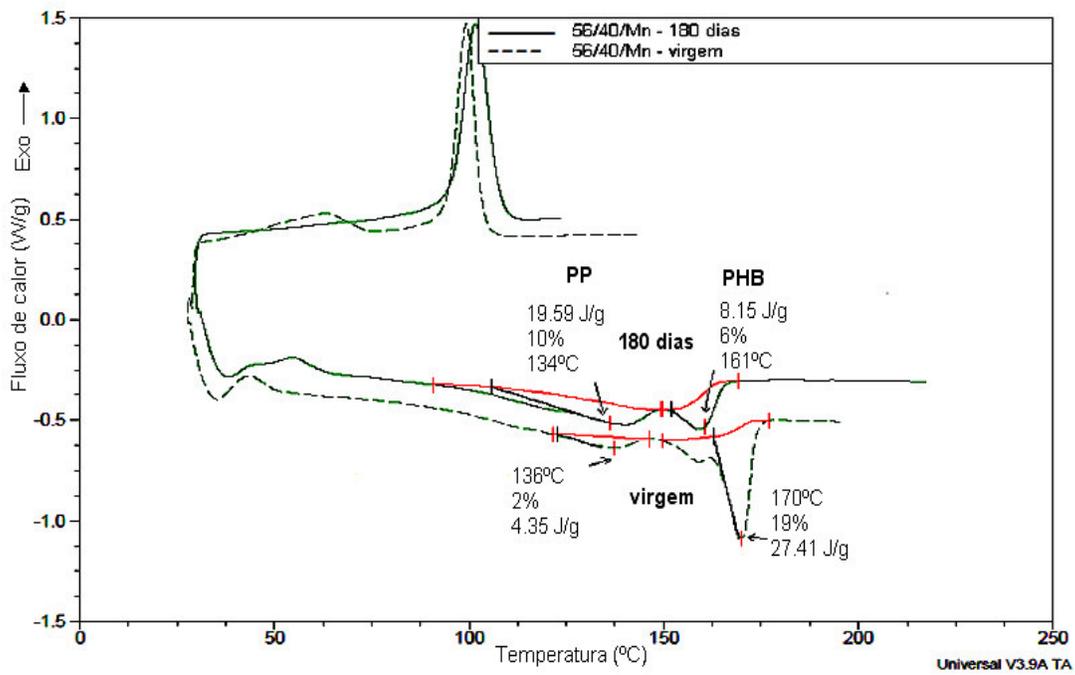


Figura 66: Curvas de DSC da blenda 56/40/Mn.

### 5.6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície dos corpos de prova antes e depois de enterrados no solo foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura e as micrografias encontram-se nas Figuras de 67 a 70. Note-se que essas micrografias são um pouco diferentes das iniciais (Figura 16) pelo fato de terem sido avaliadas na superfície do cp, enquanto as anteriores foram observadas na região fraturada do mesmo.

Nas amostras virgens de PP 96 virgem, observa-se uma superfície homogênea, lisa e contínua. Já nos cp enterrados, são evidenciados fortes sinais de degradação, constatados pela presença de trincas e poros na superfície, agora rugosa (Figura 67). Também nota-se um esbranquiçamento superficial, que pode ser atribuído à certa recristalização do polímero.<sup>[94,97]</sup>

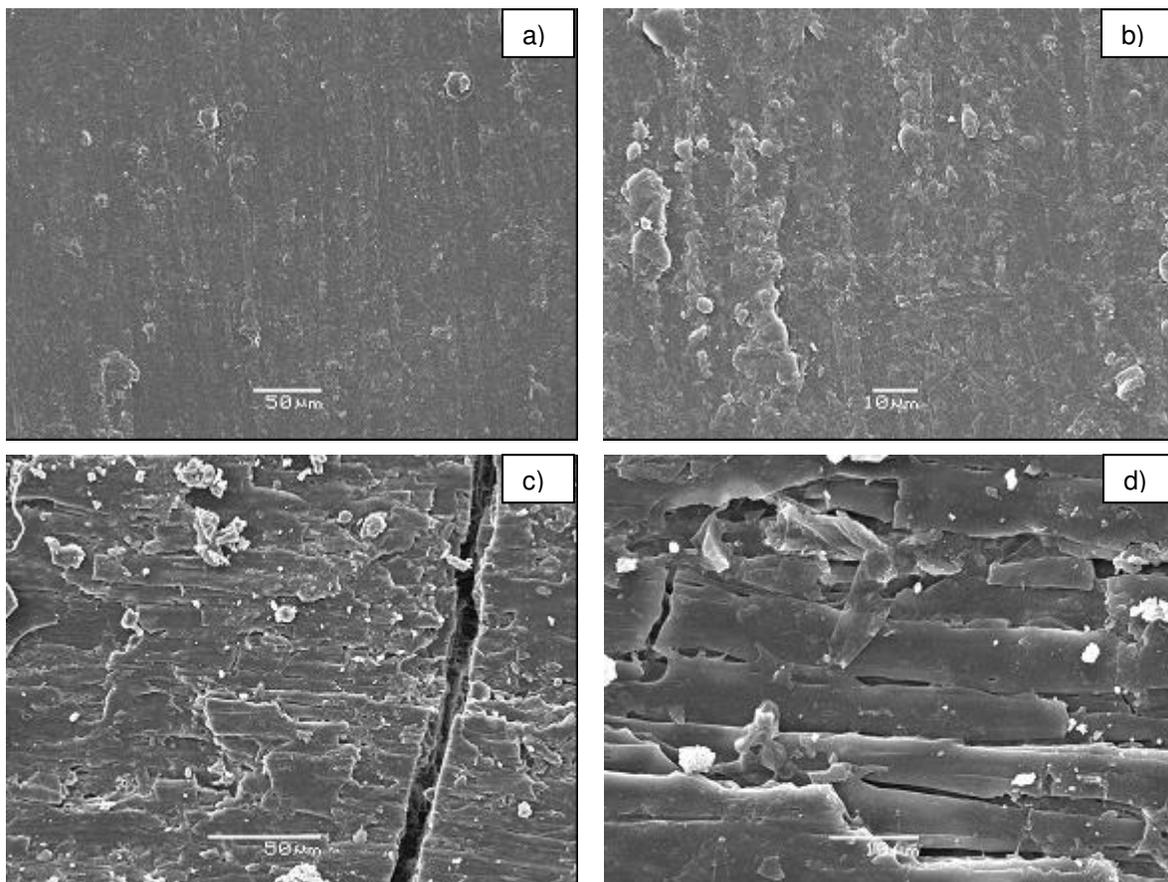


Figura 67: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) PP 96 virgem; c), d) PP 96 enterrado por 180 dias.

O PHB 96 virgem apresenta morfologia superficial homogênea, compacta e contínua, enquanto que para o material enterrado em solo, observa-se uma alta densidade de poros, oriundos da degradação sofrida pelo mesmo (Figura 68).

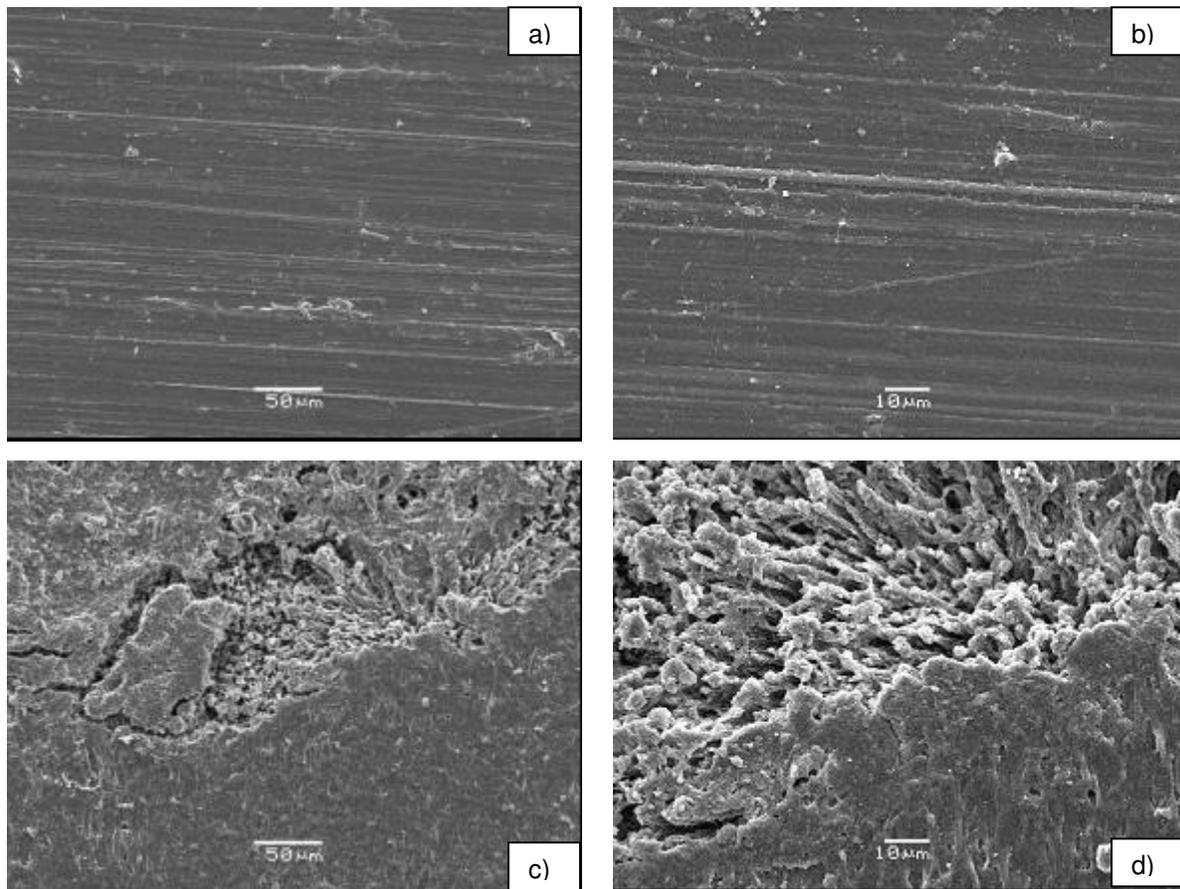


Figura 68: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) PHB 96 virgem; c), d) PHB 96 enterrado por 180 dias.

O cp da blenda 57/40 virgem apresenta superfície homogênea e compacta (Figura 69). Já na amostra enterrada em solo, são observados alguns pequenos poros que sugere a ocorrência do início de uma degradação superficial, atribuída à fase PHB, uma vez que o PP sem pró-oxidante não sofre ação do solo simulado.<sup>[85]</sup>

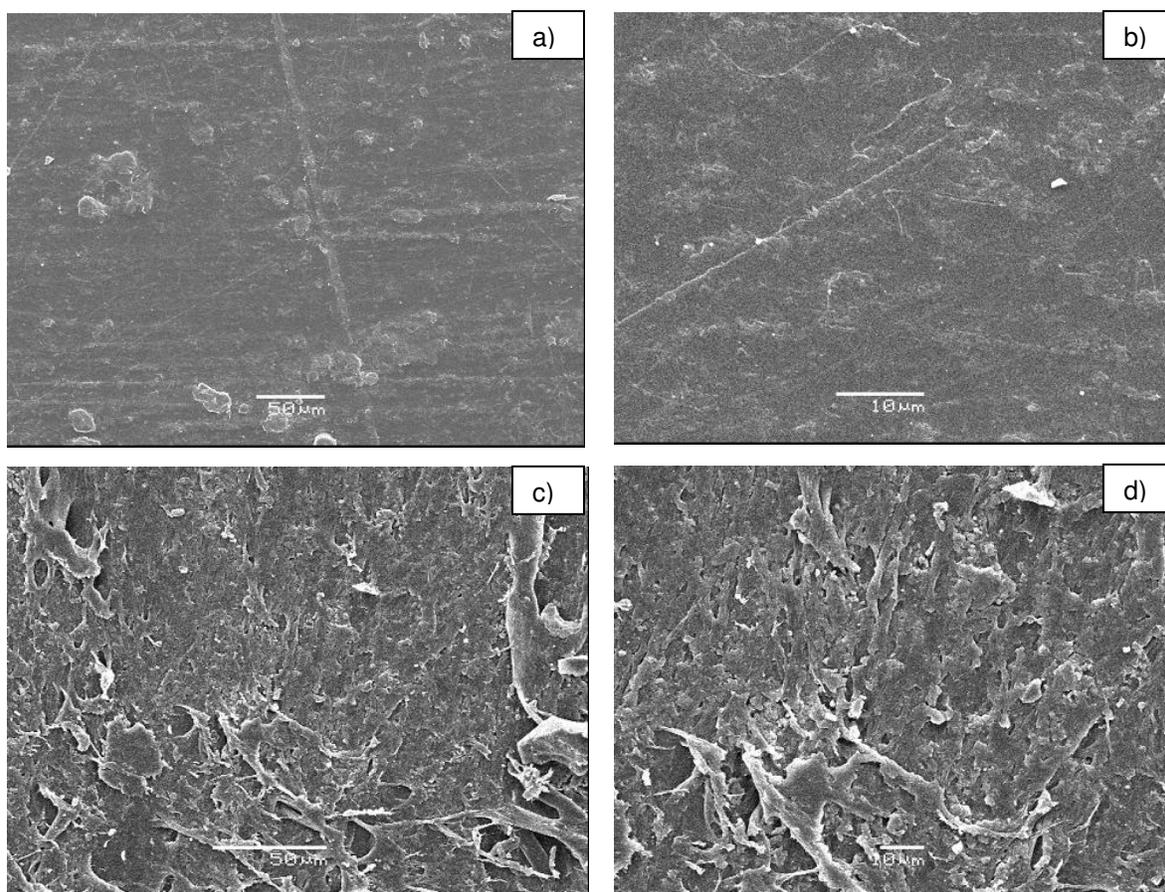


Figura 69: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) blenda 57/40 virgem; c), d) blenda 57/40 enterrada por 180 dias.

Para a blenda 56/40/Mn virgem, observa-se uma certa separação de fases (Figura 70), atribuída à adição do agente pró-oxidante, possivelmente associada com a redução da massa molar e alterações nas regiões cristalinas do PP, diminuindo assim, sua homogeneidade.<sup>[86]</sup> Enquanto o cp virgem apresenta também, uma superfície compacta e homogênea, no enterrado em solo nota-se a presença de várias estrias e trincas, que devem estar ligadas à ocorrência de uma pronunciada degradação iniciada na superfície, causando erosão, porosidade e redução nas propriedades mecânicas.<sup>[89]</sup> Pelas análises anteriores (FTIR-ATR, DSC, propriedades mecânicas, perda de massa), conclui-se que ambas as fases (PP e PHB) foram degradadas, favorecidas por certa heterogeneidade das mesmas, causada pela ação do pró-oxidante.<sup>[101]</sup> Essa degradação se inicia nas interfaces da blenda heterogênea, que é considerada parte importante do processo biodegradativo, por facilitar o acesso da umidade e dos microrganismos.<sup>[91,92]</sup>

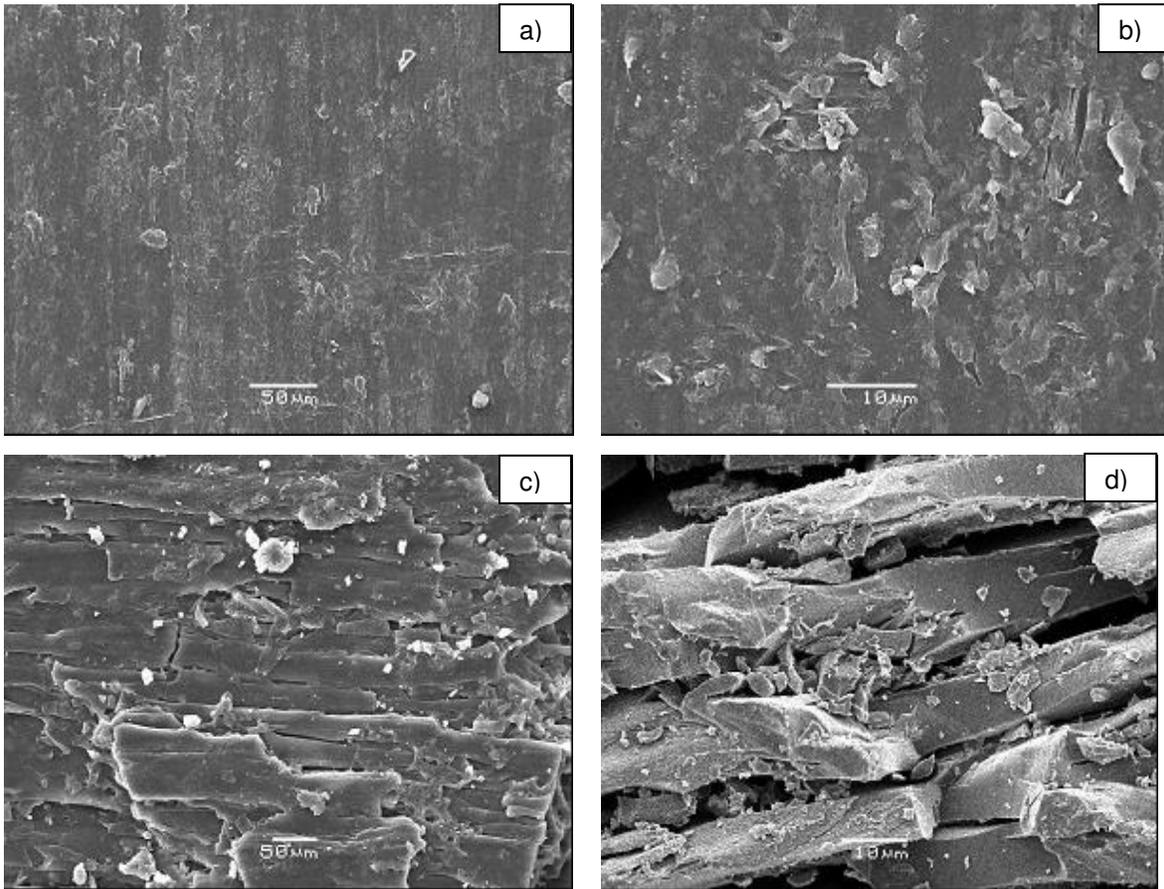


Figura 70: Micrografias eletrônicas das amostras: a), b) blenda 56/40/Mn virgem; c), d) blenda 56/40/Mn enterrada por 180 dias.

#### 5.6.3.4 *Análise por GPC*

Os resultados da análise de massa molar ( $\overline{M}_w$ ) por GPC são mostrados na Tabela 9 e gráficos das Figuras 71 e 72, e evidenciam a degradação do PP e do PHB nas amostras, indicada pela diminuição de suas massas molares com o tempo de enterramento em solo, após envelhecimento em estufa.

Tabela 9: Resultados obtidos por GPC para a massa molar do PP e PHB nas amostras estudadas.

Amostra	PP ( $\times 10^3$ g/mol)		PHB ( $\times 10^3$ g/mol)	
	PP 96	56/40/Mn	PHB 96	56/40/Mn
virgem	345,2	339,6	149,1	150,3
10 dias em estufa	298,1	286,7	148,6	148,1
30 dias em solo	273,0	293,9	146,4	130,3
60 dias em solo	249,6	281,9	137,1	111,8
90 dias em solo	278,5	272,7	131,3	94,2
120 dias em solo	291,1	287,1	141,8	78,7
150 dias em solo	305,6	279,6	138,7	64,5
180 dias em solo	280,2	265,9	135,8	47,5

A redução na  $\overline{M}_w$  foi maior para o PHB na blenda 56/40/Mn, com ~68%, seguida do PP na mesma blenda, com 22% e pelo PP 96, com 19%. A massa do PHB 96 caiu somente 9%, o que prova o efeito sinérgico de degradação ocorrido com a blenda 56/40/Mn. Esse comportamento está, provavelmente, ligado à influência da degradação do PP sobre o PHB, fazendo com que este último sofra um processo mais intenso de biodegradação na presença da poliolefina oxidada. Uma possível explicação seria que a degradação preferencial do PP pelo pró-oxidante o torna hidrofílico e gera poros na superfície da amostra, facilitando a permeação e adsorção da umidade e consequente hidrólise do PHB que teria, assim, sua biodegradação também acelerada.<sup>[34,102]</sup>

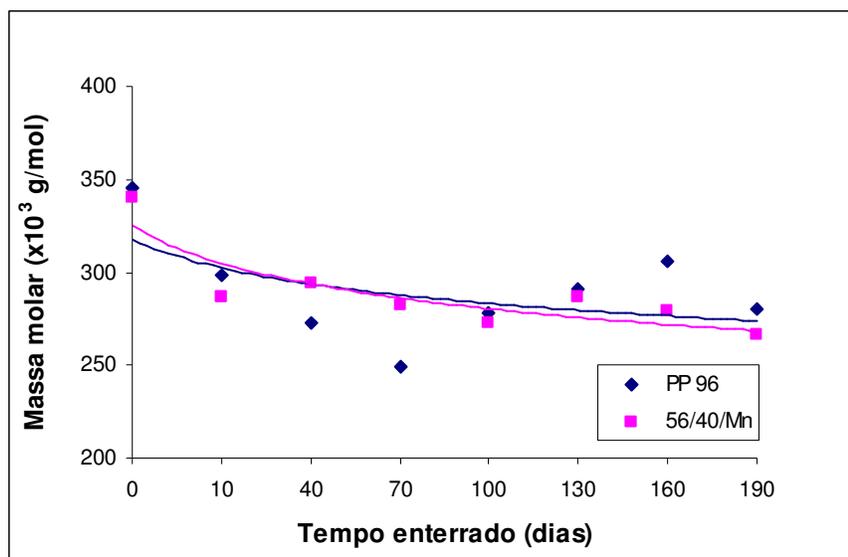


Figura 71: Variação da massa molar do PP após envelhecimento em estufa e enterramento em solo simulado.

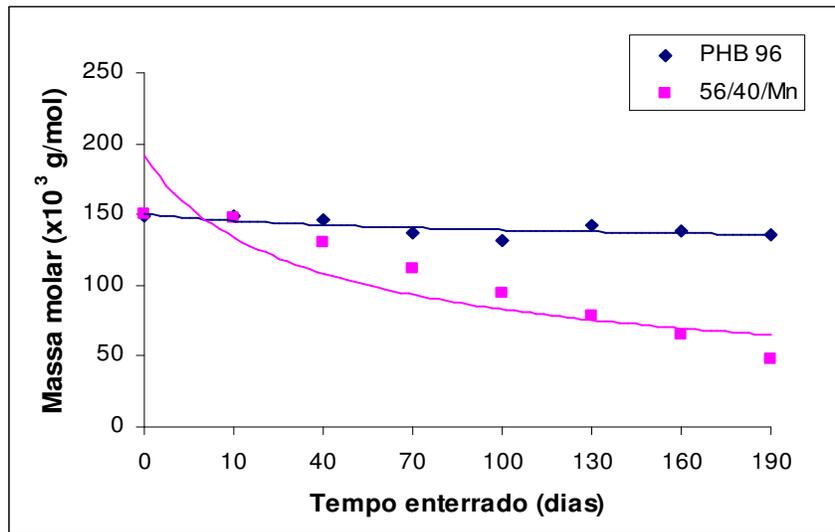


Figura 72: Variação da massa molar do PHB após envelhecimento em estufa e enterramento em solo simulado.

## **5.7 – Envelhecimento ambiental da blenda PP/PHB/GMA/MnSt processadas em duplarrosca**

### **5.7.1 Variação das propriedades mecânicas**

Os resultados dos ensaios de tensão na força máxima e de alongamento na ruptura em tração em função do tempo de envelhecimento, para a blenda 56/40/Mn são mostrados na Tabela 7 (no Anexo) e no gráfico da Figura 73.

Por esses resultados nota-se pequena variação nos valores (6,3% na tensão e 4,8% no alongamento) antes e após o envelhecimento, que não é significativa para considerar a ocorrência de degradação da blenda em virtude de sua exposição às intempéries.

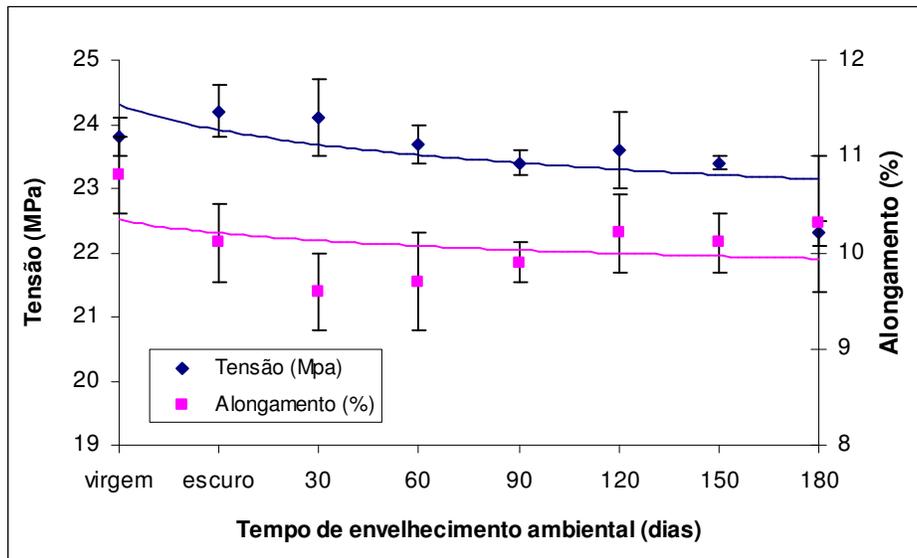


Figura 73: Variação da tensão e do alongamento à ruptura em tração da blenda 56/40/Mn com o tempo de exposição ao intemperismo.

## 5.7.2 Variação das propriedades químicas

### 5.7.2.1 Análise por FTIR-ATR

A Figura 74 mostra o espectro de FTIR-ATR por transmitância, deslocado no eixo Y, para a blenda 56/40/Mn virgem e após 180 dias de envelhecimento ambiental. Como pode ser observado, não foram encontradas mudanças significativas na região da carbonila e da ligação C=C nestes espectros. Isto comprova os dados obtidos com os testes de tração, que não mostraram a ocorrência de degradação desta blenda, exposta ao intemperismo.

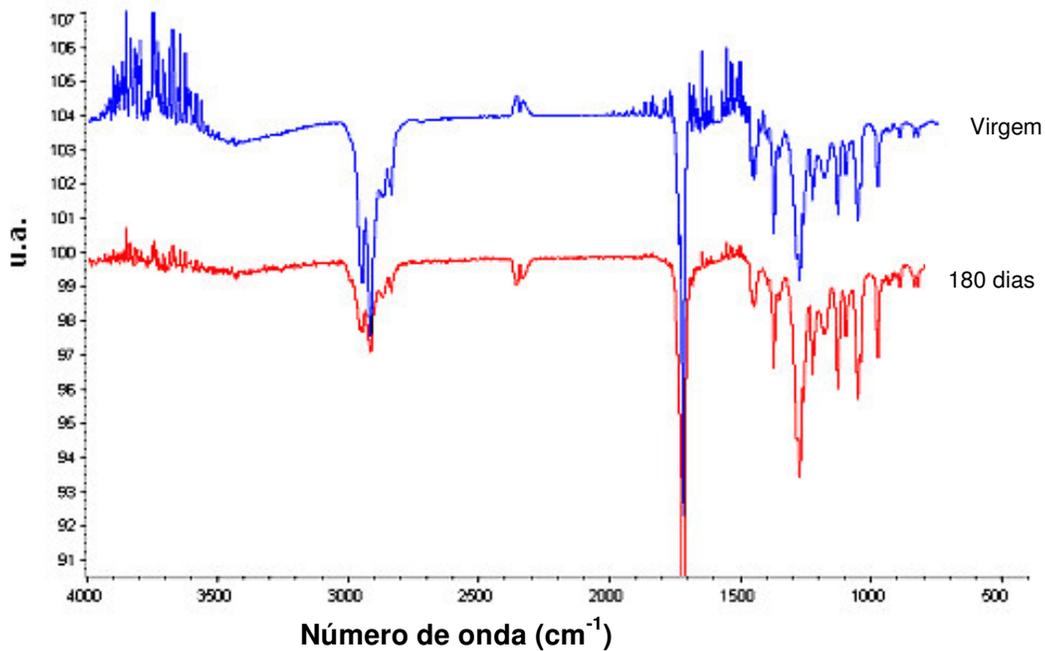


Figura 74: Espectros de FTIR-ATR da blenda 56/40/Mn virgem e após 180 dias de exposição ambiental.

### 5.7.2.2 Análise por DSC

Os resultados obtidos por DSC da blenda 56/40/Mn antes e após envelhecimento ambiental são mostrados na Figura 75.

Confirmando os dados de FTIR-ATR e de resistência à tração, o termograma de DSC não apresentou variações significativas para a  $T_m$ , nem para cristalinidade do PP e do PHB na blenda, depois de exposta 180 dias ao ambiente.

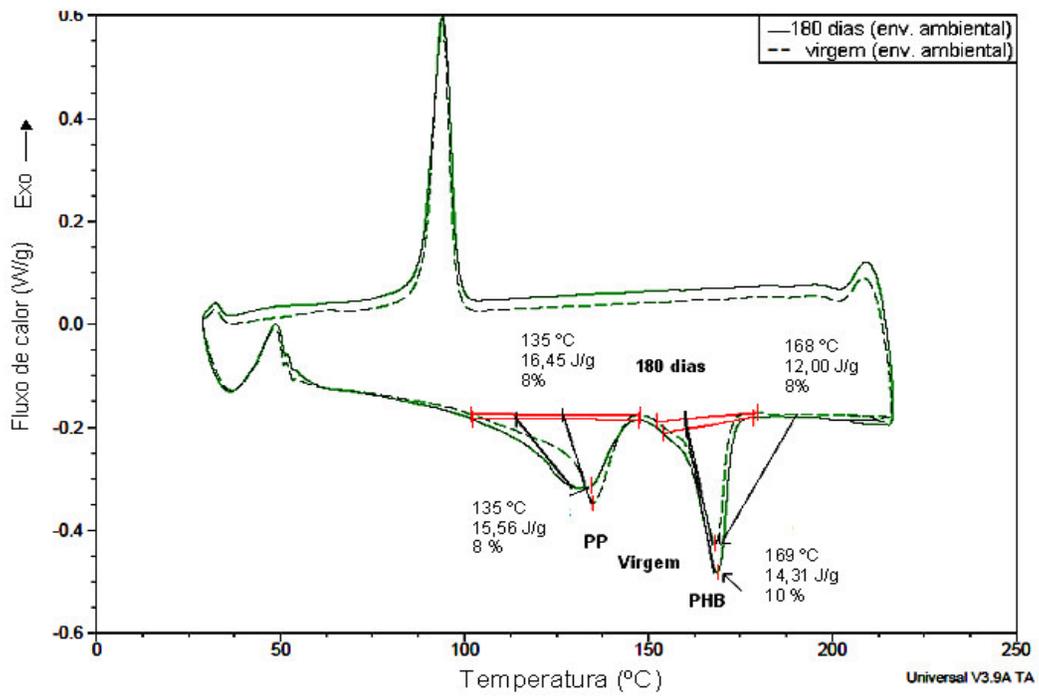


Figura 75: Curvas de DSC da blenda 56/40/Mn virgem e após 180 dias de exposição ambiental.

## 6. CONCLUSÃO

Foi possível melhorar a tenacidade do PHB, avaliada por impacto Izod e alongamento na ruptura em tração, através de blenda com PP, com adição de 3% em massa de GMA como agente compatibilizante.

No teste de biodegradação em solo simulado conforme ASTM D6003, verificou-se que a blenda 56% em massa de PP, 40% em massa de PHB, 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt foi a mais susceptível apresentando, após 210 dias de enterramento, a maior perda de massa e de tensão na força máxima e alongamento na ruptura em tração, com reduções em torno de 16, 47 e 20%, respectivamente.

Por meio do envelhecimento em estufa, a ação do pró-oxidante foi acelerada pelo calor, evidenciada pela maior queda nas propriedades após nova biodegradação em solo simulado, chegando a 46% no alongamento à ruptura e 23% na massa, para a blenda mencionada acima, que continuou apresentando as maiores reduções, mesmo contra o PHB puro.

Obeve-se um efeito sinérgico inédito nessa blenda que pode ser atribuído à degradação preferencial do PP pelo pró-oxidante, que o torna hidrofílico e gera poros na superfície da amostra, facilitando a permeação e adsorção da umidade e consequente hidrólise do PHB, que teria, assim, sua biodegradação também acelerada. Este fato foi corroborado pelas análises de FTIR-ATR, DSC, GPC e SEM.

Os resultados dos ensaios mecânicos e químicos em função do tempo de envelhecimento ambiental, para a blenda 56/40/Mn, não mostraram nenhuma variação significativa, o que sugere a não ocorrência de degradação em virtude de sua exposição às intempéries, apurada por esses métodos.

Embora esses resultados se mostrem promissores quanto a biodegradabilidade de blendas PP/PHB e tenham gerado um pedido de patente internacional (**WO2009/133516A1**)<sup>[103]</sup>, sugere-se que mais testes sejam efetuados, principalmente, com relação a outras normas como a ASTM D6400 e D5988, para avaliar os gases liberados durante a biodegradação e se o material pôde ser completamente bioassimilado pelo solo.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Gomez, J. G. C; Netto, C. L. B. Produção de poliésteres bacterianos. In: LIMA, Urgel de Almeida Biotecnologia Industrial: Processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blücher Ltda (2001) 219-248.
2. Estatística apresentada pela Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas disponível em [http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas\\_32.asp](http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas_32.asp) ; acessado em 20/12/2011.
3. Narayan, R.; Pettigrew, C. ASTM Standards help define and grow a new biodegradable plastics industry. Standardization News. Disponível em <<https://www.msu.edu/~narayan/astmarticlebiodegplastics.pdf>> acessado em 27/09/2011.
4. Queiroz, G. C.; Garcia, E. E. C. Reciclagem de sacolas plásticas de polietileno em termos de inventário de ciclo de vida. Polímeros 20 (2010) 401-406.
5. Chiellini, E.; Solaro, R. Environmentally Degradable Polymers and Plastics. An overview. In: Channels of International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America Anais. Campinas (1998) 15-20.
6. Vaydia, U. R.; Bhattacharya, M.; Zang, D. Effect of processing conditions on the dynamic mechanical properties of starch and anhydride functional polymer blends. Polymer 26 (1995) 1179-1188.
7. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava- Saucedo, J. E. Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques – A review. Chemosphere 73 (2008) 429.
8. Helman, H. Mr green. Plásticos em Revista 562 (2010) 70.
9. Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive review Biotechnol. Advances. 26 (2008) 246-265.
10. Scott, G.; Lemaire, J.; Jakubowicz, I.; Ojeda, T.; Hebbar, P. OPA Responds to attack from Hydro-bio Industry. Oxo-biodegradable Plastics Association. Disponível em <http://www.biodeg.org> ; acessado em 27/09/2011.
11. Good News for Oxo-biodegradable Plastics from UK Government Report, Symphony Statement. Symphony Environ Technol. Disponível em <http://www.symphonyplastics.com/news/index.html>; acessado em 07/03/2011.
12. Chiellini, E. et al. Oxo-biodegradable polymers-effect of hydrolysis degree on biodegradation behavior of poly (vinyl alcohol). Polym. Degrad. Stab. 91 (2006) 3397-3406.
13. Ammala, X. A.; Bateman, S.; Dean, K.; Petinakis, E.; Sangwan. P.; Wong, S.; Yuan, Q.; Yu, L.; Patrick, C.; Leong, K.H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 1015-1049.

14. Chandra R.; Rustgi, R. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci* 23 (1998) 1273–335.
15. Billingham, N. C.; Chiellini, E.; Corti, A.; Baciú, R.; Wiles, D. Environmentally degradable plastics based on oxo-biodegradation of conventional polyolefins. Disponível em <http://www.oxobio.org>; acessado em 07/03/2011.
16. Roy, P. K.; Hakkarainen, M.; Varma, I. K.; Albertsson, A. C. Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4217- 4227.
17. Augusta, J.; Muller, R. J.; Widdecke, H. Biodegradable Polymers: Test Methods and Assessment Standards. *Chim. Engin. Techn.* 64 (1992) 410-415.
18. Rosa, D. S.; Pantano, R. F. Biodegradação: Um Ensaio com Polímeros. Itatiba: Editora Moara (2003).
19. Bardi, M. A. G.; Rosa, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. *Rev. Brasil. Aplic. Vácuo* 26 (2007) 43-47.
20. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. Standard Test Method for Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid Waste(MSW) Aerobic Compost Environment: ASTM D 6003-96, Annual Book of ASTM Standards, Withdrawn (2005).
21. Luengo, J. M.; Garcia, B.; Sandova, A.; Naharro, G.; Oliveira, E.R. Bioplastics from microorganisms, *Cur. Op. In Microbiology* 6 (2003) 251-260.
22. Machado, M. L. C.; Pereira, N. C.; Miranda, L. F.; Terence, M. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. *Polímeros* 20 (2010) 65 -71.
23. Souza, H. C. de O. Biorresinas. *Plásticos Industrial*, 148 (2011), 74.
24. Lafferty, R. M.; Korsatko, B.; Korsatko, W. Microbial production of poly-hydroxybutyric acid. In: Rhen, H.J.; Reed, G. *Biotechnology*, (1988) 136-176.
25. Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, T. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1503-155.
26. Steinbüchel, A.; Valentini, H. E. Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids. *FEMS Microbiol. Letters* 128 (1995) 219-228.
27. Fachine, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. *Plastshow* (2010) São Paulo.
28. Reddy, C. S. K.; Ghai, R.; Rashmi; Kalia, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technol.* 87 (2003) 137-146.

29. Suttiwijitpukdee, N.; Sato, H.; Zhang, J.; Hashimoto, T.; Ozaki, Y. Intermolecular interactions and crystallization behaviors of biodegradable polymer blends between poly (3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate studied by DSC, FT-IR, and WAXD. *Polymer* 52 (2011) 461-471.
30. El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Müller, G.; Henning, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polym. Testing* 21 (2002) 665-674.
31. Hablot, E.; Bordes, P.; Pollet, E.; Ave'rous, L. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 413-421.
32. Aoyagi, Y.; Yamashita, K.; and Doi, Y. Thermal Degradation of Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate], Poly[ $\epsilon$ -caprolactone], and Poly[(*S*)-lactide], *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 53-59.
33. Mergaert, J.; Webb, A.; Anderson, C.; Wouters, A.; Swings, J. Microbial degradation of poly(3-hidroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutirate-co-hydroxyvalerate) in natural waters. *Canad. J. Microbiol.* 41 (1995) 154-159.
34. Akmal, D.; Azizan, M. N.; Majid, M. I. A. Biodegradation of microbial polyesters P (3HB) and P(3HB-co-3HV) under the tropical climate environment. *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 513-551.
35. Brydson, J. A. *Plastic Materials*. Londres: Butterworth Scientific (1999).
36. Billmeyer, F. W. *Textbook of polymer science*. New York: John Wiley & Sons Inc. (1984).
37. Gijsman, P.; Hennekens, J. The mechanism of the low-temperature oxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 42 (1993) 95-105.
38. Waldman, W. R.; De Paoli, M. A. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend. *Polym. Degrad. Stab.* 60 (1998) 301- 308.
39. Agnelli, J. A. M.; Chinelatto, M. A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. *Polímeros* 2 (1992) 27-31.
40. <http://www.iupac.org/goldbook/P04736.pdf>; acessado em 20/10/2011.
41. Eisele, U. *Introduction to Polymer Physics*. Berlin: Springer-Verlag (1990) 35.
42. Paul, D. R.; Bucknall, C. B. *Polymer Blends*. New York: John Wiley and Sons, volume 1 (2000).

43. Walsh, D.J. Polymer Blends, in Comprehensive Polymer Science. Oxford: Pergamon Press, volume 2 (1992).
44. Cai, H.; Ait-Kadi, A.; Brisson, J. Rheological quantification of molecular parameters: Application to a hydrogen bond forming blend. *Polymer* 93 (2003) 1481.
45. Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R. Strategies for compatibilization on polymer blends. *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 707.
46. Corish, P. J. Encyclopedia of Polymer Processing & Applications. Oxford: Pergamon Press, volume 2 (1992) 505–509.
47. Utracki L. A. Polymer Alloys and Blends. Munich: Hanser (1989)1-4.
48. Utracki, L. A., Favis, B. D. in Handbook of Polymer Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc., volume 4 (1989) 121.
49. Sun, Y. J.; Hu, G. H.; Lambla, M.; Kotlar, H. K. In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylenes terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polymer* 37 (1996) 4119.
50. Barhoumi, N.; Jaziri, M.; Massardier, V.; Cassagnau, P. Valorization of poly(butylene terephthalate) wastes by blending with virgin polypropylene: effect of the composition and the compatibilization. *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 1592-1599.
51. Tsai, C. H.; Chang, F. C. Polymer blends of PBT and PP compatibilized by ethylene-co-glycidyl methacrylate copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 321.
52. Sadi, R. K.; Fachine, G. J. M.; Demarquette, N. R. Compatibilização de Blendas PP/PHB com PEG(MA-GMA): Efeito do Protocolo de Mistura. Anais do 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu (2009).
53. De Paoli, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda (2009) 114.
54. Zhou, Z.; Lu, X.; Brown N. The effect of blending high-density and linear low-density polyethylenes on slow crack growth. *Polymer* 34 (1993) 2520.
55. Waldman, W. R.; De Paoli, M. A. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend. *Polym. Degrad. Stab.* 60 (1998) 301-308.
56. Pospisil, J.; Horak, Z.; Krulis, Z.; Nespurek, S.; Kuroda, S. Degradation and aging of polymer blends, Thermomechanical and thermal degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 405.
57. Chiellini, E.; Corti, A.; Swift, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 341–351.

58. Gaboardi, F. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró-degradantes oxidantes. Dissertação de mestrado, Universidade São Francisco (2007) Itatiba.
59. Souza, H. C. O. Embate entre indústria de bioplásticos e oxibiodegradáveis continua. *Plásticos Industrial* (2009) 10.
60. Khabbaz, F.; Albertsson, A. C. Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system. *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 2309-2316.
61. Jakubowicz, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 39–43.
62. Haber, F.; Weiss, J. Über die katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwiss.* 20 (1932) 948.
63. Roy, P. K.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Chatterjee, S. N.; Choudhary, V. Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 577–585.
64. Savenkova, L. ; Gercberga, Z. ; Nikolaeva, V. ; Dzene, A. ; Bibers, I. ; Kalnin, M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. *Process Biochemistry* 35 (2000) 573-579.
65. Osawa, Z.; Tsumuri, K. Evaluation of some commercial copper deactivators by chemiluminescence. *Polym. Degrad. Stab.* 26 (1989) 151-160.
66. Konduri, M. K. R.; Koteswarareddy, G.; Kumar, D. B. R. Effect of pro-oxidants on biodegradation of polyethylene (LDPE) by indigenous fungal isolate, *Aspergillus oryzae*, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 3536–3545.
67. Mascarenhas, H. A. A.; Tanaka, R. T.; Wutke, E. B.; Braga, N. R.; Miranda, M. A.C. Alumínio e manganês no cultivo da soja em São Paulo. *O Agrônomo*, 56 (2004).
68. Ol'Khov, A. A.; Zaikov, A. L. I.; Zaikov, G. E. Morphologically special features of Poly(3-hidroxybutyrate)/Low-Density Polyethylene blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 5 (2000) 783-792.
69. Pometto, A. L.; Lee, B. T.; Johnson, K. E. Production of an extracellular polyethylene-degrading enzyme(s) by *Streptomyces species*. *Appl. Env. Microb.* 58 (1992) 731-733.
70. Kounty, M.; Lemaire, J.; Delort, A. M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64 (2006) 1243–1252.
71. Kawai, F.; Watanabe, M.; Shibata, M. Experimental analysis and numerical simulation for biodegradability of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 129-135.

72. Albertsson, A. C.; Barenstedt, C.; Karlsson, S. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. *Polymer* **36** (1995) 3075-3083.
73. Albertsson, A. C.; Andersson, S. O.; Karlsson, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **18** (1987) 73–87.
74. Barclay, A. The efficacy of Reverte oxybiodegradable additive masterbatches. Wells Plastics Ltd (2006) [http://www.reverte.com.au/images/oxo/pdf/reverte\\_effectiveness\\_explained.pdf](http://www.reverte.com.au/images/oxo/pdf/reverte_effectiveness_explained.pdf); acessado em 11/10/2011.
75. Iiyoshi, Y.; Tsutsumi, Y.; Nishida, T. Polyethylene degradation by lignin-degrading fungi and manganese peroxidase. *J. Wood. Sci.* **44** (1998) 222–229.
76. Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S.; Baciú, R. Oxobiodegradable carbon backbone polymers – oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 2739–2747.
77. Bonhomme S.; Cuer, A.; Delort, A.M.; Lemaire, J.; Sancelme, M.; Scottm, G. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **81** (2003) 441–452.
78. Sudhakar, M.; Trishul, A.; Doble, M.; Kumar, K. S.; Jahan, S. S.; Inbakandan, D.; Viduthalai, R. R.; Umadevi, V. R.; Murthy, P. S.; Venkatesan, R. Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 1743-1752.
79. Albertsson, A. C.; Banhidi, Z. G. Microbial and oxidative effects in degradation of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **25** (1998) 1655-1671.
80. Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers – biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in aqueous medium. *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 1378-1383.
81. Bonora, M.; De Corte, D. Additives for controlled degradation of agricultural plastics: ENVIROCARE™. *Macromol. Symp.* **197** (2003) 443–453.
82. ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Fertilizante - Determinação de nitrogênio total – Método da liga de Raney: MB-1167 (1991).
83. Rosa, D. S.; Neto, C.; Calil, M. R.; Pedroso, A.G.; Fonseca, C. P.; Neves, S. Evaluation of the thermal mechanical properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone), low density polyethylene, and their blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **91** (2004) 3909-3914.
84. Haslam, J.; Willis, H. A. and Squirrel, D. C. M. Identification and Analysis of Plastics. London: Butterworth and Co. Ltd. (1972).

85. Faria, A. U.; Franchetti, S. M. M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. *Polímeros* 20 (2010) 141-147.
86. Rosa, D. S.; Grillo, D.; Bardi, M. A. G.; Calil, M. R.; Guedes, C. G. F.; Ramires, E. C.; Frollini, E. Mechanical, thermal and morphological characterization of polypropylene/biodegradable polyester blends with additives. *Polym. Testing* 28 (2009) 836–842.
87. Sadi, R. ; Fachine, G. J. M. ; Demarquette, N. R. Optimal Processing PP/PHB Blends. In: 23rd Polym Proces Society Meeting (2007) Salvador.
88. Arcana, I. M.; Sulaeman, A.; Pandiangan, K. D.; Handoko, A.; Ledyastuti, M. Synthesis of polyblends from polypropylene and poly(*R,S*)- $\beta$ -hydroxybutyrate, and their Characterization. *Polym. Internat.* 55 (2006) 435-440.
89. Pachekoski, W. M.; Agnelli, J. A. M.; Belem, L. P. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing. *Materials Research* 12 (2009) 159-164.
90. Wiles, D. M.; Scott, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1581-1592.
91. Campos, A.; Marconato, J. C.; Franchetti, S. M. M. Biodegradação de filmes de PP/PCL em solo e solo com chorume. *Polímeros* 20 (2010) 295-300.
92. Gonçalves, S. P. C.; Chinaglia, D. L.; Martins-Franchetti, S. M. J. Biodegradation of the films of PP, PHBV and its Blends in soil. *J. Polym. Environ.* 17 (2009) 280-285.
93. Rodrigo, L. C.; Ribes-Greus, A.; Imrie, C. T. Characterization by Thermal Analysis of High Density Polyethylene/Polypropylene Blends with Enhanced Biodegradability. *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 174-185.
94. Pezzin, A. P. T.; Zavaglia, C. A. C.; Duek, E. A. R. Estudo da Degradação In Vitro de Blendas de Poli(p-dioxanona)/Poli(l-Ácido Láctico) (PPD/PLLA) Preparadas por Evaporação de Solvente. *Polímeros* 12 (2002) 285-294.
95. Turi, E.A. Thermal Characterization of Polymeric Materials. San Diego: Academic Press (1997).
96. Martelli, S. M.; Fernandes, E. G.; Chiellini, E. Thermal analysis of soil-buried oxo-biodegradable polyethylene based blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 853–858.
97. Vanin, M.; Santana, C.C.; Torriani, I. L.; Privelic, T.; Duek, E. A. R. Estudo da Degradação “In Vitro” de Blendas de Poli( $\beta$ -Hidroxi-butirato) (PHB) / Poli(L-Ácido Láctico) (PLLA) na Forma de Filmes. *Polímeros* 14 (2004) 187-193.

98. Munaro M.; Akcelrud, L. Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 43–49.
99. Ariffin H.; Nishida H.; Shirai Y.; Hassan M.A. Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate). *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1433–1437.
100. Wang, Y.W.; Mo, W.; Yao, H.; Wu, Q.; Chen, J.; Chen, G.Q. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Polym. Degrad. Stab.* 85 (2004) 815-821.
101. Naa, Y.H.; Hea, Y.; Nishiwakia, T.; Inagawaa, Y.; Osanaib, Y.; Matsumurab, S.; Saitoc, T.; Doid Y.; Inouea, Y. Phase-separation enhanced enzymatic degradation of atactic poly(R,S-3-hydroxybutyrate) in the blends with poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 535–545.
102. Arkatkar, A.; Arutchelvi, J.; Bhaduri, S.; Uppara, P. V.; Doble, M. Degradation of Unpretreated and Thermally pretreated polypropylene by soil consortia. *Intern. Biodet. Biodegrad.* 63 (2009) 106.
103. Santos, P.A.; Rosa, D.S.; Girioli, J.C. Biodegradable thermoplastic compositions. World Intellectual Property Org, (WO2009/133516A1), EUA (2009).

## 8. ANEXO

Tabela 1: Resultados dos testes mecânicos das blendas PP/PHB sem ou com 3 ou 5% em massa de GMA.

<b>PP/PHB sem GMA</b>				
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx.}}</math> (MPa)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>
<b>100/0</b>	21,2 ( $\pm 0,8$ )	752 ( $\pm 41$ )	402 ( $\pm 26$ )	93 ( $\pm 8$ )
<b>80/20</b>	18,7 ( $\pm 0,7$ )	810 ( $\pm 28$ )	17 ( $\pm 1$ )	25 ( $\pm 3$ )
<b>60/40</b>	18,4 ( $\pm 0,3$ )	983 ( $\pm 39$ )	7,9 ( $\pm 0,9$ )	20 ( $\pm 2$ )
<b>40/60</b>	20,9 ( $\pm 0,5$ )	1125 ( $\pm 74$ )	5,3 ( $\pm 0,6$ )	18 ( $\pm 2$ )
<b>20/80</b>	19,6 ( $\pm 0,4$ )	1232 ( $\pm 111$ )	5,1 ( $\pm 0,4$ )	23 ( $\pm 2$ )
<b>0/100</b>	31,1 ( $\pm 0,5$ )	3631 ( $\pm 148$ )	8,8 ( $\pm 0,5$ )	31 ( $\pm 4$ )
<b>PP/PHB com 3% em massa de GMA</b>				
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx.}}</math> (MPa)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>
<b>97/0</b>	22,1 ( $\pm 0,3$ )	776 ( $\pm 38$ )	407 ( $\pm 19$ )	89 ( $\pm 9$ )
<b>77/20</b>	22,8 ( $\pm 0,6$ )	1155 ( $\pm 23$ )	26 ( $\pm 2$ )	60 ( $\pm 5$ )
<b>57/40</b>	25,6 ( $\pm 0,4$ )	1580 ( $\pm 65$ )	14,1 ( $\pm 0,6$ )	32 ( $\pm 3$ )
<b>37/60</b>	25,4 ( $\pm 0,3$ )	2217 ( $\pm 154$ )	11,3 ( $\pm 0,4$ )	19 ( $\pm 2$ )
<b>17/80</b>	27,9 ( $\pm 0,2$ )	2766 ( $\pm 141$ )	9,2 ( $\pm 0,7$ )	17 ( $\pm 1$ )
<b>0/97</b>	30,1 ( $\pm 0,8$ )	3520 ( $\pm 160$ )	8,9 ( $\pm 0,5$ )	23 ( $\pm 2$ )
<b>PP/PHB com 5% em massa de GMA</b>				
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx.}}</math> (MPa)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>
<b>95/0</b>	21,3 ( $\pm 0,4$ )	793 ( $\pm 31$ )	410 ( $\pm 21$ )	101 ( $\pm 13$ )
<b>75/20</b>	21,9 ( $\pm 0,2$ )	1145 ( $\pm 33$ )	30 ( $\pm 2$ )	64 ( $\pm 4$ )
<b>55/40</b>	24,2 ( $\pm 0,2$ )	1630 ( $\pm 55$ )	13,9 ( $\pm 0,6$ )	30 ( $\pm 4$ )
<b>35/60</b>	24,8 ( $\pm 0,3$ )	2184 ( $\pm 132$ )	12,3 ( $\pm 0,5$ )	21 ( $\pm 3$ )
<b>15/80</b>	29,1 ( $\pm 0,1$ )	2698 ( $\pm 163$ )	9,2 ( $\pm 0,7$ )	18 ( $\pm 1$ )
<b>0/95</b>	31,2 ( $\pm 0,5$ )	3460 ( $\pm 171$ )	8,1 ( $\pm 0,6$ )	21 ( $\pm 2$ )

Tabela 2: Resultados dos testes mecânicos das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes.

<b>PP/PHB/GMA/CoX</b>					
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b><math>\sigma</math> máx. (MPa)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>	<b>Multiplicação dos resultados (x10<sup>5</sup>)</b>
<b>96/0 Co</b>	23,2 (±0,3)	885 (±36)	381 (±11)	99 (±8)	
<b>76/20 Co</b>	23,3 (±0,4)	1332 (±33)	11,8 (±0,6)	30 (±5)	110
<b>56/40 Co</b>	26,4 (±0,5)	1752 (±64)	12,3 (±0,9)	28 (±4)	159
<b>36/60 Co</b>	28,2 (±0,5)	2497 (±142)	10,4 (±0,8)	27 (±2)	198
<b>16/80 Co</b>	32,1 (±0,2)	3086 (±143)	7,5 (±0,6)	20 (±2)	148
<b>0/96 Co</b>	29,9 (±0,7)	3605 (±161)	8,9 (±0,5)	23 (±3)	
<b>PP/PHB/GMA/CeO<sub>2</sub></b>					
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b><math>\sigma</math> máx. (MPa)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>	<b>Multiplicação dos resultados (x10<sup>5</sup>)</b>
<b>96/0 Ce</b>	22,5 (±0,2)	898 (±28)	397 (±15)	92 (±8)	
<b>76/20 Ce</b>	24,1 (±0,4)	1310 (±29)	11,9 (±0,5)	35 (±6)	132
<b>56/40 Ce</b>	27,4 (±0,7)	1768 (±53)	12,1 (±0,6)	34 (±4)	198
<b>36/60 Ce</b>	28,8 (±0,6)	2550 (±137)	10,5 (±0,6)	26 (±3)	201
<b>16/80 Ce</b>	31,1 (±0,1)	3094 (±149)	9,1 (±0,4)	18 (±1)	156
<b>0/96 Ce</b>	30,9 (±0,2)	3490 (±172)	8,7 (±0,7)	22 (±3)	
<b>PP/PHB/GMA/MnSt</b>					
<b>PP/PHB (% em massa)</b>	<b><math>\sigma</math> máx. (MPa)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>	<b>Multiplicação dos resultados (x10<sup>5</sup>)</b>
<b>96/0 Mn</b>	24,4 (±0,4)	906 (±33)	385 (±18)	95 (±7)	
<b>76/20 Mn</b>	23,6 (±0,5)	1323 (±25)	13,5 (±0,9)	33 (±6)	139
<b>56/40 Mn</b>	26,2 (±0,5)	1781 (±75)	11,8 (±0,4)	35 (±3)	194
<b>36/60 Mn</b>	26,3 (±0,8)	2545 (±147)	9,6 (±0,7)	24 (±4)	154
<b>16/80 Mn</b>	32,1 (±0,2)	3126 (±151)	7,4 (±0,5)	16 (±2)	120
<b>0/96 Mn</b>	31,3 (±0,9)	3580 (±168)	8,8 (±0,5)	24 (±1)	

Tabela 3: Variação relativa da tensão na força máxima em tração das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA sem ou com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes, após enterramento em solo simulado.

PP/PHB/GMA								
Dias	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PP 97	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 57/40	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 37/60	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PHB 97	Retém (%)
0	22,1 ( $\pm 0,3$ )	100	24,9 ( $\pm 0,5$ )	100	25,0 ( $\pm 0,6$ )	100	30,1 ( $\pm 0,2$ )	100
60	21,9 ( $\pm 0,6$ )	99,7	24,5 ( $\pm 0,2$ )	98,2	25,2 ( $\pm 0,3$ )	100,9	30,6 ( $\pm 0,5$ )	102,1
120	22,8 ( $\pm 0,2$ )	103,6	25,2 ( $\pm 0,6$ )	100,7	24,0 ( $\pm 0,7$ )	96	29,9 ( $\pm 0,4$ )	99,9
150	23,1 ( $\pm 0,4$ )	105,2	25,5 ( $\pm 0,4$ )	101,9	22,4 ( $\pm 0,2$ )	89,7	28,2 ( $\pm 0,7$ )	94,2
180	22,7 ( $\pm 0,5$ )	103	25,6 ( $\pm 0,3$ )	102,3	21,3 ( $\pm 0,5$ )	85,2	27,5 ( $\pm 0,3$ )	91,5
210	22,6 ( $\pm 0,3$ )	102,9	23,3 ( $\pm 0,3$ )	93,2	21,5 ( $\pm 0,3$ )	85,9	26,0 ( $\pm 0,4$ )	86,8
PP/PHB/GMA/CoX								
Dias	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PP 96	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 56/40	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 36/60	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PHB 96	Retém (%)
0	23,2 ( $\pm 0,7$ )	100	26,1 ( $\pm 0,2$ )	100	28,0 ( $\pm 0,6$ )	100	31,2 ( $\pm 0,3$ )	100
60	24,2 ( $\pm 0,2$ )	105,1	27,7 ( $\pm 0,4$ )	106,7	22,4 ( $\pm 0,4$ )	80,1	31,1 ( $\pm 0,4$ )	99,8
120	23,8 ( $\pm 0,4$ )	103,3	24,7 ( $\pm 0,3$ )	95,2	19,5 ( $\pm 0,2$ )	69,8	31,6 ( $\pm 0,5$ )	101,3
150	24,8 ( $\pm 0,4$ )	107,9	26,7 ( $\pm 0,7$ )	102,8	18,1 ( $\pm 0,5$ )	64,6	29,3 ( $\pm 0,6$ )	93,8
180	24,7 ( $\pm 0,3$ )	107,2	24,8 ( $\pm 0,3$ )	95,3	23,1 ( $\pm 0,3$ )	82,4	28,3 ( $\pm 0,7$ )	90,7
210	23,8 ( $\pm 0,5$ )	103,6	25,6 ( $\pm 0,6$ )	98,6	19,9 ( $\pm 0,4$ )	71	27,2 ( $\pm 0,4$ )	87,1
PP/PHB/GMA/CeO <sub>2</sub>								
Dias	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PP 96	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 56/40	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 36/60	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PHB 96	Retém (%)
0	23,1 ( $\pm 0,2$ )	100	27,2 ( $\pm 0,2$ )	100	28,9 ( $\pm 0,6$ )	100	30,8 ( $\pm 0,2$ )	100
60	21,9 ( $\pm 0,7$ )	95,4	24,0 ( $\pm 0,6$ )	88,9	23,5 ( $\pm 0,2$ )	80,9	31,2 ( $\pm 0,6$ )	101
120	24,0 ( $\pm 0,2$ )	104,4	25,6 ( $\pm 0,7$ )	94,9	19,8 ( $\pm 0,7$ )	68,2	31,3 ( $\pm 0,4$ )	101,3
150	22,4 ( $\pm 0,6$ )	97,2	26,6 ( $\pm 0,3$ )	98,4	19,3 ( $\pm 0,7$ )	66,5	29,2 ( $\pm 0,5$ )	94,8
180	23,3 ( $\pm 0,5$ )	101,1	25,1 ( $\pm 0,2$ )	93,1	18,8 ( $\pm 0,3$ )	64,9	27,6 ( $\pm 0,3$ )	89,7
210	22,5 ( $\pm 0,5$ )	97,9	25,7 ( $\pm 0,4$ )	95,1	16,7 ( $\pm 0,3$ )	57,6	26,8 ( $\pm 0,4$ )	86,9
PP/PHB/GMA/MnSt								
Dias	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PP 96	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 56/40	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) 36/60	Retém (%)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) PHB 96	Retém (%)
0	24,2 ( $\pm 0,5$ )	100	26,1 ( $\pm 0,2$ )	100	25,9 ( $\pm 0,2$ )	100	29,9 ( $\pm 0,6$ )	100
60	24,9 ( $\pm 0,4$ )	103,8	24,8 ( $\pm 0,5$ )	95,2	23,9 ( $\pm 0,5$ )	91,9	29,9 ( $\pm 0,2$ )	100,1
120	24,2 ( $\pm 0,5$ )	101	17,4 ( $\pm 0,6$ )	66,9	21,7 ( $\pm 0,3$ )	83,4	30,0 ( $\pm 0,4$ )	100,3
150	24,1 ( $\pm 0,7$ )	99,5	16,7 ( $\pm 0,3$ )	64,1	18,9 ( $\pm 0,4$ )	72,7	28,4 ( $\pm 0,5$ )	95,2
180	24,0 ( $\pm 0,7$ )	99,1	16,9 ( $\pm 0,6$ )	65,1	17,8 ( $\pm 0,3$ )	68,5	26,6 ( $\pm 0,3$ )	88,8
210	23,5 ( $\pm 0,3$ )	97,8	13,9 ( $\pm 0,4$ )	53,4	14,6 ( $\pm 0,7$ )	56,1	26,1 ( $\pm 0,4$ )	87,4

Tabela 4: Variação relativa do alongamento na ruptura das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA sem ou com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes, após enterramento em solo simulado.

<b>PP/PHB/GMA</b>								
<b>Dias</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PP 97</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 57/40</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 37/60</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PHB 97</b>	<b>Retém (%)</b>
0	405 ( $\pm 16$ )	100	14,1 ( $\pm 0,7$ )	100	11,0 ( $\pm 0,8$ )	100	8,9 ( $\pm 0,8$ )	100
60	409 ( $\pm 13$ )	101	14,4 ( $\pm 0,8$ )	102,6	10,3 ( $\pm 0,8$ )	93,4	7,7 ( $\pm 0,3$ )	85,3
120	407 ( $\pm 14$ )	100,5	12,6 ( $\pm 0,6$ )	90,2	9,9 ( $\pm 0,5$ )	89,9	7,7 ( $\pm 0,7$ )	85,6
150	401 ( $\pm 15$ )	99	12,8 ( $\pm 0,9$ )	91,7	9,7 ( $\pm 0,6$ )	88,2	7,4 ( $\pm 0,3$ )	82,3
180	406 ( $\pm 19$ )	100,2	12,9 ( $\pm 0,8$ )	91,9	9,6 ( $\pm 0,7$ )	87,2	7,1 ( $\pm 0,4$ )	79,4
210	408 ( $\pm 18$ )	100,8	12,1 ( $\pm 0,5$ )	86,4	9,6 ( $\pm 0,5$ )	86,9	6,7 ( $\pm 0,6$ )	75,1
<b>PP/PHB/GMA/CoX</b>								
<b>Dias</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PP 96</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 56/40</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 36/60</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PHB 96</b>	<b>Retém (%)</b>
0	382 ( $\pm 18$ )	100	12,1 ( $\pm 0,7$ )	100	10,9 ( $\pm 0,9$ )	100	9,2 ( $\pm 0,8$ )	100
60	359 ( $\pm 15$ )	94	10,4 ( $\pm 0,5$ )	87	9,3 ( $\pm 0,6$ )	84,9	8,3 ( $\pm 0,3$ )	90,3
120	353 ( $\pm 14$ )	92,4	10,6 ( $\pm 0,7$ )	88,7	9,2 ( $\pm 0,7$ )	84	8,0 ( $\pm 0,9$ )	86,4
150	363 ( $\pm 16$ )	94,9	10,2 ( $\pm 0,5$ )	85,4	9,6 ( $\pm 0,7$ )	87	7,5 ( $\pm 0,7$ )	81,2
180	367 ( $\pm 15$ )	96	11,4 ( $\pm 0,4$ )	94,8	9,3 ( $\pm 0,8$ )	84,2	7,2 ( $\pm 0,4$ )	78,3
210	360 ( $\pm 19$ )	94,1	11,5 ( $\pm 0,8$ )	96	9,7 ( $\pm 0,5$ )	87,9	6,9 ( $\pm 0,5$ )	74,9
<b>PP/PHB/GMA/CeO<sub>2</sub></b>								
<b>Dias</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PP 96</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 56/40</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 36/60</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PHB 96</b>	<b>Retém (%)</b>
0	398 ( $\pm 19$ )	100	12,1 ( $\pm 0,4$ )	100	10,9 ( $\pm 0,3$ )	100	9,0 ( $\pm 0,7$ )	100
60	400 ( $\pm 17$ )	100,1	11,9 ( $\pm 0,5$ )	98,9	9,8 ( $\pm 0,4$ )	88,9	8,0 ( $\pm 0,3$ )	88,6
120	404 ( $\pm 15$ )	101,1	11,2 ( $\pm 0,8$ )	93,5	10,1 ( $\pm 0,8$ )	91,5	7,7 ( $\pm 0,8$ )	85,9
150	403 ( $\pm 14$ )	100,7	11,4 ( $\pm 0,8$ )	95,4	10,3 ( $\pm 0,6$ )	93,2	7,4 ( $\pm 0,7$ )	82,2
180	410 ( $\pm 12$ )	102,5	10,8 ( $\pm 0,5$ )	89,6	9,7 ( $\pm 0,7$ )	88,5	7,1 ( $\pm 0,4$ )	79,4
210	388 ( $\pm 18$ )	96,9	11,5 ( $\pm 0,7$ )	96,1	9,8 ( $\pm 0,7$ )	88,9	6,7 ( $\pm 0,9$ )	74,1
<b>PP/PHB/GMA/MnSt</b>								
<b>Dias</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PP 96</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 56/40</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) 36/60</b>	<b>Retém (%)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%) PHB 96</b>	<b>Retém (%)</b>
0	385 ( $\pm 11$ )	100	12,0 ( $\pm 0,5$ )	100	8,9 ( $\pm 0,3$ )	100	9,1 ( $\pm 0,8$ )	100
60	354 ( $\pm 18$ )	92	10,1 ( $\pm 0,2$ )	83,9	9,1 ( $\pm 0,4$ )	101,3	7,9 ( $\pm 0,7$ )	87,3
120	350 ( $\pm 12$ )	90,8	10,2 ( $\pm 0,3$ )	83,7	9,0 ( $\pm 0,7$ )	100,3	7,7 ( $\pm 0,8$ )	84,6
150	357 ( $\pm 14$ )	92,7	9,9 ( $\pm 0,7$ )	82,9	8,2 ( $\pm 0,7$ )	91,6	7,4 ( $\pm 0,3$ )	81,5
180	361 ( $\pm 13$ )	93,8	10,0 ( $\pm 0,4$ )	83,6	7,9 ( $\pm 0,6$ )	87,9	7,3 ( $\pm 0,4$ )	80,1
210	343 ( $\pm 10$ )	89,2	9,7 ( $\pm 0,6$ )	76,1	7,4 ( $\pm 0,4$ )	82,4	6,8 ( $\pm 0,6$ )	75,3

Tabela 5: Variação relativa de massa das blendas PP/PHB/3% em massa de GMA sem ou com 1% em massa de um dos aditivos pró-degradantes, após enterramento em solo simulado.

PP/PHB/GMA								
Dias	Massa (g) PP 97	Retém (%)	Massa (g) 57/40	Retém (%)	Massa (g) 37/60	Retém (%)	Massa (g) PHB 97	Retém (%)
0	8,13 (±0,03)	100	9,15 (±0,02)	100	9,67 (±0,05)	100	10,70 (±0,03)	100
60	8,13 (±0,02)	100	9,15 (±0,03)	100	9,61 (±0,06)	99,3	10,66 (±0,03)	99,7
120	8,12 (±0,03)	100	9,08 (±0,05)	99,3	9,07 (±0,03)	93,8	10,57 (±0,04)	98,8
150	8,13 (±0,04)	100	9,07 (±0,02)	99,1	8,94 (±0,02)	92,4	10,50 (±0,03)	98,1
180	8,12 (±0,05)	100	9,07 (±0,04)	99,1	8,62 (±0,03)	89,1	10,49 (±0,05)	98
210	8,13 (±0,02)	100	9,00 (±0,03)	98,4	8,47 (±0,04)	87,6	10,17 (±0,04)	95
PP/PHB/GMA/CoX								
Dias	Massa (g) PP 96	Retém (%)	Massa (g) 56/40	Retém (%)	Massa (g) 36/60	Retém (%)	Massa (g) PHB 96	Retém (%)
0	8,13 (±0,02)	100	9,15 (±0,03)	100	9,67 (±0,04)	100	10,70 (±0,03)	100
60	8,13 (±0,03)	100	9,13 (±0,04)	99,8	9,40 (±0,02)	97,2	10,70 (±0,03)	100
120	8,12 (±0,03)	99,9	9,00 (±0,04)	98,3	8,42 (±0,02)	87,1	10,61 (±0,04)	99,2
150	8,12 (±0,04)	99,9	8,90 (±0,03)	97,3	8,26 (±0,03)	85,4	10,60 (±0,03)	99,1
180	8,13 (±0,02)	100	8,86 (±0,05)	96,8	8,65 (±0,03)	89,4	10,42 (±0,05)	97,4
210	8,13 (±0,03)	100	8,83 (±0,03)	96,5	8,26 (±0,04)	85,4	10,28 (±0,04)	96,1
PP/PHB/GMA/CeO <sub>2</sub>								
Dias	Massa (g) PP 96	Retém (%)	Massa (g) 56/40	Retém (%)	Massa (g) 36/60	Retém (%)	Massa (g) PHB 96	Retém (%)
0	8,13 (±0,03)	100	9,15 (±0,03)	100	9,67 (±0,03)	100	10,71 (±0,03)	100
60	8,12 (±0,03)	99,9	9,14 (±0,03)	99,9	9,49 (±0,07)	98,2	10,66 (±0,03)	98,9
120	8,13 (±0,04)	100	9,04 (±0,02)	98,8	8,56 (±0,03)	88,5	10,57 (±0,04)	98,1
150	8,13 (±0,02)	100	9,00 (±0,04)	98,4	8,41 (±0,02)	87	10,50 (±0,03)	97,6
180	8,12 (±0,03)	99,9	9,00 (±0,05)	98,4	8,46 (±0,04)	87,5	10,49 (±0,05)	97,1
210	8,13 (±0,02)	100	8,93 (±0,03)	97,6	8,46 (±0,05)	87,5	10,38 (±0,04)	95,9
PP/PHB/GMA/MnSt								
Dias	Massa (g) PP 96	Retém (%)	Massa (g) 56/40	Retém (%)	Massa (g) 36/60	Retém (%)	Massa (g) PHB 96	Retém (%)
0	8,13 (±0,02)	100	9,15 (±0,03)	100	9,67 (±0,03)	100	10,69 (±0,03)	100
60	8,13 (±0,03)	100	8,69 (±0,04)	94,9	9,35 (±0,05)	96,7	10,55 (±0,03)	98,7
120	8,13 (±0,05)	100	7,95 (±0,02)	86,8	8,90 (±0,05)	92	10,43 (±0,04)	97,6
150	8,13 (±0,02)	100	7,70 (±0,03)	84,2	8,65 (±0,03)	89,5	10,40 (±0,03)	97,3
180	8,12 (±0,03)	99,9	7,70 (±0,03)	84,1	8,31 (±0,02)	85,9	10,30 (±0,05)	96,4
210	8,12 (±0,03)	99,9	7,68 (±0,04)	83,9	8,25 (±0,02)	85,4	10,19 (±0,05)	95,3

Tabela 6: Variação relativa da tensão na força máxima e do alongamento na ruptura em tração, bem como de massa das amostras envelhecidas em estufa após enterramento em solo simulado, das formulações sem ou com 3% em massa de GMA e 1% em massa de MnSt.

Dias	$\sigma_{max}$ (MPa) PP100	Retém (%)	$\sigma_{max}$ (MPa) PP96	Retém (%)	$\sigma_{max}$ (MPa) PHB100	Retém (%)	$\sigma_{max}$ (MPa) PHB96	Retém (%)	$\sigma_{max}$ (MPa) 57/40	Retém (%)	$\sigma_{max}$ (MPa) 56/40/Mn	Retém (%)	
	$\epsilon_b$ (%) PP100	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) PP96	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) PHB100	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) PHB96	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) 57/40	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) 56/40/Mn	Retém (%)	
Tensão na força máxima	0	22,4 (±0,2)	100	22,6 (±0,5)	100	32,1 (±0,3)	100	31,1 (±0,4)	25,9 (±0,2)	100	22 (±1)	100	
	10	22,5 (±0,2)	100,3	12,6 (±0,5)	55,8	31,9 (±0,9)	99,6	30,6 (±0,6)	26,1 (±0,8)	100	22 (±1)	100	
	40	23,1 (±0,5)	103,1	12,6 (±0,5)	55,8	31,3 (±0,7)	97,8	30 (±2)	24,7 (±0,6)	94,7	22 (±2)	98	
	70	22,6 (±0,3)	100,8	12,8 (±0,3)	56,6	31,7 (±0,2)	99,1	30,3 (±0,5)	24 (±1)	90,2	22 (±1)	93	
	100	22,9 (±0,4)	102	11,2 (±0,9)	49,6	30,5 (±0,6)	95,3	30,5 (±0,3)	24,2 (±0,2)	92,8	20 (±1)	81	
	130	22,3 (±0,8)	99,7	11,1 (±0,7)	49,1	29 (±2)	90,7	30 (±3)	23,5 (±0,2)	90,2	18 (±3)	74	
Alongamento na ruptura	160	22,2 (±0,6)	99,1	11,2 (±0,7)	49,6	26,6 (±0,9)	83,3	25 (±1)	23,5 (±0,7)	90,1	17 (±3)	68	
	190	22,7 (±0,6)	101,5	11,5 (±0,9)	50,9	24,9 (±0,6)	77,9	23 (±1)	23,5 (±0,5)	90,1	15 (±3)	60	
	Dias	$\epsilon_b$ (%) PP100	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) PP96	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) PHB100	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) PHB96	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) 57/40	Retém (%)	$\epsilon_b$ (%) 56/40/Mn	Retém (%)
	0	404 (±25)	100	379 (±12)	100	10,2 (±0,3)	100	10 (±1)	13,3 (±0,8)	100	8,4 (±0,8)	100	
	10	407 (±18)	100,8	20 (±2)	5,3	10 (±2)	99,8	10 (±2)	13,5 (±0,6)	101,4	8,2 (±0,7)	97,6	
	40	414 (±23)	102,7	23 (±3)	6,1	10,2 (±0,8)	100,2	9 (±1)	13 (±3)	100	8 (±1)	89,7	
Massa	70	412 (±19)	102,2	25 (±4)	6,6	9,1 (±0,6)	89,4	8,5 (±0,8)	13 (±2)	95,8	7 (±2)	79,1	
	100	403 (±22)	99,8	25 (±2)	6,6	8,4 (±0,7)	82,3	8 (±1)	11,1 (±0,9)	83,4	6 (±1)	75,1	
	130	409 (±28)	101,3	24 (±3)	6,3	8 (±2)	74,3	7 (±2)	11 (±3)	82,7	7 (±2)	78,4	
	160	410 (±27)	101,5	20 (±4)	5,3	7,1 (±0,7)	69,1	7 (±1)	11,3 (±0,8)	85,2	5 (±2)	65,4	
	190	405 (±26)	100,4	22 (±3)	5,8	6,6 (±0,6)	64,7	6 (±1)	11 (±1)	82,4	4,6 (±0,8)	54,4	
	Dias	Massa (g) PP100	Retém (%)	Massa (g) PP96	Retém (%)	Massa (g) PHB100	Retém (%)	Massa (g) PHB96	Retém (%)	Massa (g) 57/40	Retém (%)	Massa (g) 56/40/Mn	Retém (%)
0	8,13 (±0,02)	100	8,13 (±0,02)	100	10,70 (±0,02)	100	10,70 (±0,02)	100	9,15 (±0,02)	100	9,15 (±0,02)	100	
10	8,13 (±0,03)	100	7,40 (±0,01)	91	10,70 (±0,03)	100	10,70 (±0,03)	100	9,15 (±0,01)	100	8,69 (±0,03)	95	
40	8,12 (±0,02)	99,9	7,37 (±0,03)	90,7	10,67 (±0,03)	99,8	10,70 (±0,03)	100	9,15 (±0,04)	100	8,65 (±0,02)	94,5	
70	8,13 (±0,04)	100	7,37 (±0,03)	90,7	10,70 (±0,03)	100	10,70 (±0,04)	100	9,15 (±0,04)	100	8,65 (±0,02)	94,5	
100	8,12 (±0,03)	99,9	7,35 (±0,04)	90,4	10,67 (±0,05)	99,8	10,70 (±0,03)	100	9,15 (±0,03)	100	8,47 (±0,03)	92,6	
130	8,12 (±0,03)	99,9	7,24 (±0,02)	89	10,59 (±0,02)	99	10,59 (±0,05)	99	9,15 (±0,05)	100	8,30 (±0,03)	90,7	
160	8,13 (±0,04)	100	7,12 (±0,03)	87,6	10,59 (±0,02)	99	10,49 (±0,04)	98,1	9,10 (±0,03)	99,4	7,65 (±0,04)	83,6	
190	8,13 (±0,04)	100	6,83 (±0,05)	84	10,03 (±0,04)	93,8	10,05 (±0,04)	94	9,07 (±0,04)	99,1	6,99 (±0,02)	76,5	

Tabela 7: Resultados dos testes de tensão e alongamento na ruptura em tração para a blenda 56/40/3% em massa de GMA/1% em massa de MnSt, exposta ao intemperismo.

Amostra	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
virgem	23,8 ± (0,3)	10,8 ± (0,4)
escuro	24,2 ± (0,4)	10,1 ± (0,4)
30	24,1 ± (0,6)	9,6 ± (0,4)
60	23,7 ± (0,3)	9,7 ± (0,5)
90	23,4 ± (0,2)	9,9 ± (0,2)
120	23,6 ± (0,6)	10,2 ± (0,4)
150	23,4 ± (0,1)	10,1 ± (0,3)
180	22,3 ± (0,2)	10,3 ± (0,7)

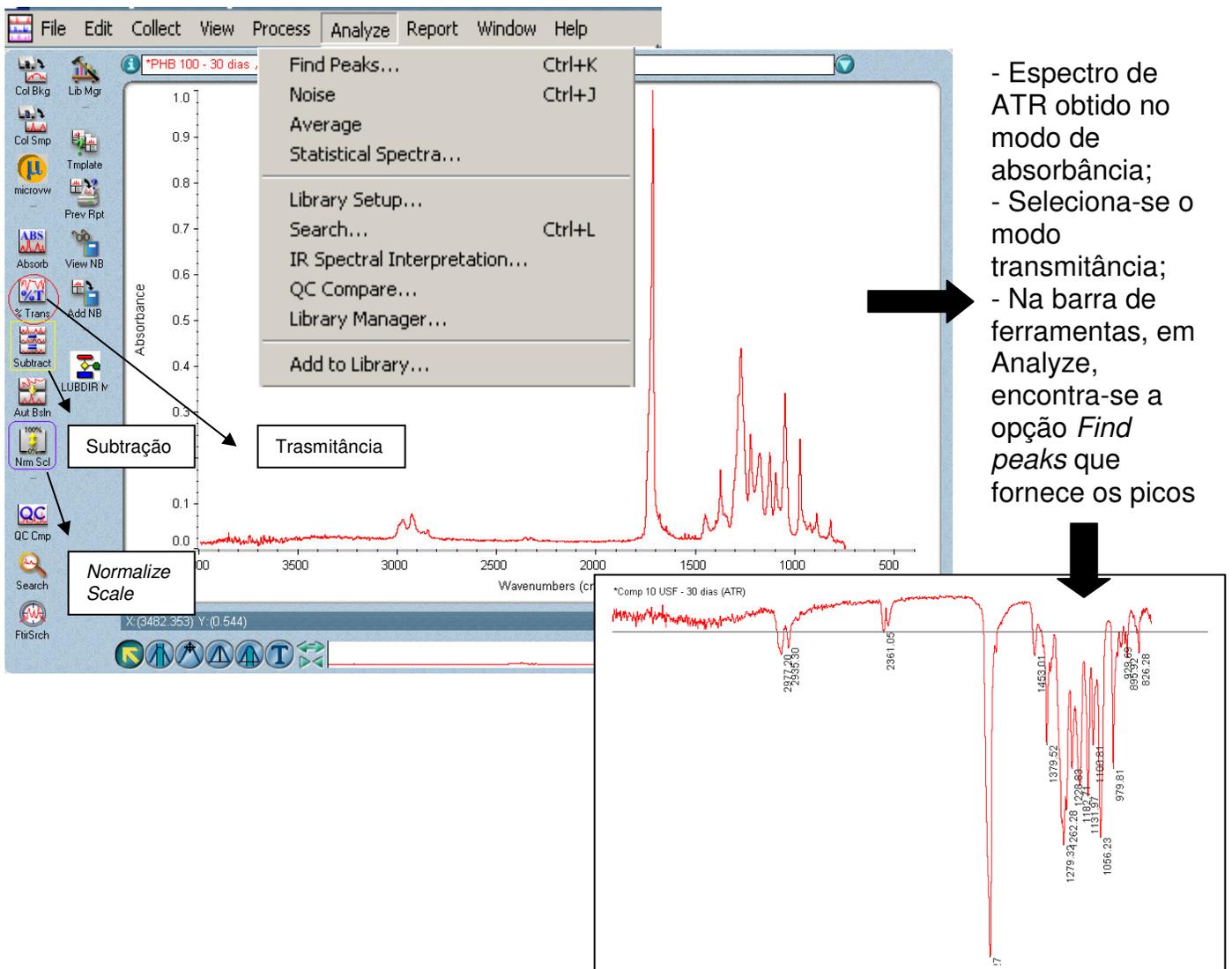
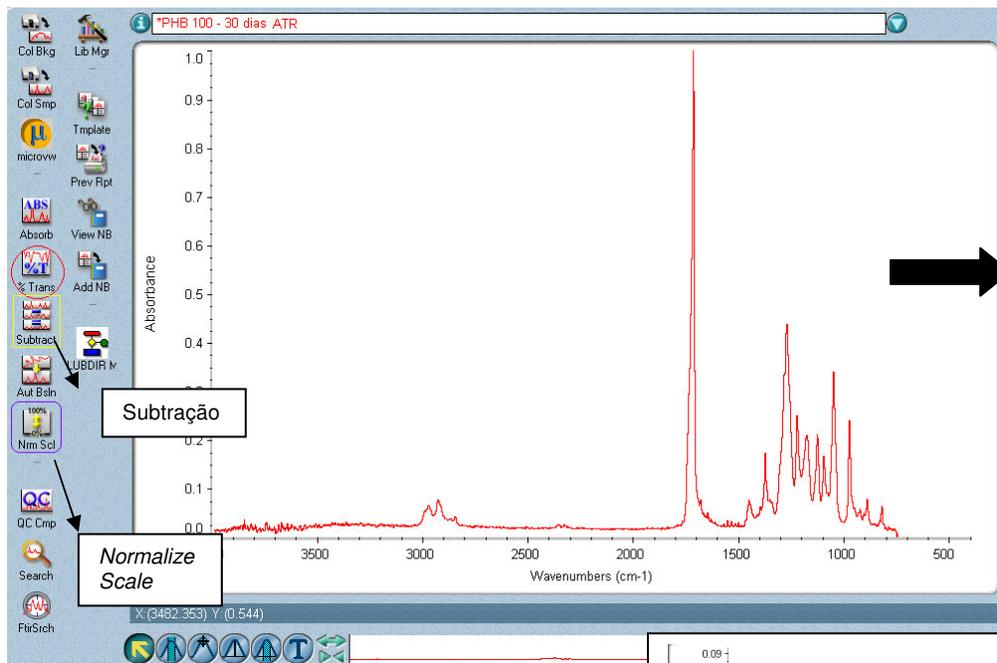


Figura 1: Procedimento para obtenção dos espectros deslocados no eixo Y.



- Para adicionar outros espectros no mesmo gráfico basta selecioná-los a partir do arquivo em que foram salvos;  
 - Selecionando-se Normalização de escala e em seguida Subtração, obtém-se os espectros de absorvância e subtração

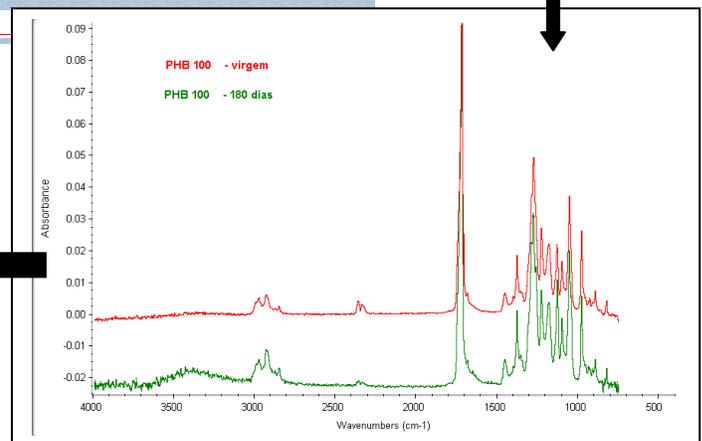
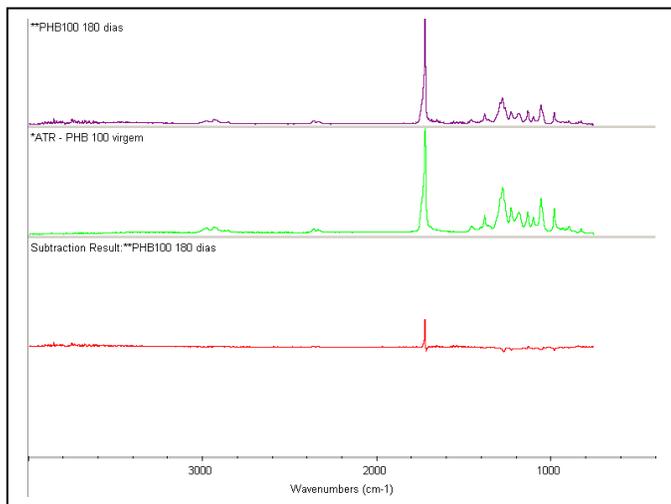


Figura 2: Procedimento para obtenção dos espectros de absorvância subtraídos.

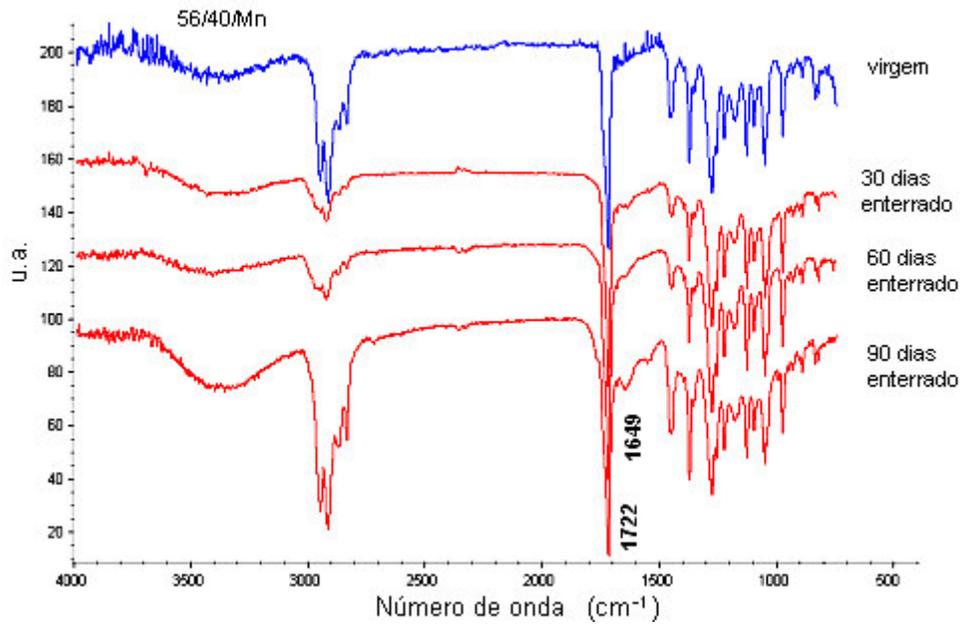


Figura 3: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 56/40/Mn virgem e após 30, 60 e 90 dias de envelhecimento em solo simulado.

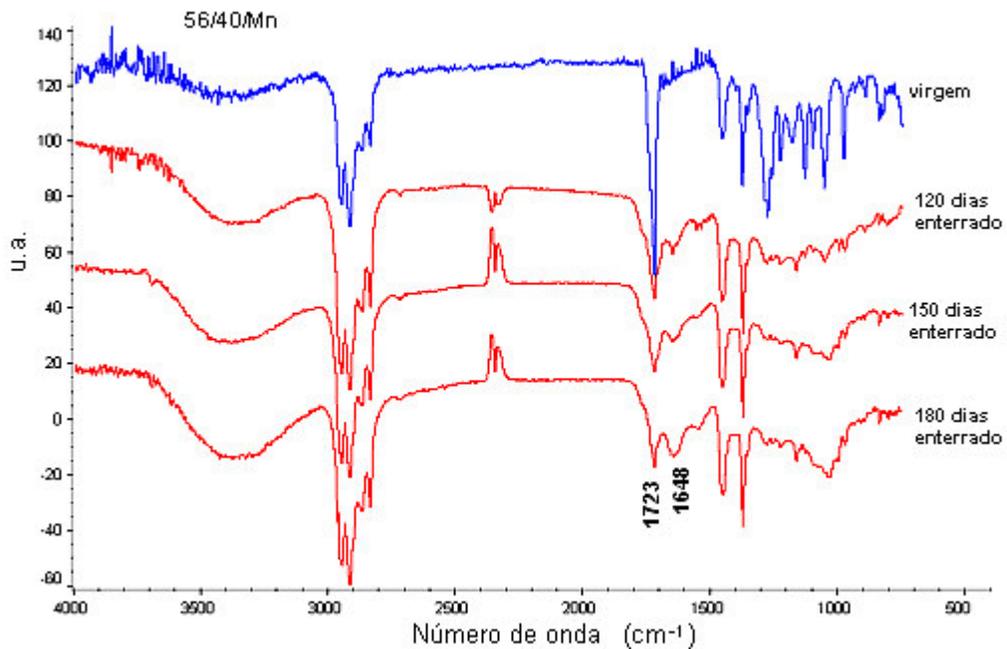


Figura 4: Espectros de FTIR-ATR para a blenda 56/40/Mn virgem e após 120, 150 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.