

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**EFEITO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM BLENDA DE POLIPROPILENO E**  
**AMIDO TERMOPLÁSTICO**

Andréa Bercini Martins

Porto Alegre, 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**EFEITO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM BLENDA DE POLIPROPILENO E**  
**AMIDO TERMOPLÁSTICO**

Andréa Bercini Martins  
Engenheira de Alimentos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2015

ANDRÉA BERCINI MARTINS

**EFEITO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM BLENDA DE POLIPROPILENO E  
AMIDO TERMOPLÁSTICO**

---

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Roberta Cruz Silveira Thys (UFRGS)

---

Prof. Dr. Matheus Poletto (UCS)

---

Prof. Dr. Maria Madalena de Camargo Forte (UFRGS)

“If not now, when?

If not me, who?”

*Emma Watson*

## AGRADECIMENTOS

*Como um cientista, você é um escritor profissional e escritores são como prédios antigos –  
precisam de muito apoio para se manterem de pé.*

Muito obrigada a Prof. Ruth Marlene Campomanes Santana, que acreditou na ideia e fez este trabalho possível; Flávio e Rossana, psicólogos, amigos e pais; Mariana e Alexandre, meus guias existenciais que alegremente ouviram às minhas histórias e dilemas mais estranhos; e acima de tudo, ao Eduardo, que sempre me aponta o caminho certo e me leva até lá.

Aos amigos e colegas de sala 121, Stephanie, Laís, Rafael Trindade, Rafael Delucis, Clarissa, Fernanda, Tiane, pelo companheirismo no dia-a-dia. Beraldo e Vicente que ausentes fazem falta. Às mulheres pré-cientistas, Gabriele, Camila, Caroline e Amanda, por toda ajuda e momentos de descontração.

Aos realizadores de ensaios, mas também amigos: Ana Kelly, Wagner e Válter.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realização deste trabalho. Ao CNPq pela provisão da bolsa de mestrado.

## TRABALHOS PUBLICADOS

1. **MARTINS, A. B.;** SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. *Carbohydrate Polymers*, v.135, p. 79-85, 2016
2. **MARTINS, A. B.;** SANTANA, R. M. C. Embalagens biodegradáveis de amido de milho e polipropileno: Influência do agente compatibilizante natural nas propriedades mecânicas. VIII Congresso de Gestão Ambiental da AUGM, 2015, Porto Alegre - RS, BR.
3. **MARTINS, A. B.;** JUNIOR, S. F. V.; SANTANA, R. M. C. Ácidos orgânicos como catalisador da degradação de blendas de amido de milho e polipropileno expostas a intemperismo natural. VIII Congresso de Gestão Ambiental da AUGM, 2015, Porto Alegre - RS, BR.
4. **MARTINS, A. B.;** SANTANA, R. M. C. Tecnologias de obtenção de polímeros biodegradáveis de fontes vegetais. 4º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves - RS, BR.
5. **MARTINS, A. B.;** FRACASSI, W.; SANTANA, R. M. C. Blendas Biodegradáveis de Amido de milho e Polietileno: Influência do agente compatibilizante orgânico no comportamento mecânico. 21º CBECIMAT, 2014, Cuiabá - MT, BR.
6. **MARTINS, A. B.;** LORENZET, G. Z.; SANTANA, R. M. C. Blendas Biodegradáveis de Amido de milho e Polietileno: efeito do agente compatibilizante orgânico nas características físicas. 21º CBECIMAT, 2014, Cuiabá - MT, BR.

## RESUMO

Neste trabalho, blendas de polipropileno/amido termoplástico (PP/TPS) foram preparadas como um material alternativo para uso em embalagens descartáveis. Este material apresenta características morfológicas típicas de blendas imiscíveis e um agente compatibilizante é necessário. Para obter o amido termoplástico (TPS), amido de milho foi misturado com glicerol, na proporção amido/glicerol de 70/30 m/m. As blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes foram produzidas em extrusora dupla rosca. Utilizou-se como agentes compatibilizantes naturais (ACN) três diferentes ácidos carboxílicos: mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18), em concentração constante de 3 % m/m. O efeito dos ACN nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e morfológicas foram investigadas e comparadas com blendas de PP/TPS com polipropileno graftizado com anidrido maléico (PPgMA). Entre as blendas, as com C14 apresentaram propriedades equivalentes ou melhores que as com PPgMA, como resistência à tração e deformação na ruptura (18,1 e 18,9 MPa, e 263 e 216 % respectivamente). A blenda PP/TPS/C14 mostrou a maior resistência ao impacto (370 J/m), boa adesão e interação interfacial entre PP e TPS como demonstrado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após 180 dias de exposição ao intemperismo natural, a tensão na ruptura da blenda PP/TPS não se alterou, enquanto que a blenda PP/TPS/C14 apresentou 80 % de redução. Em relação a deformação na ruptura, a blenda não compatibilizada mostrou 75 % de redução e a blenda com C14, 97 %. As imagens de MEV da superfície dos materiais expostos mostram um início de degradação biótica, devido a presença de possíveis microrganismos. Após o intemperismo as amostras foram submetidas ao ensaio de respirometria por 120 dias. Os resultados mostraram que a exposição ao intemperismo afeta diretamente a taxa de biodegradação, onde períodos maiores foram responsáveis por índices maiores de gás carbônico, principalmente para a blenda PP/TPS/C14. Assim, o ácido mirístico atuou como um agente compatibilizante e também como um foto-iniciador, catalisando a degradação abiótica das blendas PP/TPS.

Palavras-chave: Polipropileno. Amido termoplástico (TPS). Blendas. Agentes compatibilizantes. Ácidos carboxílicos. Degradação abiótica e biótica.

## ABSTRACT

In this work, polypropylene/thermoplastic starch (PP/TPS) blends were prepared as an alternative material to use in disposable packaging. This material displays morphological characteristics typical of immiscible blends and a compatibilizer agent is needed. For obtaining the thermoplastic starch (TPS), starch granules were plasticized with glycerol in a weight ratio of starch/glycerol 70/30. PP/TPS blends with and without compatibilizer agent were manufactured in a twin-screw extruder. It was used as natural compatibilizer agent (NCA) three different carboxylic acids: myristic (C14), palmitic (C16) and stearic (C18), in constant concentration of 3 % w/w. NCA effect on the mechanical, physical, thermal and morphological properties of PP/TPS blends were investigated and compared against PP/TPS with PP-grafted maleic anhydride (PPgMA). When compared to PP/TPS with PPgMA, blends with C14 presented equivalent or even better properties, as tensile strength and elongation at break (18.9 and 18.1 MPa, and 216 and 263 % respectively). PP/TPS/C14 blend showed the highest impact strength (370.4 J/m), good adhesion and interfacial interaction between PP and TPS was observed in scanning electron microscopy (SEM) images. After 180 days of natural weathering exposure, the tensile strength of the PP/TPS has not changed, while the PP/TPS/C14 showed 80 % reduction. For elongation at break, the non-compatibilized blend showed a 75 % reduction and blend with C14, 97 %. SEM images of exposed surface suggest the presence of microorganism. After the natural weathering, the samples were subjected to respirometry test for 120 days at 58 °C. Natural weathering exposition directly affects the rate of biodegradation, where longer period were responsible for higher rates of carbon dioxide, mainly for PP /TPS/C14. Thus, myristic acid served as a compatibilizer agent and also as a photo-initiator, catalyzing the abiotic degradation of the blends PP/TPS.

Keywords: Polypropylene. Thermoplastic starch (TPS). Blends. Carboxylic acids. Compatibilizer agent. Abiotic and biotic degradation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens de artefatos produzidos em plástico em função do tipo de polímero .....	17
Figura 2 - Estimativas da massa recuperada de resíduos sólidos domiciliares e da massa total de resíduos sólidos urbanos coletada para o conjunto dos municípios brasileiros.....	19
Figura 3 – Imagens de artefatos produzidos com polipropileno .....	20
Figura 4 - Monômero repetitivo do polipropileno.....	21
Figura 5 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis .....	21
Figura 6 - Estrutura química e física da molécula de amido (a) amilose e (b) amilopectina ...	24
Figura 7 – Imagens obtidas por microscopia ótica de uma solução de 1 % de amido em água em diferentes temperaturas .....	25
Figura 8 - Esquema de adesão entre as fases.....	31
Figura 9 – Mecanismo de reação entre o polietileno, o anidrido maleico e o amido .....	33
Figura 10 – Micrografias da superfície de fratura obtidas por MEV das blendas de PEBD com 25 % de amido de milho. (a) sem agente compatibilizante e (b) com agente compatibilizante. ....	34
Figura 11 – Micrografias obtidas por MEV de blendas de amido e PEBD, após duas semanas sob o solo: (a) 0 %; (B) 10 %; (C) 30 %; (D) 50% de agente compatibilizante em função do teor de PEBD. ....	35
Figura 12 – Reação de iniciação em presença de oxigênio para o polipropileno.....	39
Figura 13 – Reação de propagação em presença de oxigênio para o polipropileno.....	40
Figura 14 – Mecanismo de reação do polímero em diferentes ambientes .....	44
Figura 15 - Fluxograma de processamento das blendas PP/TPS. ....	46
Figura 16 - Equipamento de ensaio universal INSTRON e corpos de prova utilizados .....	48
Figura 17 - Equipamento de impacto CEAST, seus acessórios e corpos de prova utilizados .	49
Figura 18 – Durômetro Mainard para Shore D, com peso de 5 kg .....	49
Figura 19 - Representação do espaço cromático CIELab de cores .....	51
Figura 20 – Suporte utilizado para o ensaio de degradação abiótica com as amostras de PP e suas blendas .....	53
Figura 21 - Esquema do ensaio de biodegradação em câmara respirométrica de Bartha .....	55
Figura 22 – Curvas comparativas da Tensão vs Deformação das blendas de PP/TPS com e sem os diversos agentes compatibilizantes testados.....	59
Figura 23 - Resultados de resistência ao impacto das blendas PP/TPS sem e com os diversos agentes compatibilizantes testados .....	60
Figura 24 - Propostas de mecanismos de compatibilização para a blenda PP/TPS .....	62
Figura 25 - Micrografias da superfície de fratura após o ensaio de impacto das blendas de PP/TPS, 10 kV e ampliação de 700 x.....	63
Figura 26- Densidade do PP e das blendas de PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes	65
Figura 27 - Absorção de água vs tempo de imersão das amostras de PP e suas blendas PP/TPS sem e com os diversos agentes compatibilizantes testados. ....	66
Figura 28 – Imagens dos corpos de prova de todas as formulações (a) PP, (b) PP/TPS, (c) PP/TPS/PPgMA, (d) PP/TPS/C14, (e) PP/TPS/C16 e (f) PP/TPS/C18.....	68
Figura 29 - Índice de fluidez das amostras injetadas do PP e suas blendas de PP/TPS sem e com os diversos agentes compatibilizantes testados. ....	69
Figura 30 – Curvas endotérmicas de DSC das blendas PP/TPS sem e com agente compatibilizante.....	70
Figura 31 - Curvas de perda de massa do PP e da blenda PP/TPS.....	72
Figura 32 - Curvas de perda de massa das blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes.....	74
Figura 33 - Curvas de DTG comparativa das blendas PP/TPS com e sem os agentes testados .....	74

Figura 34 - Perfil pluviométrico durante o ano de 2014 para a cidade de Porto Alegre, RS ...	76
Figura 35 - Perfil de temperaturas máximas para o ano de 2014 na cidade de Porto Alegre, RS .....	77
Figura 36 - Perfil do índice de radiação ultravioleta (IUV) durante o ano de 2014, na cidade de Porto Alegre, RS .....	77
Figura 37 - Variação de massa do PP e suas blendas após 3 e 6 meses de exposição ao intemperismo natural .....	78
Figura 38 - Diagrama esquemático do efeito da radiação UV e do stress mecânico na formação de microfaturas. A seta indica a direção da fratura.....	79
Figura 39 - Módulo de elasticidade do PP e das blendas PP/TPS com e sem AC em função do tempo de exposição ao intemperismo natural.....	81
Figura 40 - Tensão na ruptura para o PP e suas blendas com e sem agentes compatibilizantes, antes e depois de expostas ao intemperismo natural .....	83
Figura 41 - Imagens dos corpos de prova antes (esquerda) e depois (direita) do ensaio de resistência à tração do PP e da blenda PP/TPS após 3 meses de exposição ao intemperismo natural .....	85
Figura 42 - Deformação na ruptura das blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes, antes e depois de expostas ao intemperismo natural .....	86
Figura 43 - Curvas Tensão vs Deformação entre 0 e 50 % para as formulações expostas e não expostas ao intemperismo natural. ....	89
Figura 44 - Resistência ao impacto do PP e suas blendas, antes e após 3 e 6 meses de exposição ao intemperismo natural .....	90
Figura 45 - Amostras antes e depois do intemperismo natural. (a) PP, (b) PP/TPS, (c) PP/TPS/PPgMA, (d) PP/TPS/C14, (e) PP/TPS/C16 e (f) PP/TPS/C18 .....	92
Figura 46 - Índice de fluidez do PP e suas blendas antes e depois da exposição ao intemperismo natural .....	93
Figura 47 - Amostras antes e depois do ensaio de índice de fluidez em função do tempo de exposição ao intemperismo natural. ....	94
Figura 48 - Microscopias das blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes, antes e depois de 6 meses de exposição ao intemperismo natural (x400, 10 kV).....	96
Figura 49 - Micrografias da superfície das blendas PP/TPS com e sem agente compatibilizantes, depois de 6 meses de exposição ao intemperismo natural (x1.000, 10 kV) .....	97
Figura 50 - Imagens da superfície da blenda PP/TPS/C14 após 6 meses de exposição ao intemperismo natural: (a) Imagem real (b) micrografia com x1000, 10kV e (c) micrografia com x10.000, 10 kV. ....	98
Figura 51 - Micrografia da superfície da blenda PP/TPS/PPgMA após 6 meses de exposição ao intemperismo natural .....	98
Figura 52 - Temperaturas de fusão e grau de cristalinidade em função do tempo de exposição ao intemperismo natural .....	99
Figura 53 - Perda de massa das blendas PP/TPS com e sem agente compatibilizante previamente envelhecidas por intemperismo natural e posteriormente submetidas ao ensaio em solo simulado.....	101
Figura 54 - Imagens reais das amostras após ensaio de biodegradação (a) PP, (b) TPS, (c) PP/TPS, (d) PP/TPS/PPgMA, (e) PP/TPS/C14, (f) PP/TPS/C16 e (g) PP/TPS/C18.....	103
Figura 55 - Gás carbônico acumulado em função do tempo de ensaio de biodegradação para as amostras estudadas. Blendas submetidas previamente a 90 e 180 dias de exposição ao intemperismo natural, gráfico da esquerda e direita, respectivamente.....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e características de amidos de diferentes fontes.....	25
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos ácidos carboxílicos (Temperatura de fusão $T_m$ e Temperatura de ebulição $T_b$ ).....	37
Tabela 3 - Comprimento de onda na faixa do ultravioleta, a energia de fóton, o tipo de ligação e sua energia .....	42
Tabela 4 - Formulação das misturas efetuadas, percentual em massa de resina. ....	47
Tabela 5 - Propriedades mecânicas (Módulo de Young, $E$ ; Tensão na ruptura, $\sigma_b$ ; Deformação na ruptura, $\epsilon_b$ ; Tenacidade, $T$ e Dureza Shore D) para todas as amostras de PP e blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes. ....	57
Tabela 6 - Parâmetros de cor pelo sistema CIELAB para o PP e blendas PP/TPS sem e com agente compatibilizante. ....	67
Tabela 7 -Propriedades térmicas do PP e blendas de PP/TPS sem e com agente compatibilizante.....	71
Tabela 8 – Porcentagem de massa residual em função da temperatura das blendas PP/TPS sem e com agente compatibilizante .....	75
Tabela 9 - Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração (Módulo de Young, $E$ ; Tensão no escoamento, $\sigma_y$ ; Tensão na ruptura, $\sigma_b$ ; Deformação na ruptura, $\epsilon_b$ e Tenacidade, $T$ ) para todas as amostras testadas antes e após 3 e 6 meses ( $M$ ) de exposição ao intemperismo natural .....	80
Tabela 10 – Resumo propriedades ópticas das amostras antes e depois de expostas ao intemperismo natural .....	91

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	17
3.2	POLIPROPILENO.....	19
3.3	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	21
3.4	AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	23
3.5	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	27
3.6	BLENDAS POLIMÉRICAS À BASE DE AMIDO.....	29
3.7	AGENTES COMPATIBILIZANTES.....	31
3.7.1	Agentes compatibilizantes sintéticos.....	32
3.7.2	Agentes compatibilizantes naturais.....	35
3.8	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS.....	37
3.8.1	Degradação abiótica.....	38
3.8.2	Degradação biótica.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1	MATERIAIS.....	46
4.2	PREPARAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS).....	46
4.3	PREPARAÇÃO DAS BLENDS.....	47
4.4	ENSAIOS MECÂNICOS.....	48
4.4.1	Ensaio de tração.....	48
4.4.2	Ensaio de impacto.....	48
4.4.3	Ensaio de Dureza Shore.....	49
4.5	ENSAIOS FÍSICOS.....	50
4.5.1	Densidade.....	50
4.5.2	Absorção de água.....	50
4.5.3	Análise colorimétrica e óptica.....	51
4.5.4	Índice de fluidez do fundido (MFI).....	51

4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	52
4.7	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	52
4.7.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	52
4.7.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	53
4.8	DEGRADAÇÃO ABIÓTICA .....	53
4.9	DEGRADAÇÃO BIÓTICA .....	54
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
5.1	PROPRIEDADES DAS BLENDS DE PP/TPS .....	57
5.1.1	Propriedades mecânicas.....	57
5.1.2	Análise morfológica .....	62
5.1.3	Propriedades físicas .....	64
5.1.4	Propriedades térmicas.....	70
5.2	DEGRADAÇÃO ABIÓTICA .....	75
5.2.1	Avaliação da degradação das blends por meio das propriedades mecânicas ...	80
5.2.2	Avaliação da degradação por meio das propriedades físicas .....	91
5.2.3	Avaliação da degradação por meio das mudanças morfológicas .....	94
5.2.4	Avaliação da degradação por meio das propriedades térmicas .....	99
5.3	DEGRADAÇÃO BIÓTICA .....	100
6	CONCLUSÃO.....	106
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108

## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos (derivados do petróleo) por apresentarem excelentes propriedades e versatilidade são usados em diversas aplicações, embalagens de produtos alimentícios até peças técnicas do setor automotivo, aeronáutico e espacial. Dentre estes materiais destacam-se os chamados *commodities* ou de uso comum, por serem os mais utilizados pela sociedade, pelo curto tempo de vida de prateleira e por sua descartabilidade. Deste grupo, os polímeros mais utilizados em embalagens descartáveis incluem o politereftalato de etileno (PET), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) e poliestireno (PS). Mais precisamente, o polipropileno, objeto desta pesquisa, é um polímero muito utilizado em embalagens rígidas e flexíveis (filmes), pela excelente propriedade de barreira a gases, resistência química e baixa densidade, características importantes principalmente no setor de embalagens para alimentos. Entretanto, por ser derivado do petróleo constitui um recurso limitado e não biodegradável (Lu, Xiao e Xu, 2009).

O crescente uso e o descarte incorreto dos materiais poliméricos são responsáveis por aumentar o volume de resíduos nos aterros sanitários e contribuir para a diminuição da vida útil destes, causando graves problemas ambientais (Obasi, Igwe e Madufor, 2013). Por mais que a reutilização e a reciclagem se mostrem como uma alternativa promissora, segundo dados obtidos no Diagnóstico de Resíduos Urbanos (2013), apenas 4,7 % do resíduo sólido urbano é efetivamente reciclado. Muitos dos materiais que poderiam ser reciclados no Brasil continuam sendo destinados a aterros e lixões a céu aberto, sendo os poliméricos, os principais materiais recicláveis aterrados ao invés de ter como destino a reciclagem (ABIPLAST, 2014).

Uma alternativa ambientalmente correta para minimizar este impacto ambiental é o uso de matérias primas biodegradáveis e de preferência de fontes renováveis, como o amido (Razza e Innocenti, 2012). O amido é um carboidrato composto de uma parte linear (amilose) e outra ramificada (amilopectina). Este por si só não possui comportamento termoplástico, contudo a adição de um plastificante e aplicação de uma força termo-mecânica leva ao rompimento da estrutura semi-cristalina, resultando em um material amorfo, chamado amido termoplástico (TPS) (Kaur *et al.*, 2012). Entretanto, há algumas limitações para a

comercialização de materiais compostos unicamente de amido, uma vez que estes são altamente sensíveis à umidade e apresentam propriedades mecânicas reduzidas.

A fim de processar o TPS nos métodos convencionais de processamento, blendas com polímeros sintéticos ainda são necessárias (Lu, Xiao e Xu, 2009). Contudo, alguns inconvenientes são gerados devido à natureza hidrofílica do TPS que não é compatível com as características hidrofóbicas da matriz polimérica (Rodriguez-Gonzalez, Ramsay e Favis, 2003). Essa grande diferença entre as propriedades resulta em uma baixa afinidade entre a fração polimérica e o amido, fazendo com que esta blenda seja considerada imiscível (Taguet *et al.*, 2014). Assim, para uma maior compatibilidade e conseqüente melhoria nas propriedades mecânicas, diversos tipos de tratamentos são utilizados, como a modificação do amido ou do polímero, e a introdução de um agente compatibilizante (Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005).

Agentes compatibilizantes reduzem a energia interfacial entre o amido polar e o polímero sintético apolar, diminuindo a diferença de ambas as fases. Um dos métodos mais utilizados para melhorar a compatibilidade é através do uso de poliolefinas funcionalizadas, uma das mais usadas é o PP graftizado com anidrido maleico, PPgMA (Jiugao, Ning e Xiaofei, 2005; Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005; Rahmat *et al.*, 2009; Taguet, Huneault e Favis, 2009; Huneault e Li, 2012; Kaseem, Hamad e Deri, 2012b). A interação entre os grupos polares do anidrido maleico e o grupo hidroxila do amido pode superar o problema da incompatibilidade e melhorar as propriedades mecânicas. Contudo, os agentes sintéticos como o PPgMA, além de apresentar um custo elevado e ser de difícil obtenção, é constituído de uma poliolefina advinda do petróleo, ou seja, proveniente de uma fonte não renovável (Cercle, Sarazin e Favis, 2013).

Este inconveniente abre espaço para o estudo de substitutos naturais de fonte renovável. O uso de ácidos graxos de cadeia longa pode ser considerado uma boa alternativa para a substituição dos agentes sintéticos, uma vez que apresentam estrutura química semelhante, alta disponibilidade e, como principal vantagem, serem orgânicos e não prejudiciais ao meio ambiente (Poletto, Zattera e Santana, 2014). Estudos sobre o efeito do uso de ácido carboxílicos em blendas PP/TPS não foram relatados na literatura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver blendas de polipropileno com amido de milho plastificado com glicerol, utilizando um ácido carboxílico em substituição a um agente compatibilizante comercial de origem petroquímica, visando a sua aplicação no setor de embalagens descartáveis.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar, através de testes mecânicos, físicos, térmicos, reológicos e morfológicos, o uso de três diferentes ácidos carboxílicos de fonte renovável – Ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico – como agentes compatibilizantes em blendas de polipropileno e amido termoplástico (PP/TPS).
- Avaliar a eficácia de um ácido carboxílico como agente compatibilizante em blendas de PP/TPS quando comparado àquelas obtidas com o uso do agente compatibilizante comercial: PPgMA.
- Avaliar a degradabilidade abiótica das blendas PP/TPS, com e sem ácidos carboxílicos, expostas ao intemperismo natural.
- Avaliar o efeito da incorporação do ácido carboxílico e do intemperismo natural no processo de biodegradação de blendas PP/TPS.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de uma unidade molecular pequena, chamada de monômero, e mantida por ligações covalentes, podendo ser obtidos através de reações de polimerização, por adição ou condensação. Quando classificados quanto a origem, podem ser chamados de: naturais como o látex, a celulose e o amido, ou sintéticos, como os derivados de petróleo.

Os polímeros sintéticos são extensivamente utilizados, sendo produzidos e fabricados em grande escala industrial. Esses insumos são polimerizados em resinas poliméricas, como o PP, PVC, PEAD. A ampla utilização de materiais poliméricos deve-se a suas favoráveis características de processamento, baixo custo, além de serem ótimos isolantes termo-acústicos, maus condutores de eletricidade, resistentes ao calor, quimicamente inertes, leves, resistentes e flexíveis. Na Figura 1 é possível visualizar a aplicação dos plásticos por tipo de resina.

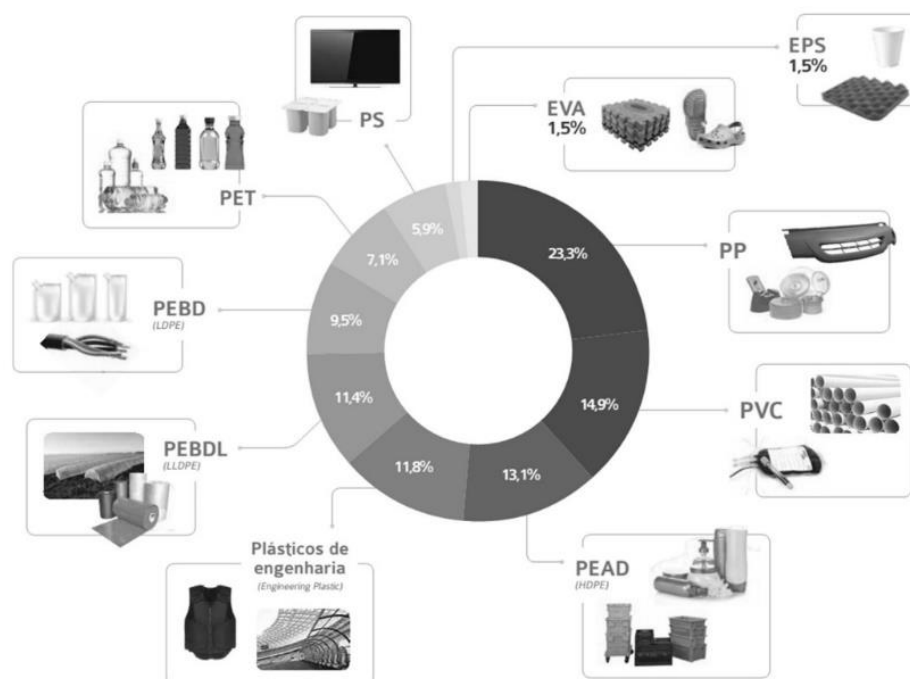


Figura 1 – Imagens de artefatos produzidos em plástico em função do tipo de polímero

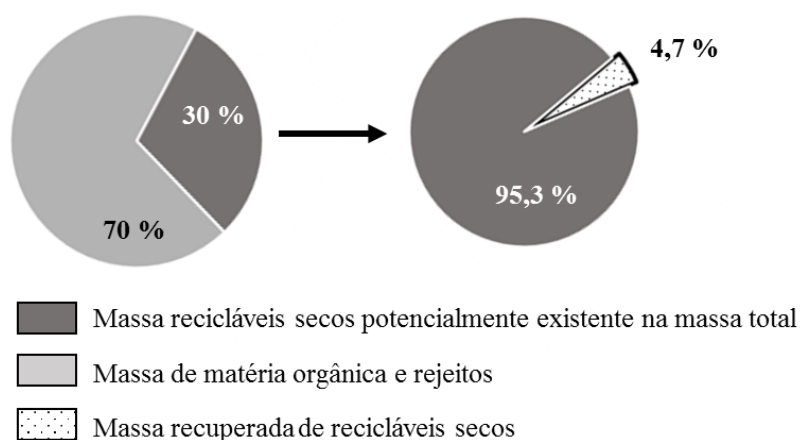
Fonte: Perfil 2014, ABIPLAST

Devido à velocidade com que são produzidos e descartados, os plásticos geram um grande volume nos aterros, reduzindo assim o tempo de vida útil destes. Isso ocorre pois, além de ocuparem muito espaço, são provenientes do petróleo, uma matéria-prima exaurível e não renovável, e possuem uma decomposição lenta, gerando uma grande quantidade de resíduos não biodegradáveis. Além disso, quando não descartados corretamente, contribuem para a poluição de águas e ameaçam a segurança de animais (St-Pierre *et al.*, 1997; Nakamura *et al.*, 2005; Sabetzadeh, Bagheri e Masoomi, 2012).

A reciclagem mecânica, química e energética dos resíduos poliméricos é uma alternativa para o simples descarte. A reciclagem mecânica envolve a alteração de tamanho e forma dos materiais, a remoção de contaminantes, misturando-os com aditivos ou outras atividades semelhantes que mudam a aparência do material reciclado, mas não alteram (pelo menos não em grandes proporções) a sua estrutura química. Dentro desta categoria, os métodos de processamento usuais incluem moagem, classificação por sopro para remoção de contaminantes, lavagem, um sistema para separar os componentes mais densos que a água dos mais leves, triagem, secagem e frequentemente fusão e peletização (Harper, 2006). Entretanto, esse processo torna-se dispendioso, pois muitas vezes estes polímeros estão contaminados ou mesclados com outras substâncias. No caso específico do uso para alimentos, por exemplo, o resíduo orgânico contamina as embalagens, dificultando, e às vezes até inviabilizando a sua reciclagem. Já em relação a pós-reciclagem, um ponto de grande importância é a perda da pureza e das propriedades originais (Siracusa *et al.*, 2008; Mirabella, Castellani e Sala, 2013).

A reciclagem química é a alternativa mais eficaz quando se avalia o grau de pureza do produto final, pois reprocessa o polímero transformando-os em petroquímicos básicos: monômeros ou misturas de hidrocarbonetos. Porém este processo não é viável economicamente. Já a reciclagem energética, é uma alternativa no gerenciamento dos resíduos urbanos, pois se trata de uma tecnologia que transforma resíduo urbano em energia elétrica e térmica, aproveitando o alto poder calorífico dos polímeros para uso como combustível. Apesar de muitos países praticarem este tipo de reciclagem, como o Japão que possui cerca de 290 usinas de reciclagem energética, no Brasil ainda não há esta tecnologia. Entretanto, esta só é rentável em determinados casos, onde a energia gerada pela queima é maior que a necessária para a combustão, além de apresentar desvantagens ambientais devido à liberação de gases tóxicos na atmosfera (Maier e Calafut, 1998).

Por mais que a reutilização e a reciclagem se mostrem como uma alternativa ao descarte, segundo dados obtidos no Diagnóstico de Resíduos Urbanos (2013), cerca de 30 % dos resíduos coletados na Região Sul ainda são destinados para lixões e aterros controlados que, do ponto de vista ambiental, pouco se diferenciam dos próprios lixões, pois não possuem o conjunto de sistemas necessários para proteção do meio ambiente e da saúde pública. E, infelizmente, apenas 4,7 % dos resíduos sólidos urbanos são efetivamente reciclados (Figura 2). Tal resultado mostra um estágio bastante primário da reciclagem no Brasil.



**Figura 2 - Estimativas da massa recuperada de resíduos sólidos domiciliares e da massa total de resíduos sólidos urbanos coletada para o conjunto dos municípios brasileiros**

*Fonte: SNIS-RS 2013*

Ainda cabe mencionar que uma parte do prejuízo causado ao ambiente é provocado pelo consumismo, não tendo relação com o uso dos recursos. Exemplo disso são os produtos dispostos no mercado com a finalidade de serem substituídos por outros em um curto período de tempo. Nesse sentido, as mudanças nos padrões de produção precisam ser orientadas para a substituição de matérias-primas, a redução da extração de matérias-primas virgens, combate ao desperdício, à obsolescência e ao descarte dos produtos.

### 3.2 POLIPROPILENO

Polímeros sintéticos derivados do petróleo, como o polipropileno (PP), apresentam uma enorme versatilidade por serem flexíveis, rígidos, possuírem excelente propriedades

físicas e mecânicas, e serem de fácil fabricação. Estes podem ser usados em diversas aplicações como em embalagens para alimentos, na indústria automotiva, em aplicações médicas e ainda no setor de eletrônica, construção, entre outros (Figura 3) (Kaseem, Hamad e Deri, 2012a).



**Figura 3 – Imagens de artefatos produzidos com polipropileno**

O polipropileno é constituído de uma cadeia linear de macromoléculas obtida através de reações de polimerização do gás propileno, um subproduto do refinamento do petróleo. Na reação de polimerização, moléculas de propileno se juntam para formar uma molécula longa e linear composta de centenas de moléculas deste monômero. Esta reação é catalisada por metais de transição organometálicos. Devido a existência apenas de átomos de carbono e hidrogênio, e nenhum átomo polar como oxigênio ou nitrogênio, o polipropileno é apolar.

O monômero repetitivo do PP apresenta um grupo metil ao invés de um hidrogênio como no polietileno (Figura 4). Ele possui ponto de fusão e de decomposição de cerca de 160-166 °C e 328-410 °C, respectivamente. Possui densidade 0,9 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de -20 °C a 5 °C (Maier e Calafut, 1998). É um polímero semicristalino, com variados graus de cristalinidade e permite a obtenção de diferentes tipos de estruturas cristalinas.

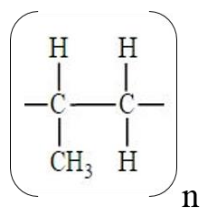


Figura 4 - Monômero repetitivo do polipropileno.

### 3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Para a natureza, os materiais deveriam ser altamente degradáveis e não produzirem efeitos nocivos sobre os seres vivos e não comprometerem o ar, o solo e a água. Entretanto, o uso dos polímeros, principalmente em embalagens descartáveis, ocasionou aumento do problema ambiental relativo ao seu descarte, uma vez que estes levam anos para se degradarem por completo, sem estabelecer um “equilíbrio” com a natureza. Para resolver este problema, o desenvolvimento de materiais sustentáveis vem sendo estudado. Os polímeros biodegradáveis são considerados sustentáveis uma vez usam matérias-primas de fontes renováveis, possuem um viável processo de fabricação e são biodegradáveis no final de sua vida útil (Figura 5).

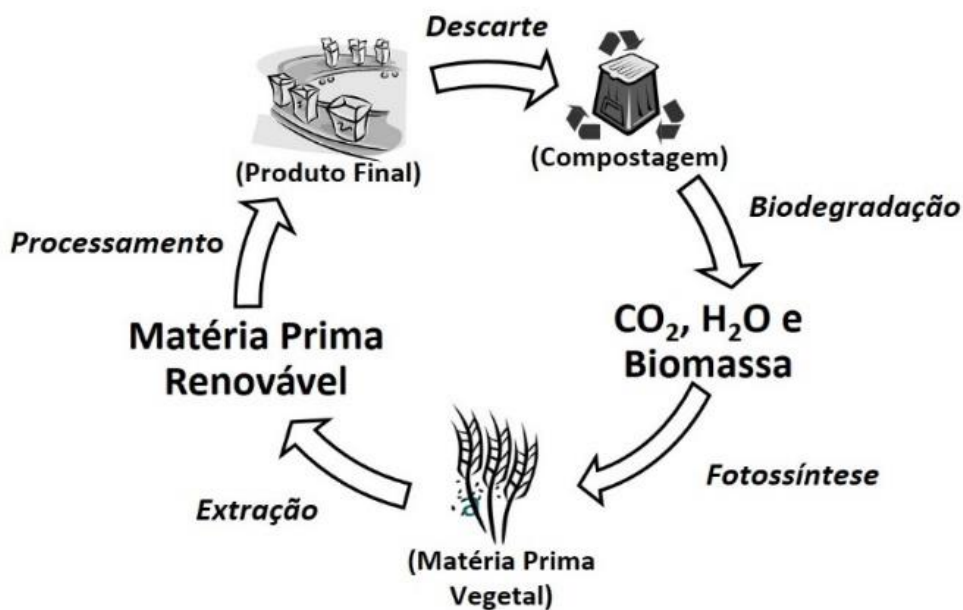


Figura 5 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis

Fonte: Adaptado de (Siracusa et al., 2008)

Polímeros biodegradáveis são compostos de macromoléculas os quais são reconhecidas por enzimas presentes na natureza e serão metabolizados (oxidados ou hidrolisados) rapidamente por microrganismos gerando biomassa, gás carbônico e água. Sendo geridos através da compostagem, método mais benéfico para o ambiente que a disposição em aterros ou incineração. A completa biodegradação ocorre quando há a destruição completa da estrutura molecular, quando há “retorno para a natureza” do carbono presente no polímero em um curto período de tempo (Scott, 1999).

Os polímeros biodegradáveis são utilizados em três áreas principais: médica, agrícola, e embalagem de mercadorias. Recentemente, o termo "biomaterial" foi definido como um material utilizado em aplicações de dispositivos médicos para a interação com um sistema biológico. O termo "biocompatibilidade" também foi formulado, o qual determina como um tecido responde a um material estranho. Películas biodegradáveis à base de amido com a adição de álcool polivinílico (PVA), copolímeros de polietileno, ácido acrílico e cloreto de polivinila têm sido desenvolvidos para aplicação em coberturas para o plantio (Mitrus, Wojtowicz e Moscicki, 2009). No setor de embalagens alimentícias por exemplo, o uso de filmes de amido com nanoargilas foi estudado por (Avella *et al.*, 2005) que avaliou o contato deste material em dois diferentes vegetais (alface e espinafre). Segundo os autores, o contato com o filme não alterou a quantidade dos elementos químicos estudados (ferro e magnésio), e assim poderia ser usado em contato com vegetais.

Existem diferentes nomenclaturas relacionadas aos polímeros biodegradáveis, uma delas é o termo biopolímero - ou bioplástico ou plástico verde. Os biopolímeros são obtidos a partir de fontes renováveis, são indistinguíveis dos polímeros sintéticos de origem fóssil e não apresentam melhorias em relação ao tempo de degradação, mas sim em relação ao seu processo de fabricação. Este termo ainda está propenso a más interpretações, uma vez que os polímeros tradicionais, como o PE, PET e PVC podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis, como a cana-de-açúcar, e são classificados como bioplásticos, mas não como biodegradáveis, pois levam centenas de anos para degradarem na natureza (Razza e Innocenti, 2012).

O poliéster, por exemplo, é um polímero que contém o grupo funcional éster em sua cadeia e pode ser biodegradado naturalmente, uma vez que ésteres são moléculas presentes na natureza. O ácido poli-láctico, PLA, é um poliéster alifático derivado do ácido láctico e é biodegradável, sendo considerado um polímero renovável artificial. O lactato, através do qual

é o PLA é produzido, é derivado da fermentação de produtos agrícolas, como o amido de milho. Outro exemplo é o PHB (poli-hidroxibutirato), um poliéster produzido por microrganismos. Ele é produzido sob condições específicas como forma de estocagem de energia quando não há outra fonte de energia disponível (Razza e Innocenti, 2012).

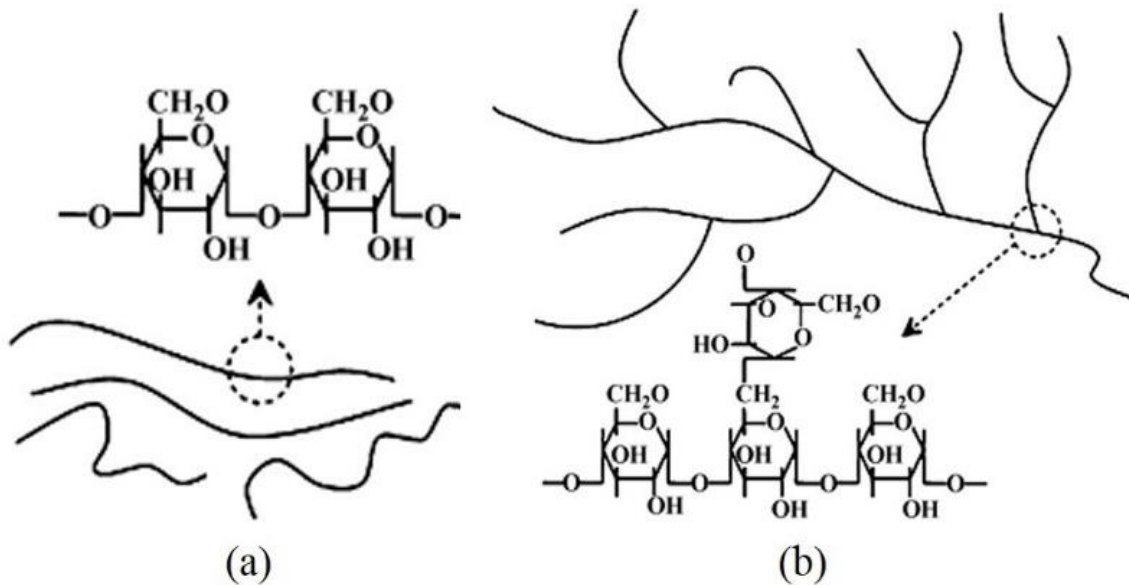
Ao contrário dos dispendiosos métodos de obtenção do PHB e do PLA, a obtenção de materiais a base de amido é considerada simples e barata. Filmes de amilose foram produzidos experimentalmente nos anos 50 e a sua extrusão direta, nos anos 60. A possibilidade do processamento por injeção do gel amido/água começou a ser estudada em 1987 por Tomka. Logo, encontra-se na literatura uma série de estudos com esse tema (Heydari, Alemzadeh e Vossoughi, 2013; Glenn *et al.*, 2014). Deste modo, o uso do TPS pode desempenhar um papel decisivo na substituição total ou parcial dos polímeros sintéticos, permitindo ao mesmo tempo diminuir o problema do acúmulo de resíduos plásticos e reduzir a dependência sobre os recursos fósseis.

### 3.4 AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido é o principal carboidrato de reserva energética, sendo encontrado em maior quantidade em cereais, como milho, arroz e trigo, e em tubérculos, como batata e mandioca. Ele é conhecido por suas aplicações na indústria de alimentos, por alterar características como textura, aparência, umidade e estabilidade durante o processamento. É utilizado ainda em produtos não alimentícios, como no setor farmacêutico, devido à sua excelente biocompatibilidade (Kaseem, Hamad e Deri, 2012b; Kaur *et al.*, 2012).

Do ponto de vista químico, este polissacarídeo é composto de duas macromoléculas com diferentes massas molares e estruturas:  $\alpha$ -amilose e amilopectina (Figura 6). No entanto há uma predominância de amilopectina na composição, o amido de milho, por exemplo, apresenta em média, 25 % de amilose e 75 % de amilopectina. A amilose é formada por uma estrutura linear com unidades do tipo  $\alpha$ -1,4 D-glicose, apresentando comportamento semelhante ao dos polímeros convencionais, enquanto que a amilopectina é altamente ramificada com unidades do tipo  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6. A massa molar da amilopectina é cerca de 100 vezes maior que a da amilose. A ramificação e a conseqüente maior massa molar, reduz a

mobilidade das cadeias e, possivelmente, pelo emaranhamento, interfere na capacidade de realizar ligações de hidrogênio (Hoover e Ratnayake, 2001; Hoover *et al.*, 2010).



**Figura 6 - Estrutura química e física da molécula de amido (a) amilose e (b) amilopectina**

Fonte: ((Liu *et al.*, 2009))

As moléculas de amido podem fazer interações através de pontes ligações de hidrogênio quando se encontram paralelas umas às outras. No amido *in natura*, a amilose e os pontos de ramificações da amilopectina formam regiões amorfas do grânulo. Já as cadeias curtas da amilopectina são responsáveis pela cristalinidade do amido. Estas regiões cristalinas estão presentes na forma de dupla hélice. Estas características fazem com que a estrutura do amido seja considerada semicristalina, com cristalinidade em torno de 20 a 45 %. (Yu e Chen, 2008).

Características como tamanho e formato dos grânulos, razão de amilose/amilopectina e capacidade de absorção de água dependem da fonte botânica da qual o amido foi extraído. O tamanho do grânulo fica na faixa de 1 a 100  $\mu\text{m}$  e, no caso do amido de milho, na faixa de 5 a 26  $\mu\text{m}$ . Geralmente, os amidos contêm de 15 a 30 % de amilose e 70 a 85 % de amilopectina (Tabela 1).

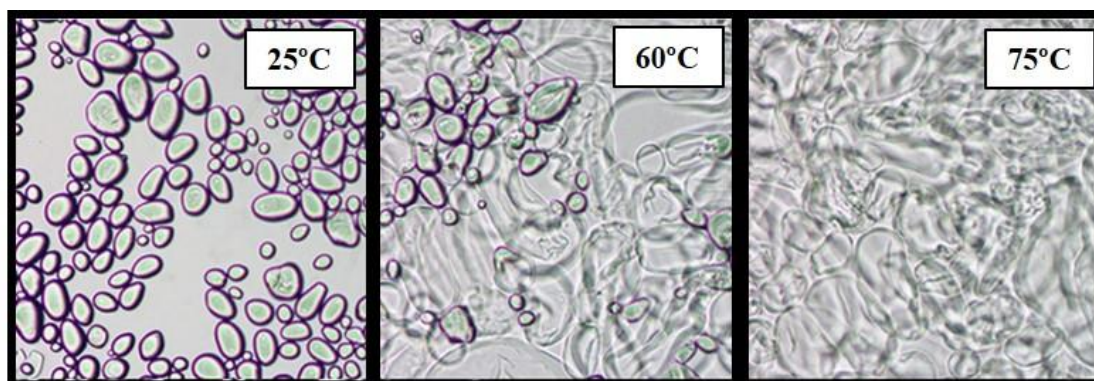


**Tabela 1 - Composição e características de amidos de diferentes fontes**

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Forma do grânulo	Diâmetro do grânulo (µm)
Milho	25	75	Poliédrico, arredondado	5-26
Batata	18	82	Oval	15-100
Mandioca	18	82	Redondo, oval	5-25
Trigo	24	76	Lenticular	2-10 e 20-35
Arroz	16	84	Poligonal, angular	3-8

Fonte: (Bemiller e Whistler, 2009)

O amido nativo dá origem a materiais frágeis e quebradiços, com temperatura de fusão é maior que a temperatura de degradação. Devido às fortes interações intermoleculares, o amido sofre decomposição antes de fundir, dificultando assim o uso em algumas faixas de temperatura no processamento (Abdorrezza, Cheng e Karim, 2011). Entretanto, isso pode ser melhorado com a desestruturação do grânulo que ocorre quando os grânulos de amido são aquecidos em presença de um plastificante, como a água, originando um gel (Figura 7) (Donovan, 1979).



**Figura 7 – Imagens obtidas por microscopia ótica de uma solução de 1 % de amido em água em diferentes temperaturas**

Fonte: Adaptado de (Carlstedt et al., 2015)

Outros compostos de baixa massa molar, como o glicerol e o sorbitol, também podem formar ligações de hidrogênio com o amido, servindo também como plastificantes. A proporção de plastificante e sua natureza química têm influência direta nas propriedades

físicas de duas maneiras: (i) controlando a desestruturação e a despolimerização e (ii) afetando as propriedades finais do material, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois contribuem para a diminuição da energia necessária para que haja movimentação molecular aumentando a mobilidade entre as cadeias (Chung *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014).

Cabe ressaltar que na presença de um plastificante os grânulos de amido incham, mas a cristalinidade é mantida. Já quando a temperatura da mistura é elevada gradativamente, as ligações de hidrogênio são rompidas e a estrutura cristalina é gradualmente reduzida. Esse processo é chamado de gelatinização e permite que o amido seja processado nos equipamentos convencionais de polímeros. É um processo irreversível, onde ocorre o inchaço granular, fusão cristalina nativa, perda de birrefringência e solubilização de amido (Yu e Chen, 2008). Este amido plastificado é chamado de amido termoplástico, abreviado em inglês pela sigla TPS, *thermoplastic starch* (St-Pierre *et al.*, 1997).

Durante a gelatinização, ocorre a destruição da estrutura cristalina dos grânulos de amido e uma fase polimérica contínua é formada. Quando a temperatura atinge um ponto crítico, as ligações de hidrogênio responsáveis pela integridade estrutural do grânulo enfraquecem, permitindo a penetração da água e hidratando os segmentos lineares da amilopectina. A temperatura na qual este processo ocorre é chamada de temperatura de gelatinização ( $T_{gel}$ ) (Xie *et al.*, 2008).

O comportamento do amido durante o aquecimento é muito mais complexo que o comportamento dos polímeros convencionais, uma vez que a gelatinização envolve reações físicas e químicas, como difusão de água, inchamento, perda da cristalinidade, dissolução e decomposição. Esta pode variar de 60 a 70 °C dependendo de sua origem e da quantidade de água, ou outro plastificante (Yu e Christie, 2001).

Xie *et al.* (2008) estudaram dois métodos, com e sem cisalhamento, para determinar as temperaturas de gelatinização do amido de arroz com 45,5 % de teor de umidade. Os autores utilizaram a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e encontraram valores de  $T_{gel}$  de 68,3 e 68,6 °C, respectivamente. Já o pesquisador (Shogren, 1992) estudou a gelatinização do amido de milho com 11 a 20 % de umidade e encontrou temperaturas entre 112 e 130 °C.

Diferentes tipos de amido exibem diferentes densidades granulares que afetam a facilidade com que os grânulos absorvem água. A escala de gelatinização refere-se à faixa de

temperatura acima da qual todos os grânulos sofreram inchamento. Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Com isso há diminuição de volume e a afinidade do polímero com a água é reduzida. Isso explica a formação de filmes estáveis e flexíveis de amido gelatinizado, por isso é necessário que ocorra a gelatinização do amido para a maioria das aplicações (Carlstedt *et al.*, 2015).

Já em água com temperatura abaixo de sua T<sub>gel</sub>, o amido nativo é considerado insolúvel. Ele incha pouco em água fria (10 a 20 %), devido à difusão e absorção de água dentro das regiões amorfas, entretanto este inchamento é reversível pela secagem. Além disso, quando aquecido em presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos é conhecido como fusão (Souza e Andrade, 2000).

As propriedades mecânicas dos materiais à base de amido são geralmente sensíveis às mudanças no meio ambiente, tais como umidade, temperatura e pH (Chung *et al.*, 2010; Lagaron e Lopez-Rubio, 2011). Assim, devido a suas limitadas aplicações e propriedades, o uso de amido termoplástico em blendas, ou seja, mistura de dois ou mais polímeros que são ou não biodegradáveis, surge como uma boa alternativa.

### 3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Nas últimas cinco décadas, a julgar pelo número de publicações e patentes, pesquisas sobre blendas poliméricas apresentaram grande destaque na área de ciência e tecnologia de polímeros. Por definição, blenda é “uma mistura de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, em que o teor do componente está acima de 2 % em peso”. O objetivo desta mistura é o desenvolvimento e produção de novos materiais com uma gama maior de propriedades, as quais são diferentes de quando os componentes estão isolados (Ghosh, 2011). Dentre as vantagens para o uso destas misturas pode-se citar a junção de diferentes propriedades com alto desempenho e baixo custo, o melhoramento de uma propriedade específica (por exemplo: endurecer polímeros frágeis ou aumentar a biodegradabilidade) e possibilitar o uso de materiais virgens com reciclados (Abdellah, 2003).

Em relação à termodinâmica, misturas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis e imiscíveis e são regidas pela equação da energia livre de Gibbs (Equação 1). A formação de sistemas homogêneos ou heterogêneos depende de vários fatores: temperatura de processamento, cinética do processo de mistura, viscosidade, presença de aditivos, composição da blenda. Contudo, o fator fundamental, no que tange à miscibilidade é a natureza termodinâmica (Robeson, 2014).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \times \Delta S_m \quad (1)$$

Onde

$\Delta G_m$  é a variação de energia livre de Gibbs da mistura

$\Delta H_m$  é a variação de entalpia da mistura

$\Delta S_m$  é a variação de entropia da mistura

T é a temperatura absoluta

Blendas miscíveis caracterizam-se por serem homogêneas a nível molecular, ou seja, os componentes formam uma única fase, associada também com o valor negativo da energia livre de Gibbs da mistura ( $\Delta G_m < 0$ ). Já as imiscíveis, são heterogêneas e apresentam valores positivos para energia livre de Gibbs. As blendas imiscíveis podem ser classificadas ainda como compatíveis e incompatíveis. Entretanto há dois conceitos distintos que por vezes é confundido: miscibilidade e compatibilidade. Miscibilidade é uma propriedade intrínseca do polímero, não podendo ser modificada. Já a compatibilidade é a forma de interação entre dois polímeros, assim uma blenda compatível apresenta ricas propriedades mecânicas devido à boa interação entre as fases. Contudo, a compatibilidade pode ser melhorada através do uso de agentes compatibilizantes (Utracki, 2002).

O processamento deste material deve ser cuidadosamente estudado, uma vez que as propriedades da mistura dependem das propriedades dos componentes, composição e morfologia. Este processo tem grande influência na morfologia final da mistura, pois durante o processamento o material sofre uma complexa deformação, afetando sua morfologia e consequentemente as suas propriedades finais. As blendas podem ser obtidas por diferentes métodos de processamento: mecânico, por solução ou reticulado interpenetrante (IPN).

O processamento mecânico consiste na mistura de dois ou mais polímeros no estado sólido ou fundido, através da extrusão, injeção e misturadores ou moinhos. Durante o processo de mistura por extrusão, aspectos importantes como: degradação termomecânica, propriedades reológicas, orientação molecular sob fluxo e solidificação dos componentes poliméricos podem proporcionar mudanças morfológicas significativas. Portanto, é desejável que a blenda mantenha sua estabilidade morfológica após o processo de moldagem para proporcionar propriedades finais desejadas (White e Min, 1988).

No processo de mistura por solução, ou *casting*, solventes são utilizados para dissolver os componentes poliméricos, com posterior evaporação do solvente. A solubilização de polímeros é um processo físico que não altera a estrutura química da cadeia polimérica, sendo relativamente lenta. Entretanto, a remoção dos diluentes após a solução pode levar a mudanças importantes na morfologia, enfraquecendo a mistura e reduzindo o desempenho (Ghosh, 2011).

O terceiro método chamado de rede polimérica interpenetrante (IPN) consiste de uma mistura polimérica na qual pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura de ligações cruzadas ou reticulada. Esta classe de blendas foi desenvolvida com o objetivo de melhorar o grau de compatibilidade de polímeros previamente misturados por solução ou mecanicamente, controlando a cinética da separação de fases durante a formação de IPN é possível obter as propriedades desejadas. A principal desvantagem das IPN's é a sua dificuldade de reciclagem (Manson, 1928).

### 3.6 BLENDS POLIMÉRICAS À BASE DE AMIDO

A incorporação do amido termoplástico na matriz polimérica vem sendo estudada devido a sua abundância, baixo custo e biodegradabilidade (Kaseem, Hamad e Deri, 2012b). O aumento da biodegradação se dá pelo consumo do amido pelos microrganismos e conseqüentemente uma maior exposição da superfície do polímero, aumentando a área de contato às intempéries naturais, como a incidência de radiação de alta energia, como a ultravioleta e fatores como altas temperaturas e precipitação pluviométrica (Rahmat *et al.*, 2009).

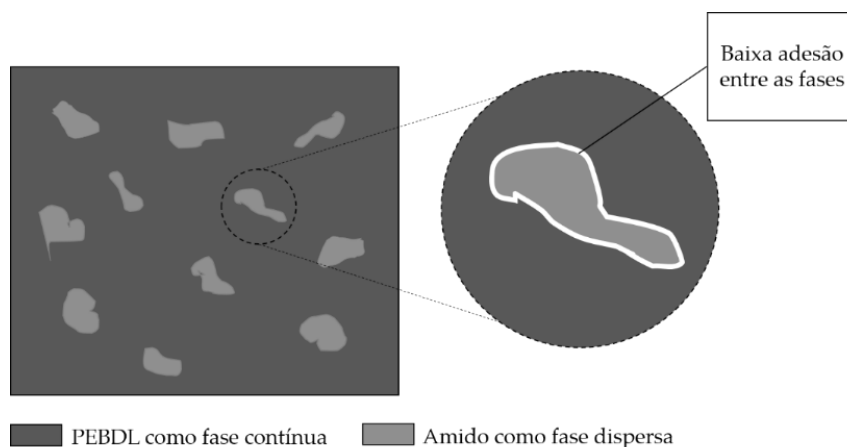
O amido utilizado em blendas pode ser proveniente de diferentes fontes botânicas, o que influenciará os parâmetros de processamento e também o desempenho da blenda como um todo. Dentre as fontes mais utilizadas, encontra-se o amido de tapioca (Nakamura (Huang *et al.*, 2005; Nakamura *et al.*, 2005; Kahar, Ismail e Othman, 2012; Obasi, Igwe e Madufor, 2013; Waryat *et al.*, 2013; Oduola, 2015), de trigo (St-Pierre *et al.*, 1997; Rodriguez-Gonzalez, Ramsay e Favis, 2003; Cerclé, Sarazin e Favis, 2013; Taghizadeh, 2013; Taguet *et al.*, 2014), de batata (Arvanitoyannis *et al.*, 1998; Bikiaris *et al.*, 1999; Roy *et al.*, 2011; A. Pérez, L. Rivas e Rodríguez, 2013), e de milho (Bikiaris *et al.*, 1999; Liu, (Bikiaris *et al.*, 1999; Liu, Wang e Sun, 2003; Pedroso e Rosa, 2005; Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005; Ning *et al.*, 2007; Kaseem, Hamad e Deri, 2012a; Olivato, Grossmann, Bilek, *et al.*, 2012; Inceoglu e Menciloglu, 2013; Ferreira *et al.*, 2014; Sabetzadeh, Bagheri e Masoomi, 2015).

A concentração do amido na blenda também é um fator importante, pois quando em altas concentrações há perda das propriedades. Oduola e Akpeji (2015) estudaram o efeito da adição de amido de tapioca em diferentes concentrações (0 a 50 %) em blendas com polipropileno. Em relação ao índice de fluidez, este apresentou uma diminuição com o aumento da concentração de amido. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da viscosidade, o qual faz com que o polímero tenha mais dificuldade em escoar, devido ao aumento do peso molecular e da viscosidade. Entretanto, quando a concentração passou de 30 % não foi possível calcular o índice de fluidez. Em concentrações maiores que 30 %, observou-se também um decréscimo da resistência ao impacto. A incorporação do amido foi responsável pela redução dos valores de tensão no escoamento e na ruptura, onde quanto maior a concentração do amido menor o valor de resistência à tração. Isso pode ser justificado pela baixa resistência à tração que o amido puro apresenta, sendo 90 % menor do que a encontrada para o PP, e pela falta de aderência entre as fases.

As blendas com amido termoplástico podem ser processadas usando as tradicionais técnicas aplicadas aos polímeros sintéticos, como a injeção e a extrusão. Em 1997, St-Pierre e colaboradores estudaram o comportamento de blendas de amido plastificado com glicerol e polietileno de baixa densidade (PEBD) processadas em extrusora dupla-rosca com alimentação lateral do amido termoplástico usando uma extrusora mono-rosca. Eles afirmaram que este material pode ser efetivamente processado, mas apresentou características morfológicas típicas de blendas imiscíveis. A incorporação do amido manteve as propriedades

de deformação na ruptura, mesmo quando usado em grandes proporções de amido termoplástico (39 %) e sem a utilização de modificadores interfaciais.

Embora haja um interesse considerável em misturas de polímeros miscíveis, a grande maioria das misturas de polímeros comerciais com amido envolvem combinações imiscíveis. Estas blendas apresentam algumas limitações, uma vez que o amido possui característica polar e a cadeia polimérica, apolar, fazendo com que essa blenda seja considerada imiscível com baixa adesão entre as fases (Figura 8). Como resultado disso, blendas imiscíveis apresentam reduzidas propriedades mecânicas, em particular, redução da resistência ao impacto, da tensão máxima na ruptura, e da resistência à tração no escoamento.



**Figura 8 - Esquema de adesão entre as fases**

*Fonte: Adaptado de (Rahmat et al., 2009)*

### 3.7 AGENTES COMPATIBILIZANTES

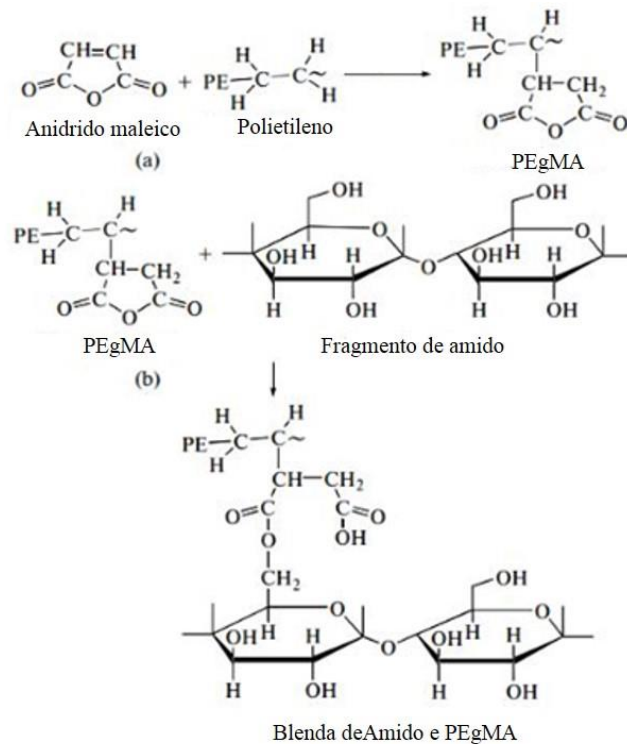
Para ser capaz de resolver os problemas relacionados com o grau de dispersão, a estabilidade morfológica, e adesão entre as fases, podem ser empregadas técnicas de compatibilização. Muitas destas técnicas envolvem modificação da interface entre os componentes imiscíveis e incompatíveis. Se a energia interfacial é reduzida, há uma maior dispersão de menores partículas. Isto pode envolver a adição de um terceiro componente à mistura, de boa aderência para ambas as fases e a capacidade para se concentrar na interface e emulsificar o meio (Abdellah, 2003).

Provavelmente o método mais popular consiste na funcionalização dos polímeros e posterior utilização destes materiais modificados como agentes compatibilizantes. Estes em geral são copolímeros em blocos ou enxertados que interagem com os componentes da blenda, podendo ou não reagir quimicamente, promovendo a interação entre as fases. Polímeros como EVA, polipropileno e elastômeros termoplástico de estireno e butadieno têm sido modificados com anidrido maleico. Outros materiais como peróxidos, silanos e titanatos orgânicos têm sido também empregados como agentes de compatibilização, promovendo reações de transesterificação de policarbonato com poliéster e com acrilatos (Gomes, Barbosa e Soares, 1992).

### **3.7.1 Agentes compatibilizantes sintéticos**

Entre os inúmeros agentes estudados, o anidrido maleico (MA) é conhecido como um eficiente conector entre poliolefinas e diferentes materiais. A enxertia do MA na estrutura polimérica aumenta a habilidade deste em fazer ligações com outros grupos funcionais, devido à presença de grupos carboxila e hidroxilas. No caso específico de blendas de polipropileno e amido termoplástico, estes grupos funcionais do MA podem reagir com os grupos hidroxila do amido através de ligações de hidrogênio. Enquanto que a sua fração apolar interage com o polipropileno através de ligações de Van der Waals (Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005; Rahmat *et al.*, 2009; Taguet, Huneault e Favis, 2009; Huneault e Li, 2012; Kahar, Ismail e Othman, 2012). Isto permite que o agente atue na interface, agindo como uma ponte entre a matriz e o amido (Figura 9).

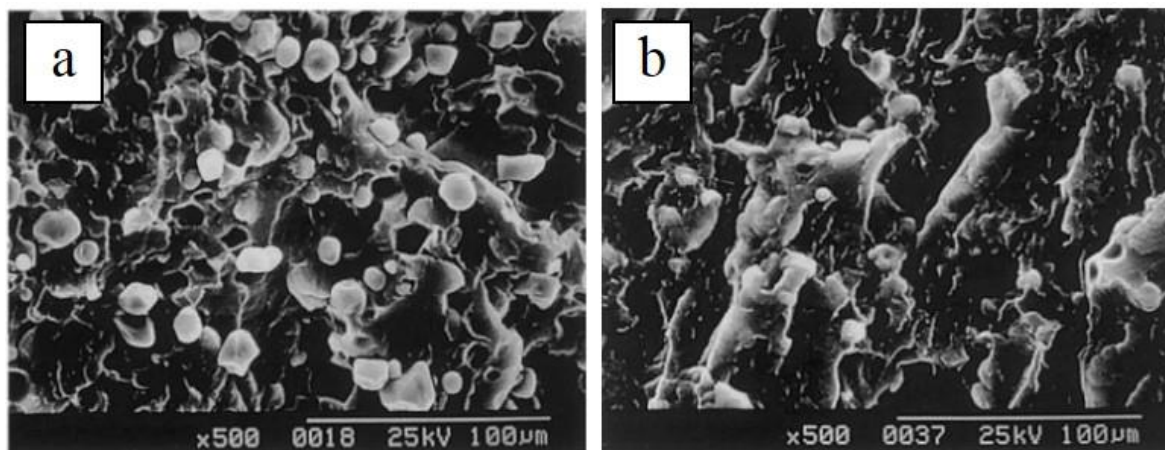




**Figura 9 – Mecanismo de reação entre o polietileno, o anidrido maleico e o amido**

*Fonte: Kaseem, Hamad e Deri (2012b) apud Kalambar e Rizv, (2006)*

O trabalho de Liu e colaboradores (2002) foi um dos primeiros estudos sobre o efeito do polietileno grafiteado com anidrido maleico (PEgMA) nas propriedades térmicas, morfológicas e da resistência à tração de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido de milho na proporção de 5, 10, 15, 20 e 25 %. Com a adição de 10 % em relação ao peso de amido incorporado, as propriedades interfaciais da blenda com o uso deste agente melhoram, como pode-se observar na Figura 10. Na Figura 10b a distinção entre o PEBD e o amido não é tão clara como na da mistura sem PEGMA (Figura 10a) e a forma granular do amido é atenuada, além disso os grânulos parecem estar recobertos pela matriz. Essas características são típicas da compatibilização, o que sugere a ocorrência de uma interação entre as fases pela adição do PEGMA. A melhora na adesão interfacial foi atribuída à forte interação química entre o amido de milho e PEGMA e a forte interação física entre PEBD e PEGMA. A interação química resultou presumivelmente a partir da reação dos grupos hidroxila do amido de milho com grupos anidrido do PEGMA sob as condições de extrusão.

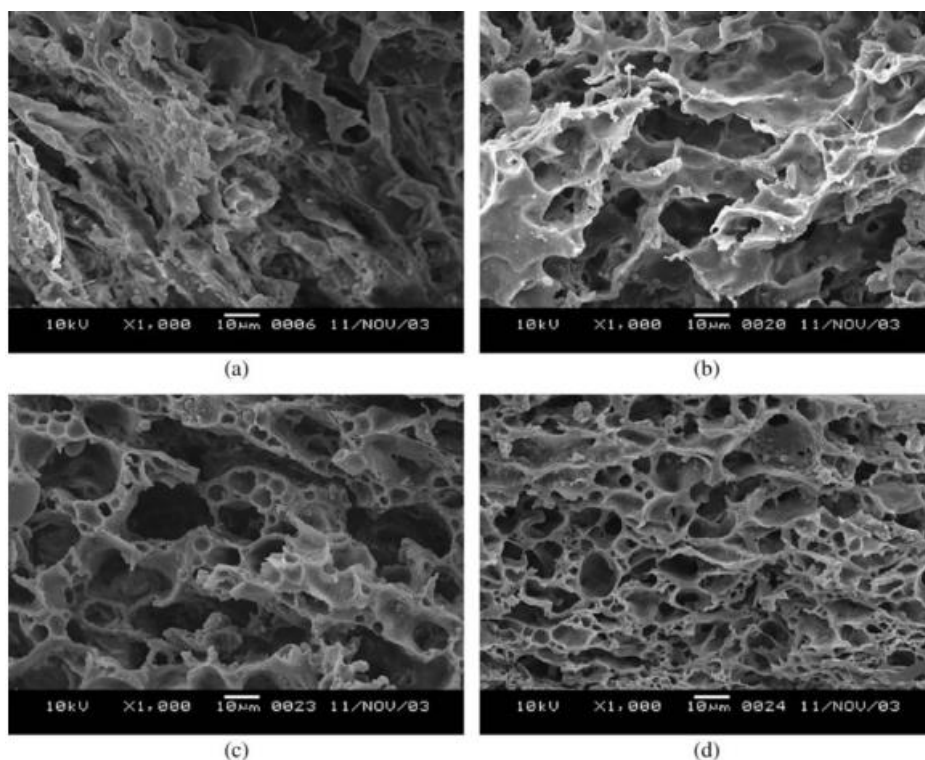


**Figura 10 – Micrografias da superfície de fratura obtidas por MEV das blendas de PEBD com 25 % de amido de milho. (a) sem agente compatibilizante e (b) com agente compatibilizante.**

*Fonte: Liu et al (2002)*

Em outro estudo, blendas de polipropileno reciclado (PPr) e amido (S) foram sintetizadas por Al-Mulla e colaboradores (2013) usando o polipropileno grafiteado com anidrido maleico (PPgMA) como agente compatibilizante. A ocorrência da reação entre PPgMA e o amido foi estudada utilizando análise de infravermelho com transformada de Fourier. A caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho indicou a presença de grupos éster formados devido à reação entre o grupo anidrido do PPgMA e o grupo hidroxila presente no amido, nas blendas compatibilizadas. Este grupo éster não foi encontrado nas blendas não compatibilizadas.

Em 2005, Huang e colegas estudaram o efeito do agente compatibilizante na biodegradação de blendas de PEBD e amido de tapioca. Eles observaram que o tamanho das partículas de amido diminuiu com o aumento da quantidade de PEGMA. Após duas semanas enterradas no solo, através de micrografias feitas por MEV (Figura 11), observaram que o tamanho das partículas de amido era menor para blenda com maior quantidade de compatibilizante (50 % em relação à quantidade de PEBD). E através dos resultados de perda de massa após o ensaio de biodegradação, concluíram que as blendas com maior teor de compatibilizante apresentaram maior habilidade em degradar do que as sem compatibilizante. Isso leva a crer que o aumento da compatibilidade, resulta na diminuição do tamanho dos grânulos do amido, o que aumentará a superfície de contato de ataque aos microrganismos, levando a uma melhor biodegradação.



**Figura 11 – Micrografias obtidas por MEV de blends de amido e PEBD, após duas semanas sob o solo: (a) 0 %; (B) 10 %; (C) 30 %; (D) 50% de agente compatibilizante em função do teor de PEBD.**

*Fonte: Huang et. Al (2005)*

### **3.7.2 Agentes compatibilizantes naturais**

Apesar de muito utilizados, os agente compatibilizantes sintéticos, como as poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico, são caros, de difícil fabricação e não biodegradáveis por serem derivados do petróleo (Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005). A fim de encontrar um agente compatibilizante de fonte renovável, a utilização de ácidos carboxílicos pode ser uma boa possibilidade para substituir estes agentes sintéticos, uma vez que eles têm uma estrutura química compatível, alta disponibilidade ambiental e biodegradabilidade.

Poletto, Zattera e Santana (2014) estudaram a incorporação de fibras de madeira tratadas com diferentes óleos naturais, os ácidos carboxílicos: ácido hexanóico, octanóico, decanóico e dodecanóico. O uso dos óleos naturais como agente compatibilizante melhorou a adesão interfacial fibra-matriz, assim como aumentou a estabilidade térmica do compósito formado. Dentre os compósitos com ácidos, o com ácido octanóico apresentou a maior

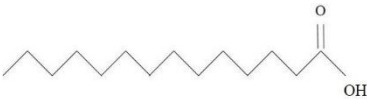
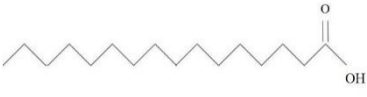
estabilidade térmica em comparação aos outros ácidos. Os autores afirmam também que o efeito da adição dos óleos naturais foi similar ao do PPgMA.

Ácidos carboxílicos são compostos orgânicos naturais que possuem dois grupos funcionais: carbonila (-CO) ligada a um grupo hidroxila (OH). Esta junção também é chamada de carboxila, e é normalmente escrita na forma -COOH ou -CO<sub>2</sub>H. Este grupo pode realizar ligações de hidrogênio, agindo como doador/receptor de hidrogênio. Esses ácidos contêm uma parte polar (carboxila) e outra apolar (cadeia carbônica), e são usados em diversas aplicações industriais em diferentes setores, desde alimentos, medicamentos, até o uso como lubrificante e desengordurante (Simonetta e Carra, 1969).

Esses ácidos são muitos comuns na natureza, sendo encontrados naturalmente em plantas e animais. Os ácidos de cadeia curta (até 10 carbonos), à temperatura ambiente, são líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão. Já os ácidos de cadeia longa são conhecidos como ácidos graxos e fazem parte da composição das moléculas conhecidas como lipídios, presente em óleos e gorduras. Os ácidos graxos são usualmente conhecidos pelos seus nomes comuns, os quais, em muitos casos, fazem referência a sua fonte.

Neste trabalho serão usados três diferentes ácidos: mirístico, palmítico e esteárico, cujas propriedades físico-químicas encontram-se Tabela 2. O ácido mirístico ou ácido tetradecanóico é um ácido saturado com 14 carbonos. Ele pode ser encontrado em plantas e animais, inclusive em alimentos consumíveis, como nozes, manteiga e coco (Burdock e Carabin, 2007). À temperatura ambiente, é um sólido branco. Já o ácido palmítico ou ácido hexadecanóico é um ácido saturado com 16 carbonos que pode ser encontrado em praticamente todos os óleos vegetais e animais, incluindo óleo de oliva, de palma e lipídios do corpo humano, à temperatura ambiente, é um cristal branco. O ácido esteárico ou ácido octadecanóico é um ácido saturado com 18 carbonos, é geralmente encontrado em gorduras de origem animal, e à temperatura ambiente aparenta ser um sólido branco.

**Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos ácidos carboxílicos (Temperatura de fusão Tm e Temperatura de ebulição Tb)**

Ácido	Fórmula empírica	Estrutura	Tm (°C)	Tb (°C)
Mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>		54-58.5	326
Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>		63-64	351
Estearico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>		69-71.2	383*

\*(decompõe a 360 °C)

### 3.8 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Comercialmente produzidas, as poliolefinas como o polietileno e polipropileno possuem limitações inerentes relacionadas com a instabilidade a altas temperaturas e a luz ultravioleta e na presença de oxigênio, e por isso requerem o uso de estabilizantes para manter as propriedades ao final da fabricação e do uso. Estes estabilizantes e antioxidantes são descritos como agentes químicos que inibem e/ou retardam os efeitos da degradação, sendo usados em baixas concentrações geralmente menos de 1 % (Albertsson, 2004).

Os agentes causadores da degradação polimérica geralmente são classificados em abióticos e bióticos. Os abióticos estão relacionados com as condições ambientais de exposição (luz, umidade, chuva, radiação ultravioleta, oxigênio e outros poluentes atmosféricos), com o tipo e estrutura do polímero, com as condições de processamento (altas temperaturas, atrito mecânico e presença de oxigênio) e as condições de uso, os quais aceleram o processo de peroxidação que leva a degradação. Enquanto que os bióticos estão relacionados com fatores biológicos (microrganismos, como fungos e bactérias). Em ambos os tipos, durante a degradação, as propriedades mecânicas e reológicas são reduzidas como resultado das mudanças da estrutura física e química dos polímeros, como a diminuição da viscosidade e alterações superficiais. (Scott, 1999; Tokiwa *et al.*, 2009).

Embora industrialmente muitos esforços sejam feitos para impedir o efeito das reações de degradação, ela é essencial quando estes materiais vão parar em aterros sanitários ou lixões. Em geral, a primeira etapa da degradação está relacionada ao rompimento das ligações

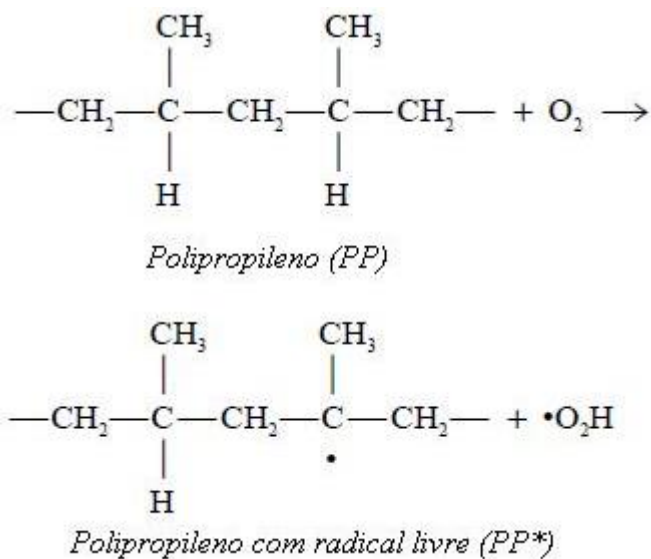
covalentes e este tipo de processo atua como um iniciador, promovendo a fragmentação com alteração do peso molecular, podendo acelerar o ataque dos microrganismos e a biodegradação (Ishigaki *et al.*, 2002).

### 3.8.1 Degradação abiótica

Durante a sua produção, processamento e uso, os materiais poliméricos estão expostos a diversos tipos de intempéries e situações que iniciam as reações de degradação abiótica. Cada forma de iniciação das reações de degradação fornecerá, de maneira diferente, energia para o sistema, de modo a quebrar as ligações químicas. Esta energia pode ser fornecida por diferentes fontes como: mecânica, térmica e química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação) (Benítez *et al.*, 2013).

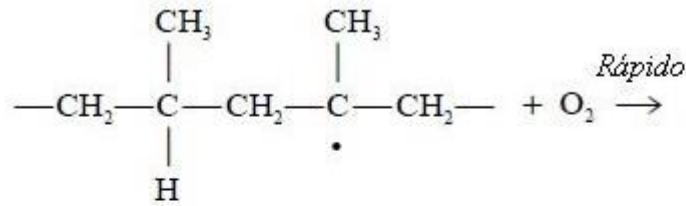
O oxigênio é um componente presente no ambiente e no processo de deterioração do plástico por peroxidação. Este processo, também chamado de auto-oxidação ou degradação termo-oxidativa é descrito através do esquema clássico de iniciação por radicais livres. Uma importante característica da auto-oxidação dos hidrocarbonetos é que o seu produto (hidroperóxido) é um iniciador, o qual causa um aumento progressivo na taxa de iniciação. Claro que a habilidade de acelerar a oxidação depende da natureza do componente, temperatura e demais condições reacionais (Scott, 1990b; a).

As reações conhecidas como iniciantes são caracterizadas pela formação dos radicais alquila (PP\*: radical orgânico, monovalente, formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto saturado). Embora ainda existam controvérsias, sabe-se que esta pode ocorrer durante o processamento e é causada pela ação de luz, oxigênio, calor e tensões mecânicas aplicadas pela forma de processamento (Albertsson, 2004). Além disso, impurezas, como metais de transição, presença de contaminantes, ramificações na cadeia polimérica, presença de outros polímeros (blendas), também exercem influência (De Paoli, 2009). Um exemplo de reação de iniciação em presença de oxigênio é a apresentada na Figura 12.

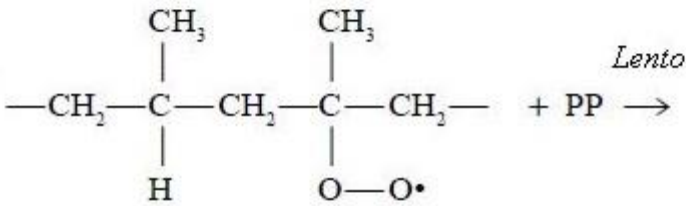


**Figura 12 – Reação de iniciação em presença de oxigênio para o polipropileno**

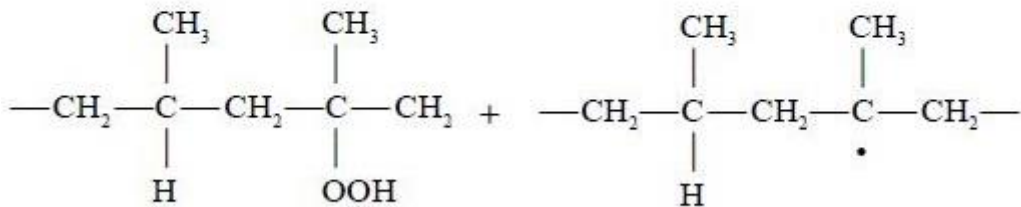
As reações de propagação (Figura 13) envolvem as reações do oxigênio com os radicais alquila, formando os alquilperóxido (POO\*). Seguido de uma reação envolvendo um hidrogênio de outra molécula, tem se a formação do grupo hidroperóxido (POOH), um composto instável e de rápida decomposição, que é responsável pela cisão da cadeia e por dar continuidade às reações de oxidação. A fotólise dos hidroperóxidos é a principal reação de iniciação em ambientes externos. Gerados pela decomposição dos hidroperóxidos, os radicais reativos - OH\* e PO\* - dão sequência a propagação, gerando mais radicais livres, PP\*. A última etapa, terminação, é caracterizada pela auto-estabilização dos radicais livres formados nas etapas anteriores onde ocorre o acoplamento de dois radicais, podendo formar produtos estáveis (Rabek, 1994; 2012).



*Polipropileno com radical livre (PP\*)*



*Peróxido com radical livre (POO\*)*



*Hidroperóxido (POOH)*

*Polipropileno com radical livre (PP\*)*

**Figura 13 – Reação de propagação em presença de oxigênio para o polipropileno**

Devido a presença da ramificação com o grupo metil, o polipropileno contém átomos de hidrogênio terciários, no qual o átomo de carbono ligado covalentemente se liga também a 3 outros carbonos. O radical livre PP\* formado pelo hidrogênio terciário é mais estável que o formado por um primário ou secundário, devido a tendência do carbono doar elétrons para o radical elétron-deficiente. Essa maior probabilidade de reação do hidrogênio terciário aumenta a suscetibilidade do polipropileno oxidar (Maier e Calafut, 1998). Embora o PE e o PP oxidem de uma forma similar, existe diferença no processo de degradação. Por exemplo, a reação de propagação é aproximadamente 20 vezes mais rápida para o PP em comparação ao PE (Albertsson, 2004). Essa discrepância ocorre devido à presença do carbono terciário do PP, com energia de ligação C-H na ordem de 404 kJ/mol, enquanto que o PE possui ligações secundárias na ordem de 411 kJ/mol (De Paoli, 2009).



Os materiais poliméricos quando expostos a intempéries naturais podem sofrer vários tipos de degradação, apresentando mudanças nas propriedades mecânicas e óticas do material, como fissuras, rachaduras, descoloração, separação de fases ou delaminação (Shah *et al.*, 2008). Embora os processos envolvidos tenham se mostrado bastante complexos, sabe-se que a radiação ultravioleta, altas temperaturas, atmosfera rica em oxigênio e a presença de água são importantes fatores.

A degradação que consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e da hidroxila, é a chamada hidrólise. Esta pode ser causada por enzimas ou por um processo químico comum e pode ser acelerada em meio básico ou ácido, ocorrendo mais para compostos polares, como o amido (De Paoli, 2009).

A degradação fotoquímica causada pela radiação UV é conhecida por ser uma das mais frequentes reações abióticas no ambiente natural, e por promover a biodegradação de substâncias orgânicas. Ao levar em consideração o destino dos resíduos poliméricos, a exposição à radiação UV é um processo previsível subsequente ao descarte no ambiente ou em aterros sanitários, e pode afetar significativamente a estrutura destes em tais ambientes (Ishigaki *et al.*, 2002).

Esta forma de degradação interfere com a integridade estrutural do polímero, uma vez que o polímero entra em um estado excitado e dissipa o excesso de energia através da quebra das ligações liberando radicais livres. A quebra da ligação C-H é favorita sobre a C-C. Uma explicação para que isso é que em estados altamente excitados, as ligações C-C são mais estáveis que as C-H (Scott, 1990a).

A radiação UV de comprimento de onda de 200  $\mu\text{m}$  fornece cerca de 600 kJ/mol (Tabela 3), enquanto o polipropileno absorve energia na faixa dos 347 kJ/mol, devido a ligações do tipo C-C e 431 kJ/mol, devido a ligações do tipo C-H. Isto significa que a energia luminosa UV possui normalmente os valores requeridos para causar ruptura de algumas das principais ligações presentes nas cadeias poliméricas do polipropileno.

**Tabela 3 - Comprimento de onda na faixa do ultravioleta, a energia de fóton, o tipo de ligação e sua energia**

<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Energia de fóton (kJ/mol)</b>	<b>Ligação</b>	<b>Energia (kJ/mol)</b>
200	598	C-C	347
250	478	C-Cl	340
300	399	C-F	486
350	342	C-H	431
400	299	C-O	358

Fonte: Adaptado de De Paoli, 2009

Um aspecto importante da degradação fotoquímica é que, a não ser em filmes finos e transparentes, é um processo localizado na superfície do polímero. A profundidade de penetração da luz dependerá do seu comprimento de onda, mas sempre será limitada a espessura da superfície atingida. Além da baixa penetração da luz, durante a exposição à luz solar ou artificial, grande parte dela será refletida ou espalhada antes de penetrar no polímero. Pelo fato dos processos estarem localizados na superfície, eles serão também mais afetados pela presença de oxigênio.

Por outro lado, alguns polímeros ao desenvolver imperfeições superficiais acabam por induzir tensões que geram fraturas. Este fenômeno é conhecido como “*stress cracking*” e não se trata de uma degradação pela formação de peróxidos, como discutido anteriormente. No entanto, o *stress cracking* pode ser iniciado pela foto-oxidação da superfície devido à exposição à luz solar. Com o surgimento de fissuras e delaminações aumenta-se a possibilidade de um fluido ser absorvido pelo polímero em lugares onde ocorreram as fissuras. Após ser absorvido este fluido diminuirá as interações entre as cadeias poliméricas causando um efeito de plastificação, provocando a propagação da fissura. Com o aumento da fissura, a adsorção do fluido se intensificará até formar uma fratura ou falha (Scott, 1999).

É relativamente fácil avaliar a degradação através de testes mecânicos em laboratório. Muitos esforços são feitos para que se possa modelar computacionalmente a degradação polimérica, para assim evitar gastos e tempo. Entretanto, muitas variáveis estão envolvidas nesse processo e até hoje não há modelos computacionais que permitam prever a durabilidade destes materiais. Assim, um dos métodos utilizados para estudar o comportamento durante e após a exposição ambiental é o uso de testes acelerados. Existem

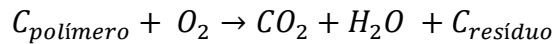
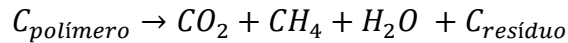
dois tipos de testes, o primeiro refere-se ao envelhecimento por calor, onde o material é submetido a altas temperaturas para acelerar o processo de degradação. O segundo é o teste de sensibilidade a luz, onde este é exposto a comprimentos de onda selecionados de radiação ultravioleta.

Embora os procedimentos de exposição à radiação UV sejam amplamente utilizados em estudos de degradação de polímeros, não há muitos trabalhos envolvendo exposição natural, ou também conhecido como intemperismo ou *natural weathering*, em inglês. Isso, em parte, ocorre devido à dificuldade em reproduzir esse tipo de análise e também por exigir um longo tempo de duração. As análises de degradação em laboratório, como a que utiliza câmara de envelhecimento acelerado, geralmente utilizam condições padronizadas e controladas que não são equivalentes as situações reais de uso. Uma vez que a variabilidade dos elementos da natureza, como temperatura, índice de radiação, precipitação, é o aspecto que mais dificulta a simulação da fotodegradação em laboratório (Fechine, Santos e Rabello, 2006).

### **3.8.2 Degradação biótica**

Além de fatores abióticos, fatores bióticos também são muito estudados. Contudo, os mecanismos envolvendo a biodegradação destes materiais são complexos, sendo estes considerados não biodegradáveis (Singh e Sharma, 2008; Benítez *et al.*, 2013). A resistência dos polímeros sintéticos ao ataque biológico está relacionada com a sua hidrofobicidade, baixa energia superficial, alta massa molar e a falta de grupos funcionais que seriam reconhecidos pelo sistema enzimático dos microrganismos (Chiellini, Corti e Swift, 2003).

Microrganismos como bactérias e fungos estão envolvidos no processo de degradação tanto de polímeros naturais quanto sintéticos. A biodegradação ocorre em diferentes condições ambientais, dependendo das propriedades do material, pois os microrganismos possuem específicas condições de crescimento (Shah *et al.*, 2008). Em condições aeróbicas (na presença de oxigênio), o metabolismo destes seres leva à formação de água, dióxido de carbono e biomassa, enquanto que em condições anaeróbicas (sem a presença de oxigênio) tem-se a formação do gás metano, dióxido de carbono, água e biomassa (Figura 14).



**Figura 14 – Mecanismo de reação do polímero em diferentes ambientes**

Durante a degradação do polímero, este é primeiramente convertido em pequenas partes para posterior mineralização de seus monômeros. Isso ocorre devido à presença de cadeias tão grandes que não passam pela membrana celular, tendo que ser despolimerizados para que assim possam ser absorvidos e biodegradados pelos microrganismos que utilizarão o polímero como fonte de carbono e de energia. Existem algumas bactérias capazes de metabolizar os polímeros. Estas bactérias normalmente contêm enzimas chamadas oxigenases, que podem adicionar oxigênio para uma longa cadeia de carbono. As enzimas oxigenases muitas vezes não são encontradas, porque elas podem facilmente destruir as moléculas das próprias bactérias (Ghosh, Pal e Ray, 2013). A possibilidade de degradação do polipropileno por microrganismo foi estudada por (Cacciari *et al.*, 1993).

Para aumentar a biodegradabilidade dos polímeros sintéticos, aditivos conhecidos como pró-degradantes podem ser inseridos na matriz polimérica, os quais permitirão maior susceptibilidade a degradação microbiana. Além disso, a degradação por microrganismos pode ser acelerada pelas condições ambientais e pelo aumento da área de superfície de contato (Singh e Sharma, 2008).

A taxa de degradação de blendas parcialmente biodegradáveis é inicialmente controlada pela degradação do componente mais facilmente biodegradável, no caso, o amido. A biodegradação ocorre devido ao ataque dos microrganismos que o transforma em moléculas mais simples, transformando-o em dióxido de carbono, metano, compostos inorgânicos e água (Lucas *et al.*, 2008). A remoção do amido pode causar grave diminuição da resistência mecânica das restantes partes não biodegradáveis, podendo levar a uma mais fácil desintegração em pedaços menores. Esta decomposição enfraquece os materiais através da redução do comprimento da cadeia (massa molar), eventualmente, a um nível que pode então ser metabolizado por microrganismos (Aggarwal, 1999).

A biodegradação é influenciada por diversos fatores, sendo a cristalinidade um dos mais importantes. Em geral, quanto maior a cristalinidade do material, mais impermeável é o mesmo em relação à hidrólise e à oxidação e, conseqüentemente, ao ataque de microrganismos. Devido a maior possibilidade de difusão do oxigênio molecular na região amorfa do polímero, a oxidação predomina nesta fase, onde estes elementos estão em maior abundância.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

O amido de milho utilizado neste trabalho era de grau alimentício e foi adquirido em um comércio local na cidade de Porto Alegre, RS, Brasil. O polímero sintético usado foi o polipropileno (PP), índice de fluidez 40 g/min (230 °C, 2,16 kg) fornecido pela Braskem®. O agente compatibilizante comercial usado foi o polipropileno grafitezado com anidrido maleico 3200 da PolyBond® (PPgMA) cujo teor de anidrido maleico era de 1 %. Como possíveis agentes compatibilizantes naturais (ACN) foram utilizados os ácidos orgânicos: mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18) da marca Vetec Química Fina, Rio de Janeiro/Brasil.

### 4.2 PREPARAÇÃO DO AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

Para a obtenção do amido termoplástico (TPS) primeiramente misturou-se manualmente o amido de milho e o glicerol, na proporção em massa de 70 e 30 %, respectivamente, como esquematizado na Figura 15, Item I. Os componentes foram misturados à temperatura ambiente por 30 min. A pasta obtida foi seca em estufa a 60 °C por 24 h.

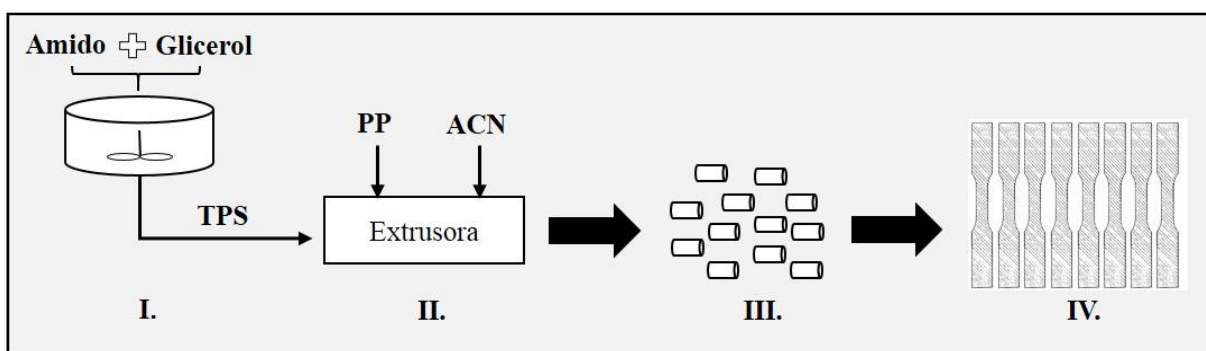


Figura 15 - Fluxograma de processamento das blendas PP/TPS.

### 4.3 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

As blendas de PP/TPS, com e sem ACN, foram obtidas através da mistura manual dos materiais e confeccionadas por extrusão em extrusora dupla rosca Haake Rheomex PTW16/25 com diâmetro de rosca de 16 mm e razão L/D de 25 e 120 rpm de velocidade. A extrusão foi realizada com perfil de temperatura entre 160 e 180 °C (Figura 15, Item II). A Tabela 4 apresenta as formulações de cada uma das blendas desenvolvidas. A quantidade de agente compatibilizante adicionada às blendas foi mantida constante e na proporção de 3 pcr. Essa proporção foi escolhida de acordo com (Liu, Wang e Sun, 2003) que estudou a concentração interfacial crítica do agente compatibilizante em blendas de amido e uma poliolefina. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros (K212b), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

**Tabela 4 - Formulação das misturas efetuadas, percentual em massa de resina.**

Amostras	PP (%)	TPS (%)	Agente Compatibilizante (%)			
			PPgMA	Ác. Mirístico	Ác. Palmítico	Ác. Esteárico
PP	100	0	0	0	0	0
PP/TPS	70	30	0	0	0	0
PP/TPS/PPgMA	70	30	3	0	0	0
PP/TPS/C14	70	30	0	3	0	0
PP/TPS/C16	70	30	0	0	3	0
PP/TPS/C18	70	30	0	0	0	3

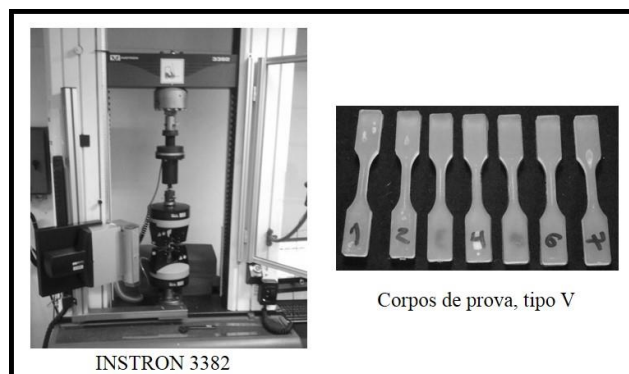
Após mistura na extrusora, as amostras foram transformadas em *pellets* através do picotador SEIBT PS50 com frequência de 4 Hz (Figura 15, Item III). O material foi então seco em estufa a 60 °C por 24 h e moldado por injeção em mini injetora Thermo Scientific Haake MiniJet II a uma temperatura de 190 °C, molde aquecido a 60 °C e pressão de 500 bar, para confecção dos corpos de prova, como mostrado na Figura 15, Item IV. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da UFRGS.

#### 4.4 ENSAIOS MECÂNICOS

Todos os ensaios referentes à caracterização mecânica ocorreram no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) na UFRGS e foram executados à temperatura ambiente com umidade relativa de 60 %.

##### 4.4.1 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas relacionadas a resistência à tração dos materiais foram ensaiadas de acordo com a norma ASTM D638 com velocidade de ensaio de 5 mm/min, em máquina de ensaios universal INSTRON 3382 (Figura 16). A dimensão dos corpos de prova utilizada foi do tipo V. Sete medidas foram feitas para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores.



**Figura 16 - Equipamento de ensaio universal INSTRON e corpos de prova utilizados**

##### 4.4.2 Ensaio de impacto

Já as propriedades relacionadas com a resistência ao impacto foram realizadas de acordo com a norma ASTM D256, usando o equipamento IMPACTOR II da marca CEAST e o martelo de 2,75 J (Figura 17). As amostras não possuíam entalhe e as dimensões foram 63,5



mm × 12,5 mm × 3,3 mm. Sete medidas foram feitas para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores.

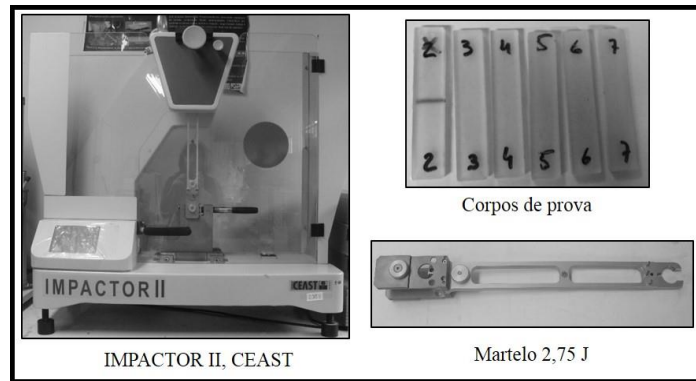


Figura 17 - Equipamento de impacto CEAST, seus acessórios e corpos de prova utilizados

#### 4.4.3 Ensaio de Dureza Shore

No ensaio de dureza utilizou-se corpos de prova injetados, após estes serem submetidos ao ensaio de impacto. O equipamento utilizado foi o medidor de espessura MAINARD, de escala Shore D, com 3 segundos de compressão (Figura 18), segundo a norma ASTM D2240. Foram realizadas 10 medidas de dureza por amostra e em triplicata, os valores exibidos são as médias calculadas.

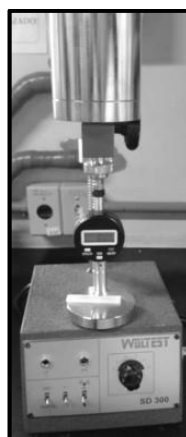


Figura 18 – Durômetro Mainard para Shore D, com peso de 5 kg

## 4.5 ENSAIOS FÍSICOS

Todos os ensaios físicos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS e foram executados à temperatura ambiente com umidade relativa de 60%.

### 4.5.1 Densidade

A densidade das amostras foi determinada pelo Método de Arquimedes, baseado na norma ASTM D792-1. O meio líquido utilizado foi o álcool etílico. Para as análises foram utilizadas amostras extrudadas e injetadas ( $\pm 1$  g). As análises foram feitas em triplicatas. A densidade do material foi determinada pela Equação (1).

$$\rho = \frac{a}{(a+w-b)} \times 0,7859 \quad (1)$$

Onde,  $\rho$  representa a densidade do material em  $\text{g/cm}^3$ ,  $a$  o peso do corpo de prova no ar,  $b$  o peso aparente do corpo de prova e do arame imerso no álcool, e  $w$  o peso do arame parcialmente imerso no álcool, sendo 0,7859 a densidade do álcool à 23 °C.

### 4.5.2 Absorção de água

A absorção de água foi realizada baseada na norma ASTM D570, as amostras foram previamente secas em estufa a 60 °C por 24 h e então submersas em água destilada a temperatura ambiente e pesadas periodicamente após secagem manual, durante 30 dias. Estas medidas foram realizadas em triplicata, os valores apresentados equivalem às médias obtidas. A absorção foi calculada conforme a Equação (2).

$$WA = 100 \times \frac{(M2-M1)}{M1} \quad (2)$$

Onde,  $WA$  corresponde a porcentagem de absorção de água,  $M1$  o peso da amostra seca e  $M2$  o peso depois da imersão em água.

### 4.5.3 Análise colorimétrica e óptica

A análise de cor e o brilho foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, da marca BYK, modelo Sphere Gloss, disponível no Lapol. Foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As medidas foram realizadas em triplicata, em regiões escolhidas ao acaso da face exposta. Obtiveram-se os valores de a, b e L. Esses valores compõem as variáveis do espaço cromático CIELab (Figura 19) e auxiliam na quantificação das mudanças de coloração sofridas pelas amostras após a degradação. O valor “a” mostra a variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a); o valor “b” está relacionado com as mudanças da coloração de azul (-b) para o amarelo (+b) e o valor “L” representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100). E o valor de G refere-se ao brilho.

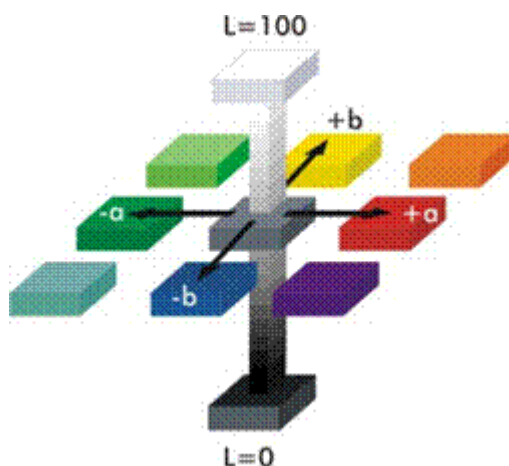


Figura 19 - Representação do espaço cromático CIELab de cores

### 4.5.4 Índice de fluidez do fundido (MFI)

Os ensaios de índice de fluidez do polímero puro e das blendas foram realizados no equipamento CEAST Modular MeltFlow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram baseadas no polipropileno 230 °C/2,16 kg, com tempo de residência de 4 minutos.

## 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, foram estudadas usando um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada da marca Phenom ProX, localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS. A voltagem utilizada foi de 10 kV. A análise das superfícies após o intemperismo foi estudada da mesma maneira descrita acima.

## 4.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

### 4.7.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A variação da entalpia e da temperatura de fusão das amostras foi analisada através da Calorimetria diferencial de varredura (DSC) onde utilizou-se um equipamento da marca TA Instrument, modelo Q20. As amostras sem exposição (15 mg) foram submetidas a um aquecimento partindo da temperatura ambiente até 250 °C. Para as amostras expostas ao intemperismo natural, primeiramente foi necessário retirar a umidade e para isso foi feita uma primeira corrida com isoterma em 120 °C por 5 min, e então um segundo aquecimento foi realizado de 25 até 250 °C. A taxa de aquecimento utilizado em todas as corridas foi de 10 °C/min e circulação pelo forno de fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio. O grau de cristalinidade das blendas PP/TPS e do PP virgem foi calculado utilizando Equação (3).

$$Xc (\% \text{ Cristalinidade}) = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (3)$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão do PP na amostra,  $\Delta H_f^\circ$  é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino o qual possui um valor empírico de 209 J/g (Ibeh, 2011) e  $w$  é a fração em peso do PP presente na blenda. No caso da amostra de PP puro,  $w$  foi considerado como 1.

#### 4.7.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments, usando atmosfera de nitrogênio (90 mL/min). Amostras de 15 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 °C até 800 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, conforme a norma ASTM E1131.

#### 4.8 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA

As amostras foram expostas ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre (Latitude 30° 05'S, Longitude 51° 11'W), no Bairro Agronomia, em frente ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, pelo período de 3 a 6 meses, de julho a dezembro de 2014. As amostras foram fixadas em uma estrutura inclinada 45° em relação ao chão e virada para o norte (Figura 20) de acordo com a norma ASTM D1435-13. Este suporte era de madeira e possuía uma rede onde as amostras foram presas com uma linha de nylon transparente para que não interferisse na passagem de luz. O peso das amostras antes e após exposição foi anotado para comparação.



**Figura 20 – Suporte utilizado para o ensaio de degradação abiótica com as amostras de PP e suas blendas**

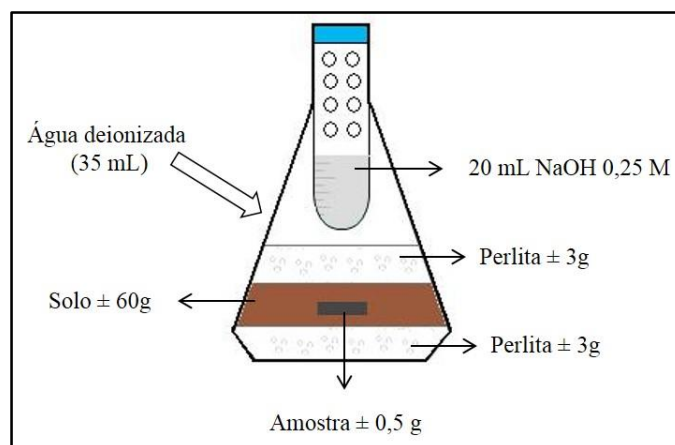
As condições climáticas em todo o período avaliado foram registradas. Os dados de precipitação foram obtidos através do site da Prefeitura de Porto Alegre e a região

considerada foi a Lomba do Pinheiro. Para as temperaturas médias do período estudado, as informações foram retiradas do site AccuWeather e o índice de radiação ultravioleta (IUV) através dos registros do CPTEC - INPE (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

#### 4.9 DEGRADAÇÃO BIÓTICA

O ensaio de degradação biótica das amostras de PP e de suas blendas foram realizados utilizando um sistema respirométrico de Bartha adaptado (ABNT NBR 14283: 1999). A biodegradação foi avaliada com base na quantidade de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) gerada durante o teste. Para isso adaptou-se um sistema de captura do  $\text{CO}_2$  por uma solução básica (hidróxido de sódio) e posterior precipitação na forma de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), pela adição de solução saturada de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ). A solução básica excedente foi então titulada com ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), permitindo o cálculo da produção de  $\text{CO}_2$  gerado. Este ensaio foi adaptado do descrito por (Chiellini, Corti e Swift, 2003) e segundo as normas ASTM D5338-15 e D5988-12, tendo sido experimentado com êxito no trabalho (Montagna, Forte e Santana, 2014).

Este ensaio foi realizado em Erlenmeyer de 250 mL equipados com um tubo de 50 mL de capacidade contendo 20 mL de uma solução de 0,25 M de NaOH para capturar o  $\text{CO}_2$  proveniente da respiração dos microrganismos. Amostras de cerca de 0,5 g oriundas dos corpos de prova injetados, após estes serem submetidos ao ensaio de impacto foram colocadas em um sistema de compostagem simulada com temperatura controlada, como mostrado na Figura 21. O solo simulado era formado por três camadas, cujas quantidades encontram-se descritas na Figura 21, onde a camada superior e de fundo era constituída de perlita, e a camada intermediária de solo fértil. Amostras de polipropileno e TPS foram usadas como material de referência e controle, respectivamente. Os frascos foram armazenados em ambiente escuro, à 60 °C por um período de 120 dias.



**Figura 21 - Esquema do ensaio de biodegradação em câmara respirométrica de Bartha**

A perlita, um mineral inerte proveniente da termo-expansão natural do silicato de alumínio, foi utilizada para diminuir a quantidade de solo usado, reduzindo a quantidade de dióxido de carbono gerado pelas amostras Branco. Ela é usada na agricultura como isolante térmico, além de aumentar a aeração e regular a umidade, criando um ambiente propício para o crescimento de plantas (Chiellini, Corti e Swift, 2003).

A fim de mensurar a quantidade de gás carbônico produzido no período de 120 dias, 10 mL da solução básica 0,25 M foram tituladas com HCl 0,11 M semanalmente. Os valores obtidos foram inseridos na Equação 4 para que assim fosse possível quantificar a produção de gás carbônico (Montagna, Forte e Santana, 2014).

$$M_{CO_2} = \left( \frac{(2 \times CS \times VSO)}{CA} - \frac{(VA \times VST)}{VSZ} \right) \times CS \times 22 \quad (4)$$

Onde:

CS corresponde à concentração da solução básica: [NaOH] 0,25M,

CA à concentração da solução ácida [HCl] 0,11M,

VSO ao volume da solução básica total NaOH (20 mL),

VST ao volume da solução básica total NaOH (20 mL),

VSZ ao volume usado da solução básica utilizado na titulação (10 mL),

VA ao volume de HCl utilizado na titulação (mL) e

22 à metade da massa do gás carbônico.

A perda de massa foi determinada pela variação da massa das amostras antes e após estas serem enterradas por 120 dias. Após este período, as amostras foram retiradas, cuidadosamente lavadas com água, secas em estufa à 60 °C por 24 h e então pesadas em balança analítica.

#### 4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises de variância realizadas nos resultados obtidos foram feitas utilizando um software comercial. ANOVA de fator único e o teste de Tukey foram usados para verificar diferenças estatísticas entre os grupos com 95 % de confiança.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em três partes: a primeira parte é referente às propriedades dos materiais obtidos, onde será estudado o efeito da adição dos ácidos carboxílicos em blendas de PP/TPS (5.1). A segunda parte refere-se à análise do comportamento após intemperismo natural (degradação abiótica) das blendas PP/TPS no período total de 6 meses (5.2). E por fim, na terceira parte, serão discutidos os resultados relacionados com a biodegradação destes materiais (5.3).

### 5.1 PROPRIEDADES DAS BLENDEAS DE PP/TPS

#### 5.1.1 Propriedades mecânicas

Para analisar a possibilidade de substituição do agente compatibilizante, PPgMA, por ácidos carboxílicos, testes de resistência à tração foram realizados. Os resultados apresentados na Tabela 5 são esclarecedores desta hipótese. Na ausência de qualquer agente, a blenda PP/TPS obteve valores de módulo de Young estatisticamente iguais ( $p \geq 0,05$ ) aos obtidos pelo polipropileno virgem (1326 e 1300 MPa, respectivamente). Entretanto, a blenda PP/TPS apresentou os menores valores de tensão na ruptura (15,5 MPa), de deformação na ruptura (73,4 %) e tenacidade (3,6 J).

**Tabela 5 - Propriedades mecânicas (Módulo de Young,  $E$ ; Tensão na ruptura,  $\sigma_b$ ; Deformação na ruptura,  $\epsilon_b$ ; Tenacidade,  $T$  e Dureza Shore D) para todas as amostras de PP e blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes.**

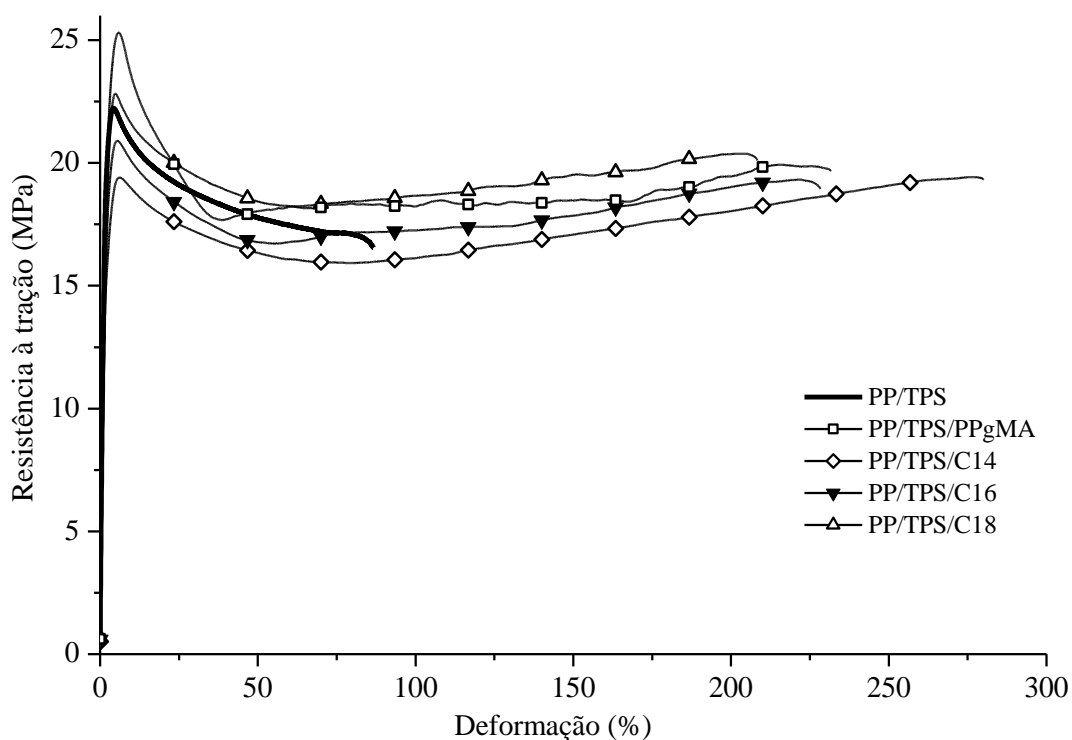
Formulações	$E$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$T$ (J)	Shore D
PP	$1301 \pm 59^{c,d}$	$30,4 \pm 1,7^d$	$535,6 \pm 51,4^c$	$32,7 \pm 4,2^c$	$58,2 \pm 3,0^c$
PP/TPS	$1326 \pm 29^d$	$15,5 \pm 0,9^a$	$73,4 \pm 26,5^a$	$3,6 \pm 1,0^a$	$56,2 \pm 3,2^{b,c}$
PP/TPS/PPgMA	$1155 \pm 48^b$	$18,9 \pm 0,8^c$	$216,1 \pm 34,6^b$	$10,6 \pm 1,4^b$	$53,0 \pm 3,6^a$
PP/TPS/C14	$1141 \pm 33^b$	$18,1 \pm 0,8^{b,c}$	$263,2 \pm 32,2^b$	$11,1 \pm 1,8^b$	$50,9 \pm 4,0^a$
PP/TPS/C16	$1082 \pm 24^a$	$16,9 \pm 1,3^{a,b}$	$237,9 \pm 20,1^b$	$10,4 \pm 1,0^b$	$50,4 \pm 4,3^a$
PP/TPS/C18	$1230 \pm 30^c$	$19,5 \pm 0,5^c$	$205,5 \pm 20,1^b$	$9,1 \pm 0,9^b$	$53,1 \pm 4,4^{a,b}$

\*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança segundo o teste de Tukey.

Como esperado, as ligações fortes entre o amido e o PP não foram produzidas, diminuindo as propriedades mecânicas dessa blenda. Outros autores também constaram que a adição de amido na matriz polimérica resulta em blendas mais rígidas e menos elásticas (Rodriguez-Gonzalez, Ramsay e Favis, 2003; Hoque *et al.*, 2013). Além disso, o TPS não atua como um agente de reforço, pelo contrário, age concentrando as tensões, reduzindo assim a resistência à tração, aumentando a fragilidade e induzindo falhas durante o ensaio de tração (Iovino *et al.*, 2008; Sabetzadeh, Bagheri e Masoomi, 2015).

Estudos anteriores mostram que a incorporação do PPgMA como agente compatibilizante atua positivamente nas propriedades mecânicas de blendas de polímeros sintéticos e TPS, promovendo a interação entre as fases (Rahmat *et al.*, 2009; Taguet, Huneault e Favis, 2009; Kaseem, Hamad e Deri, 2012b; Cerclé, Sarazin e Favis, 2013; Taguet *et al.*, 2014; Sabetzadeh, Bagheri e Masoomi, 2015). Neste trabalho, blendas de PP/TPS com os agentes compatibilizantes C16, C14, PPgMA e C18 apresentaram valores para o módulo de elasticidade estatisticamente menores, com redução de 18, 14, 13 e 7 %, em comparação a blenda PP/TPS. Essa tendência foi também observada por (Samper-Madrigal *et al.*, 2015), que mostrou que blendas de polietileno e TPS quando compatibilizadas, apresentaram um efeito plastificante, originando amostras menos rígidas. Acredita-se que os ácidos carboxílicos, em especial o ácido mirístico, pelo fato da blenda PP/TPS/C14 ter apresentado valores estatisticamente iguais aos da blenda com PPgMA, possuem a mesma tendência do PPgMA em reagir com o TPS e se colocar na interface entre o PP-TPS, melhorando as interações interfaciais.

Como pode-se observar, na Figura 22, houve um aumento significativo da tensão na ruptura quando se utilizou os ácidos carboxílicos em comparação a blenda PP/TPS sem compatibilização (15,5 MPa). Estes valores variaram entre 16,9 MPa para blendas com C16 até 19,5 MPa para as com C18. É possível notar que os ácidos: esteárico e mirístico provavelmente melhoraram a adesão interfacial entre o PP e o TPS, não apresentando diferenças significativas aos valores obtidos pela blenda PP/TPS/PPgMA, em relação à tensão na ruptura.



**Figura 22 – Curvas comparativas da Tensão vs Deformação das blendas de PP/TPS com e sem os diversos agentes compatibilizantes testados**

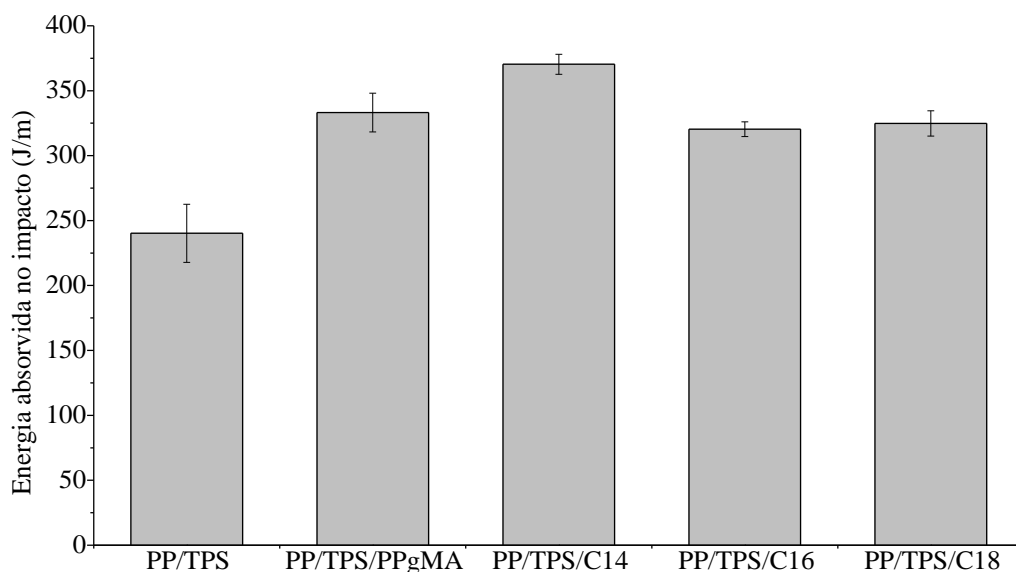
Outro aspecto que chama atenção é o incremento da tenacidade, para todas as blendas compatibilizadas, quando comparado a blenda PP/TPS. Entre as blendas, a amostra PP/TPS/C14 apresentou o maior valor em módulo, e junto com as outras blendas compatibilizadas com ácidos, estas exibiram valores estatisticamente iguais ao da blenda PP/TPS/PPgMA. Estes resultados auxiliam na confirmação da hipótese inicial, de que o uso dos ácidos poderia ser análogo ao uso do agente compatibilizante comercial. Uma vez que as blendas PP/TPS/ácidos apresentam propriedades mecânicas similares as da blenda com agente comercial. Assim, assume-se que os ácidos provavelmente possuem mecanismos de compatibilização semelhantes aos do PPgMA.

A deformação na ruptura,  $\epsilon_b$ , é uma propriedade extremamente sensível à interação interfacial. Mudanças na capacidade de deformação plástica foram observadas para as blendas com e sem agente compatibilizante. Para as blendas com PPgMA, C14, C16 e C18 houve um aumento na elongação quando comparado a blenda PP/TPS. Esse resultado sugere que a incorporação dos ácidos melhorou a interação interfacial, apresentando o mesmo comportamento do agente PPgMA. (Taguet, Huneault e Favis, 2009) mostraram que a

redução das tensões interfaciais ocorre devido à interação entre o grupo anidrido do PPgMA e do grupo hidroxila presente no amido. Provavelmente os ácidos carboxílicos estudados possuem um mecanismo similar a este, onde a sua longa cadeia carbônica reage com o polímero apolar, enquanto que o grupo funcional carboxila (-COOH) reage com os grupos hidroxila (OH) do amido.

Essa tendência foi confirmada também pelo teste de dureza, cujos resultados são apresentados na Tabela 5. Estes resultados indicam que a adição do TPS deu origem a blendas menos rígidas. Entre as blendas, as com agente compatibilizante, de qualquer natureza, mostraram-se menos resistentes à deformação permanente. Não foram observadas diferenças estatísticas entre as blendas com ácidos carboxílicos e as com PPgMA. Mais uma vez estes ácidos mostraram-se ser tão bons quanto o PPgMA. Estes resultados foram consistentes com a relação entre o módulo e a rigidez destes materiais.

O resultado de resistência ao impacto das blendas pode ser melhor compreendido examinando-se Figura 23. Observou-se que a blenda PP/TPS apresentou a menor resistência ao impacto (240 J/m). Sabe-se que a fraca interação interfacial que ocorre devido à diferença de polaridade induz a formação de vazios entre o amido e a matriz polimérica. Deste modo, a aglomeração das partículas de amido na interface do PP-amido leva a propagação da fratura e colabora para a diminuição da resistência ao impacto (Sabetzadeh, Bagheri e Masoomi, 2012).

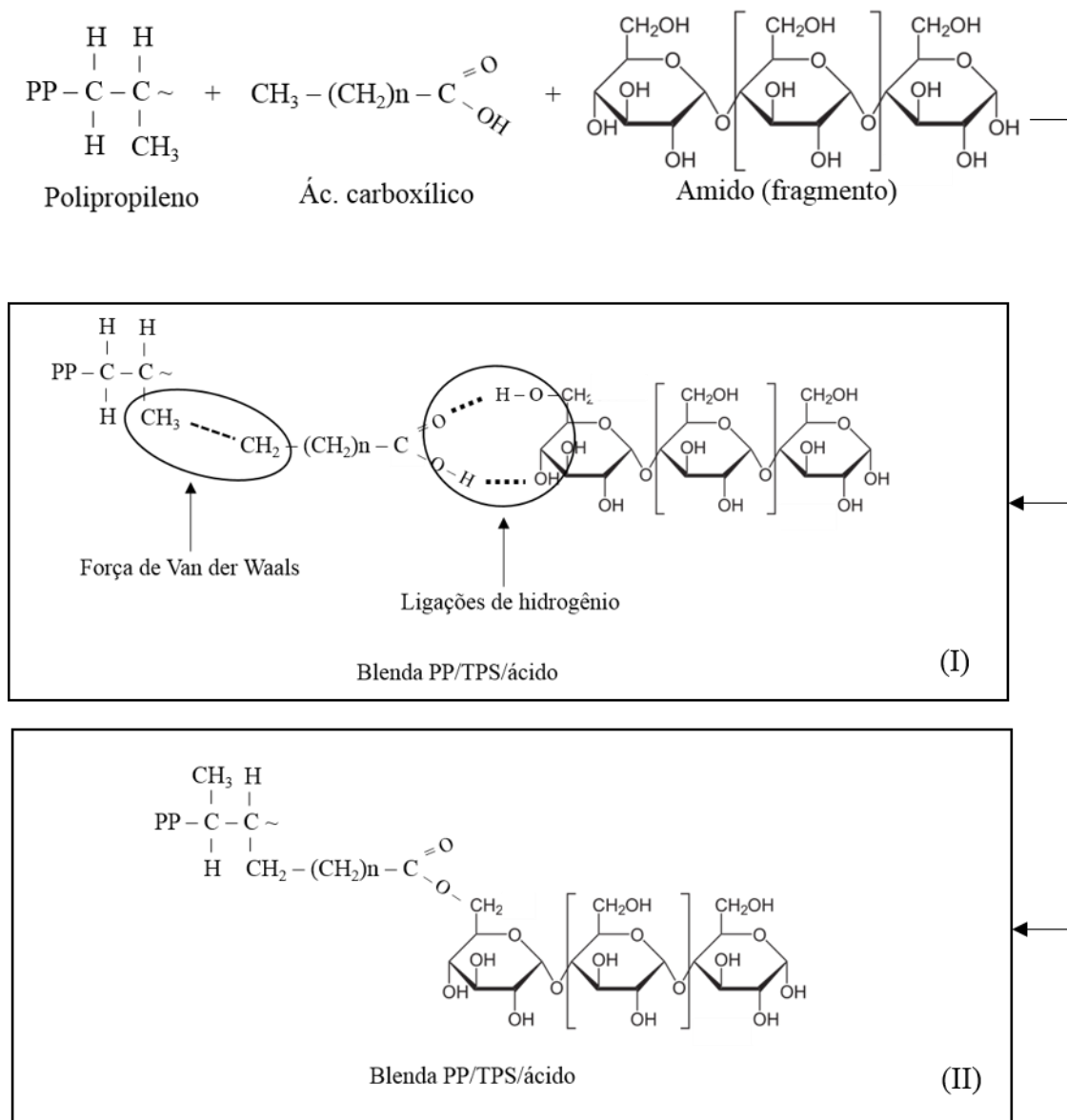


**Figura 23 - Resultados de resistência ao impacto das blendas PP/TPS sem e com os diversos agentes compatibilizantes testados**

Neste ensaio, o valor mais elevado entre as blendas, com 95 % de confiança, foi o obtido pela amostra PP/TPS/C14 (370 J/m). Realmente, pelo fato desta amostra ter apresentado o menor módulo, a maior alongação e a maior tenacidade (como visto na Tabela 5) era esperado que houvessem melhorias na resistência ao impacto. No entanto, os valores obtidos para as amostras PP/TPS/C16, PP/TPS/C18 e PP/TPS/PPgMA (320, 325 e 333 J/m) foram estatisticamente superiores aos obtidos pela blenda PP/TPS (240 J/m). Provavelmente este comportamento foi resultado da formação de novos grupos funcionais entre os grupos multifuncionais do ácido e com as hidroxilas do amido. Estas novas ligações representam novos pontos reativos, promovendo uma maior interação entre as fases e uma maior mobilidade das cadeias, gerando amostras mais resistentes.

Estudos referentes à ação do ácido cítrico sobre a compatibilidade de amido e de matriz polimérica foi estudada por diversos pesquisadores (Yun, Na e Yoon, 2006; Shi *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2008; Olivato, Grossmann, Yamashita, *et al.*, 2012). Entretanto, diferentemente destes estudos, neste trabalho o ácido carboxílico foi incorporado à formulação com o objetivo de interagir com o polímero e com o amido, formando uma ponte, reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a compatibilidade.

Em resumo, o uso dos ácidos carboxílicos em blendas de PP/TPS, em especial o ácido mirístico (C14), apresentou uma compatibilização de maior eficácia sendo responsável por um aumento de quase 55 % em relação à resistência ao impacto e de quase 260 % para a deformação na ruptura, comparado a blenda não compatibilizada. Este resultado é muito interessante, pois mostra que o efeito deste compatibilizante natural é análogo ao comercial. Na Figura 24 encontram-se duas propostas de mecanismo de atuação do ácido. Na primeira, a compatibilização do amido com o polipropileno deve-se a formação de ligações secundárias do tipo Van der Waals entre a cadeia carbônica do ácido e o polipropileno, e a formação de ligações de hidrogênio entre a fase polar do ácido e os grupos hidroxila do amido. No segundo, sugere-se a hipótese de reação química entre os componentes devido as condições severas de processamento (ambiente oxidante, altas temperaturas e cisalhamento) e a formação de radicais livres.



**Figura 24 - Propostas de mecanismos de compatibilização para a blenda PP/TPS**

### 5.1.2 Análise morfológica

A mistura do TPS com a matriz polimérica do PP leva a importantes mudanças na morfologia desta blenda. A morfologia da superfície de fratura das blendas, após a realização do ensaio de impacto, foi avaliada através de imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, as quais são apresentadas na Figura 25. Na imagem da superfície de fratura da blenda PP/TPS pode-se perceber uma baixa adesão entre as fases perceptível pela formação de lacunas entre o amido e a matriz, fato este que poderia explicar os valores baixos das propriedades mecânicas do PP/TPS (Tabela 5).

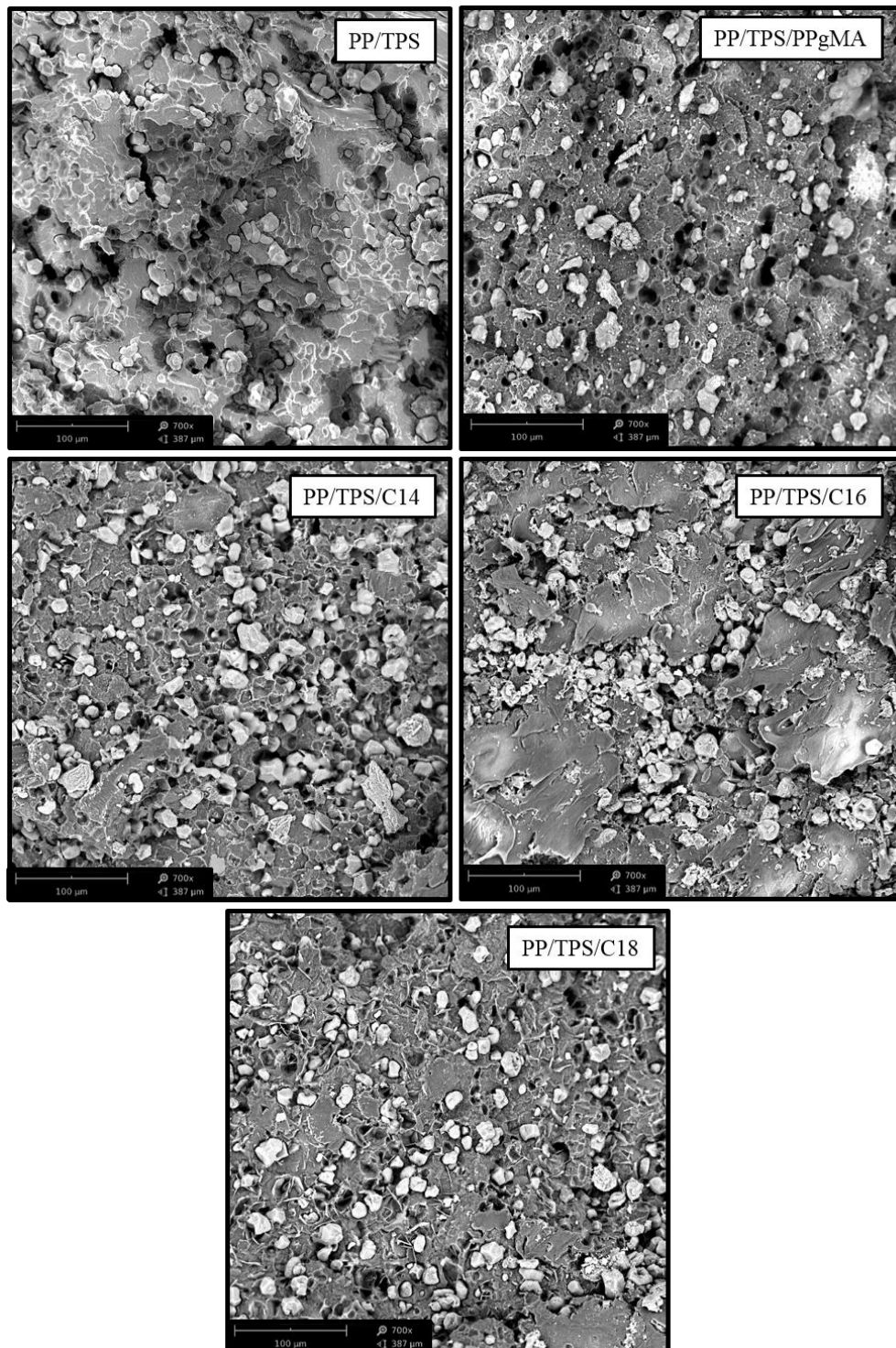


Figura 25 - Micrografias da superfície de fratura após o ensaio de impacto das blendas de PP/TPS, 10 kV e ampliação de 700 x.

Observa-se que todos os agentes compatibilizantes testados proporcionaram uma dispersão das partículas de amido na matriz. Para a blenda com PPgMA, é possível notar que algumas partículas de amido foram “arrancadas” da matriz de PP após a quebra devido ao impacto do martelo durante o ensaio de resistência ao impacto, deixando cavidades na superfície de fratura. Isso pode explicar a inesperada redução na resistência ao impacto da formulação com adição de PPgMA. Por outro lado, nas blendas feitas com C14 é possível notar um aumento na homogeneidade da fase dispersa (TPS), e apresentam diminuição das cavidades geradas pela extração desta fase, o que indica uma melhora na compatibilidade entre as fases. Já nas com C16 é possível observar uma descontinuidade na superfície, onde os grânulos do amido parecem aglomerados em certas áreas e mal distribuídos na matriz. As blendas com C18 também apresentaram boa dispersão do amido, porém as partículas aparecem de formar mais dispersa na matriz.

Outros autores (Yun, Na e Yoon, 2006; Ning *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2008; Chabrat *et al.*, 2012; Olivato, Grossmann, Bilck, *et al.*, 2012) utilizaram ácidos orgânicos como ácido cítrico, ácido maléico e ácido tartárico, com o objetivo de aumentar o fenômeno plastificante, através da acidificação do amido, para assim levá-lo à sua fragmentação e dissociação. Diferente destes autores, neste trabalho, os ácidos carboxílicos foram adicionados para atuar como um agente compatibilizante, melhorando a adesão interfacial entre as duas fases. A melhora na adesão interfacial foi atribuída à forte interação química entre a fase polar do ácido e os grupos hidroxila do amido, enquanto a longa cadeia carbônica interage com o polipropileno. Isto permitiria que esses ácidos carboxílicos se colocassem na interface do PP/TPS durante a mistura por fusão.

### **5.1.3 Propriedades físicas**

As médias dos valores obtidos para densidade das amostras moldadas por injeção são mostradas na Figura 26. A densidade das blendas foi significativamente mais elevada do que o PP puro. Entre as blendas, não houve diferença significativa entre as formulações. Este efeito pode ser atribuído à característica do amido termoplástico, uma vez que este apresenta uma densidade mais elevada (Roy *et al.*, 2011). Tal como observado na Figura 26b, as amostras com e sem agente compatibilizante não apresentaram diferenças significativas em



relação ao teor de vazios. Os vazios são esperados uma vez que a fraca adesão interfacial entre as fases pode ter produzido lacunas. Neste caso, os agentes de compatibilização naturais tiveram o mesmo comportamento do PPgMA apresentando em média 3 % de teor de vazios.

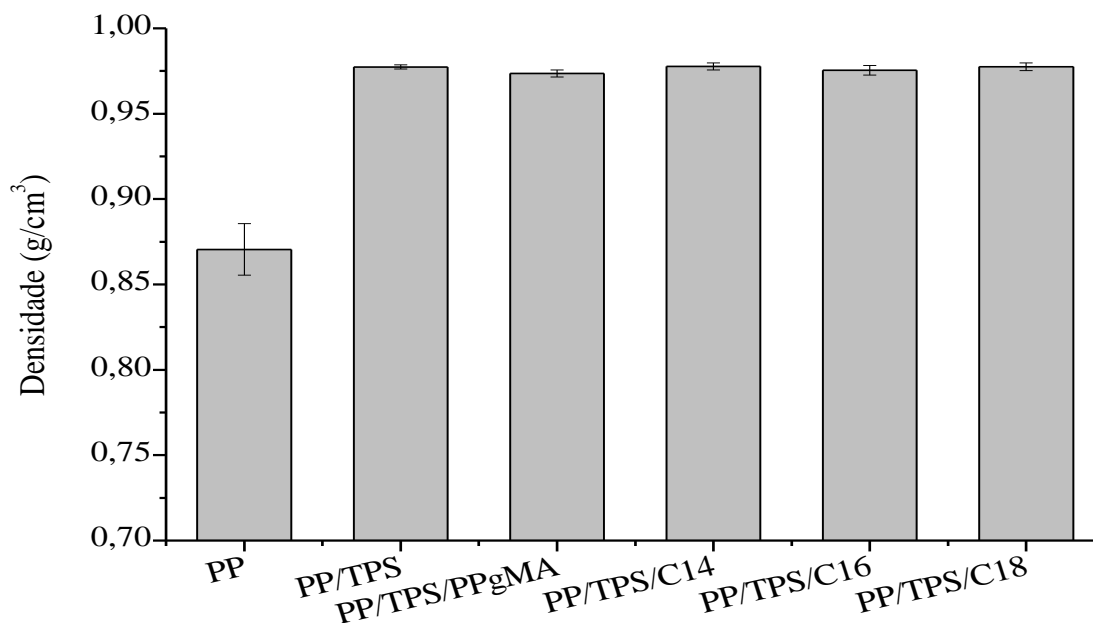
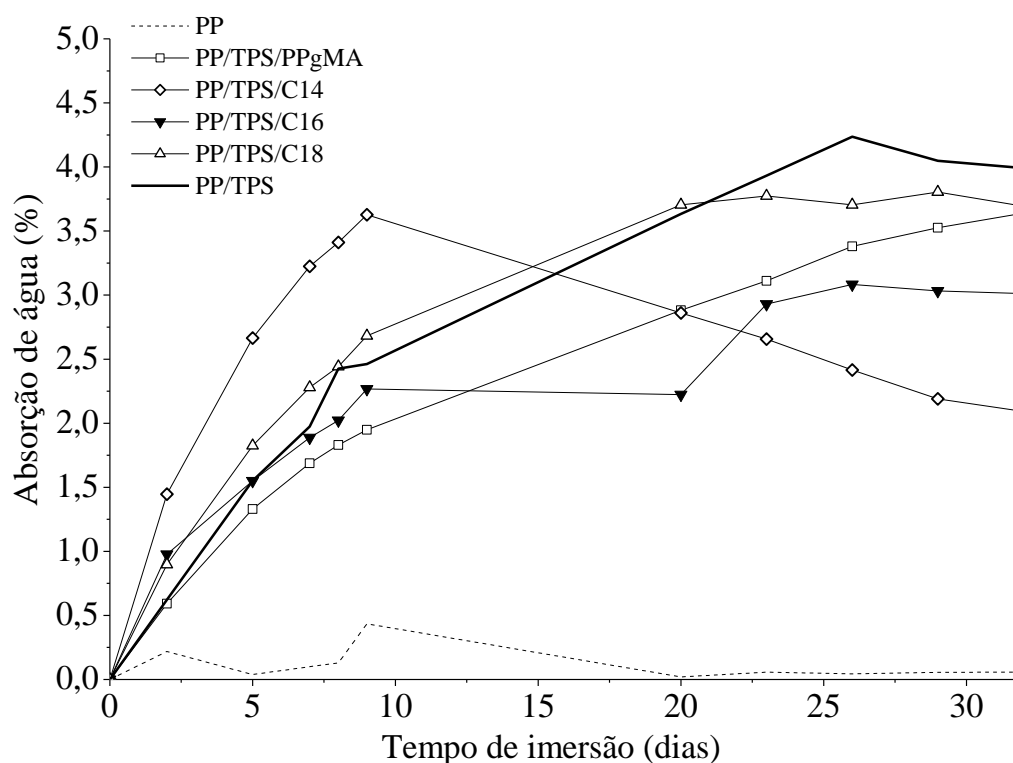


Figura 26- Densidade do PP e das blendas de PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes

#### Absorção de água

A sensibilidade a absorção de água é um critério importante em aplicações práticas se tratando de embalagens para alimentos que possuem alta atividade de água (água livre). Com base nos resultados, um gráfico do aumento da massa em função do tempo de imersão, em dias, foi plotado e é mostrado na Figura 27. A amostra de PP puro, como esperado, apresentou o menor teor de absorção de água, aproximadamente 0,2 %. A adição de amido, de um modo geral, elevou a capacidade de absorção de água. Mesmo comportamento encontrado por (Roy *et al.*, 2011) que observaram que quando o amido foi misturado com o polipropileno houve um aumento na capacidade de absorção de água das blendas. Devido à natureza hidrofílica do amido, é coerente que as blendas com amido apresentem maior afinidade com a água, devido à presença de átomos de oxigênio e hidrogênio, havendo um aumento da formação de ligações de hidrogênio.



**Figura 27 - Absorção de água vs tempo de imersão das amostras de PP e suas blendas PP/TPS sem e com os diversos agentes compatibilizantes testados.**

Já entre as amostras compatibilizadas, a blenda PP/TPS/PPgMA apresentou valores de absorção similares aos da blenda não compatibilizada (PP/TPS), 3,9 % e 3,8 %, respectivamente. Já para as blendas com o ácido mirístico (1,8 %), palmítico (2,95 %) e esteárico (3,4 %), os valores de absorção de água se mostraram menores. A blenda com C14, novamente apresentou características que demonstram que esta blenda é a melhor compatibilizada, uma vez que, provavelmente, os grânulos do amido estão encapsulados e envolvidos na matriz polimérica, dificultando a formação de ligações de hidrogênio entre o amido e a água. Entretanto, cabe ressaltar que apesar de ser interpretado como um aspecto negativo, a capacidade em absorver água é um fator chave para promover e facilitar a biodegradação.

Prachayawarakorn, Sangnitdej e Boonpasith (2010) estudaram o efeito da incorporação de anidrido maleico graftizado com polietileno em blendas de amido de arroz e polietileno (30/70 m/m), onde verificou que para as blendas compatibilizadas a absorção de água tende a aumentar devido à natureza hidrofílica do compatibilizante. Um comportamento semelhante foi observado no estudo dos autores Al-Mulla *et al.* (2013), onde as blendas de

polipropileno reciclado e amido de milho, compatibilizadas com anidrido maleico apresentaram valores maiores de absorção de água do que as blendas sem compatibilizantes. Como se observa, tanto neste estudo como para os autores citados anteriormente, há uma maior suscetibilidade à absorção para as blendas com PPgMA do que para as com ácidos carboxílicos. Isso de certa forma já era esperado e possivelmente ocorre devido a suas diferentes estruturas, visto que a presença de grupos reativos polares no compatibilizante comercial é maior do que nos ácidos.

### *Análise colorimétrica e óptica*

Para analisar o efeito da incorporação dos ácidos nas características colorimétricas de blendas PP/TPS, um dos mais utilizados sistemas de coordenadas – CIELAB - foi usado. A Tabela 6 apresenta-se os valores médios para a coordenada referente à luminosidade (L), a coordenada referente às cores vermelho e verde (a) e a coordenada referente às cores amarelo e azul (b).

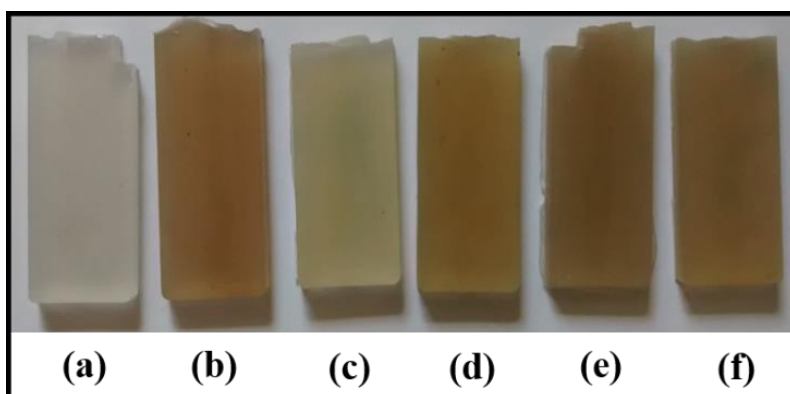
**Tabela 6 - Parâmetros de cor pelo sistema CIELAB para o PP e blendas PP/TPS sem e com agente compatibilizante.**

Amostras	L	a	b	Brilho
PP	69,74	-0,43	8,10	46,0
PP/TPS	49,32	3,96	19,46	27,6
PP/TPS/AM	59,14	0,65	14,70	19,7
PP/TPS/C14	48,48	2,49	21,51	13,7
PP/TPS/C16	48,29	2,72	18,41	22,1
PP/TPS/C18	50,33	2,95	21,02	21,9

Percebe-se que, de maneira geral com a incorporação do amido termoplástico, houve alteração significativa em todos os parâmetros. Em comparação ao polipropileno virgem, a blenda PP/TPS apresentou: (i) diminuição do valor de L, indicando escurecimento; (ii) aumento do valor de a e b indicando que esta blenda passou a apresentar coloração alaranjada (entre o amarelo e o vermelho) e (iii) redução de 60 % em relação ao brilho (Figura 28). Esta mudança de coloração provavelmente está relacionada com a degradação não enzimática dos açúcares redutores que compõem o amido, pois quando estes são aquecidos a elevadas

temperaturas uma série de reações se processam, dando origem a pigmentos escuros, de cor marrom, associados à caramelização (Bemiller e Whistler, 2009). Outra hipótese para a mudança da cor é devido a degradação termo-mecânica (altas temperaturas e cisalhamento) após o processamento (extrusão e injeção). Esta degradação por sua vez está relacionada com a estrutura química, com as interações intermoleculares, com a temperatura, entre outros (De Paoli, 2009).

Entre as blendas compatibilizadas (Figura 28), nota-se que as blendas com ácidos escureceram tanto quanto a não compatibilizada. Pode-se observar também que apenas o valor de a apresentou variação, havendo uma redução do avermelhamento para as blendas com ácidos. Já quando utilizou-se o agente comercial este deu origem a blendas mais claras e menos alaranjadas. (Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005) chegaram à conclusão que blendas de amido de milho e polietileno com PPgMA apresentaram maior estabilidade térmica que as blendas não compatibilizadas. Logo, aparentemente, por ser um copolímero, o PPgMA apresenta uma maior estabilidade térmica e maior resistência à degradação durante o processamento proporcionando uma menor variação de cor.

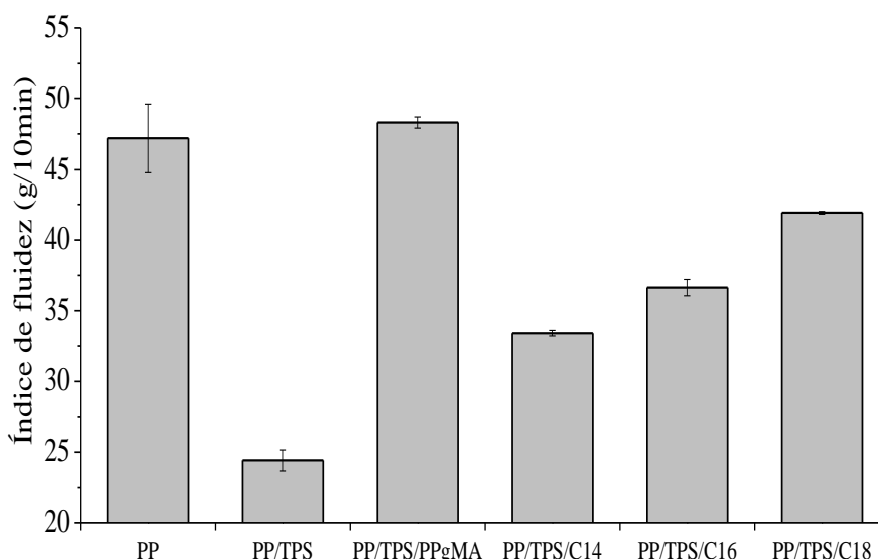


**Figura 28 – Imagens dos corpos de prova de todas as formulações (a) PP, (b) PP/TPS, (c) PP/TPS/PPgMA, (d) PP/TPS/C14, (e) PP/TPS/C16 e (f) PP/TPS/C18.**

### *Índice de fluidez*

A Figura 29 mostra os valores de índice de fluidez (IF) do PP e das suas blendas, após a extrusão e injeção. Observa-se que a blenda PP/TPS apresentou o menor IF, ou seja, maior

viscosidade quando comparado com as demais formulações. Enquanto que no trabalho de (Pedroso e Rosa, 2005) o IF para o amido termoplástico puro, usando os mesmos parâmetros de ensaio do PP, não foi possível ser determinado devido a sua alta viscosidade. Além disso, estes autores também observaram que ao utilizarem 30 % de TPS com polietileno havia redução do IF. O mesmo fenômeno foi observado para (Roy *et al.*, 2011), onde o IF das blendas polipropileno e amido diminuiu de 19,83 para 13,23 g/10min quando o conteúdo de amido aumentou de 0 a 20 %. A diminuição do IF pode ser explicada por uma maior interação entre os grânulos, e não entre o grânulo e a matriz. Este fato está associado com o impedimento ao escoamento que o amido não compatibilizado exerce na matriz polimérica.



**Figura 29 - Índice de fluidez das amostras injetadas do PP e suas blendas de PP/TPS sem e com os diversos agentes compatibilizantes testados.**

Já a presença dos agentes compatibilizantes naturais, diminui a viscosidade quando comparado à blenda PP/TPS, resultando no aumento do IF. Esta diferença pode ser atribuída a uma maior interação interfacial entre o PP e o amido. Neste caso, o agente comercial apresentou o melhor desempenho, apresentando valores estatisticamente iguais ao do PP virgem. Isso representa uma melhora nas propriedades reológicas, uma vez que a diminuição da viscosidade proporciona mais facilidade no processamento por extrusão, agindo positivamente também no processamento por injeção. Dentre os ácidos, o IF obtido para a blenda com C18 apresentou o maior valor, o que significa que essa blenda seria mais

facilmente processada, pois apresenta uma menor viscosidade. Já a blenda PP/TPS/C14 exibiu uma viscosidade maior (menor IF), o que leva a crer que este ácido participou como um melhor agente compatibilizante, melhorando a adesão, mas dificultando o escoamento. Este resultado indica que o tamanho da cadeia carbônica do ácido contribuiu (mesmo não sendo o único fator) para a diminuição da viscosidade. Este comportamento pode ser causado pelo espaço entre as ligações secundárias formadas entre o amido, o PP e o ácido, uma vez que para o C14 houve uma maior dificuldade em escoar, pois as cadeias poliméricas estão mais próximas dificultando o escoamento.

#### 5.1.4 Propriedades térmicas

Os efeitos dos diferentes agentes de compatibilização nas curvas de DSC do PP e de suas blendas foram investigados. As curvas comparativas de DSC são mostrados na Figura 30 e os resultados estão resumidos na Tabela 7. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não foi determinada, pois esta transição é difícil de discernir apenas observando as curvas DSC, uma vez que esta ocorre em temperaturas negativas. Além disso, a temperatura de transição vítrea é difícil de detectar quando há aumento de cristalinidade.

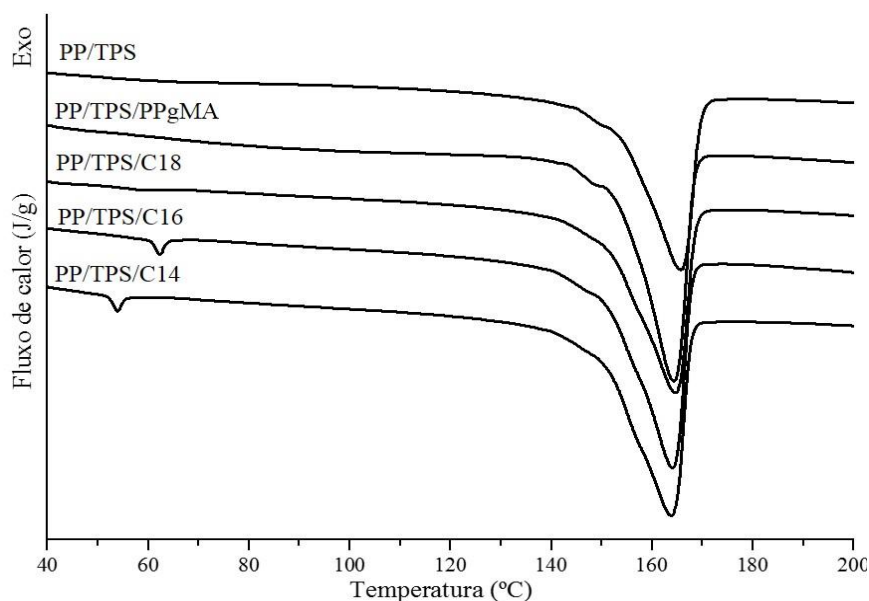


Figura 30 – Curvas endotérmicas de DSC das blendas PP/TPS sem e com agente compatibilizante

**Tabela 7 -Propriedades térmicas do PP e blendas de PP/TPS sem e com agente compatibilizante**

Formulações	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Xc (%)
PP	165,0	91,55	43,80
PP/TPS	164,3	58,31	39,85
PP/TPS/PPgMA	163,5	66,87	45,70
PP/TPS/C14	163,3	71,73	49,02
PP/TPS/C16	163,4	69,79	47,70
PP/TPS/C18	163,4	67,40	46,06

(Tf: Temperatura de fusão,  $\Delta H_f$ : Calor de fusão e Xc: Cristalinidade)

Com base nos termogramas de DSC, apenas um pico endotérmico foi observado em todas as blendas e a temperatura de fusão não apresentou diferenças significativas, o que aparentemente indica uma certa miscibilidade. No entanto, é possível notar que pequenos picos endotérmicos apareceram para a formulação PP/TPS/C14 (perto de 53 °C) e PP/TPS/C16 (perto de 63 °C). Isto pode ser um indicativo que estes ácidos se encontram em excesso na formulação, uma vez que estas temperaturas são as suas temperaturas de fusão (ver item 0). Possivelmente, a porcentagem de 3 % de agente compatibilizante utilizada neste trabalho é superior à necessária e uma quantidade menor de C14 e C16 poderia ser utilizada.

Quando se observa a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e a cristalinidade da blenda PP/TPS, nota-se uma diminuição destes valores quando comparado ao PP puro. Isso indica que a ordem cristalina é quebrada em consequência da aglomeração (Roy *et al.*, 2011). Como foi relatado por (Liu, Wang e Sun, 2003), a tensão interfacial entre o amido e um polímero limita a migração e a difusão das cadeias moleculares para a superfície cristalina, diminuindo assim a cristalinidade.

O PP puro, o que tem a temperatura de fusão (Tf) a 165 °C (Figura 30, Tabela 7), mostra uma diminuição da Tf a 163 °C com a inserção de um compatibilizante. Nota-se também que cristalinidade aumenta. Esta observação indica que quando o amido e o ácido carboxílico foram utilizados, isso não impediu a migração do núcleo do PP, pelo contrário, os agentes compatibilizantes naturais atuaram como um agente de nucleação, proporcionando um aumento da cristalinidade. Além disso, o pico de entalpia foi estendido e a temperatura inicial diminuiu. Acredita-se que houve formação de uma grande quantidade de pequenos cristais. A amostra com C14 foi responsável pelo valor mais elevado de cristalinidade, o que

aponta um melhor desempenho entre formulações, uma vez que se assume que o C14 interagiu com o amido e com o PP, resultando em uma diminuição da tensão interfacial.

Na análise termogravimétrica, a perda de massa devido à volatilização por degradação dos produtos é monitorada em função da temperatura. As curvas termogravimétricas (TG) e as da derivada termogravimétrica (DTG) para o polímero PP e a blenda PP/TPS são mostradas na Figura 31. Para efeito de comparação uma perda de massa de 3 % foi considerada como início da degradação, assim observa-se que a adição de TPS prejudicou a estabilidade térmica, uma vez que este evento ocorre em temperaturas menores quando comparado ao PP, 206 °C e 378 °C, respectivamente. Este mesmo comportamento está coerente com o observado por (Roy *et al.*, 2011) que ao estudar blendas de PP e amido constatou que a termo-degradação aumentava com o aumento do conteúdo de amido. Estas observações quanto à mistura de amido termoplástico ao PP e seu efeito negativo na estabilidade térmica também foram relatadas por (Rosa *et al.*, 2010).

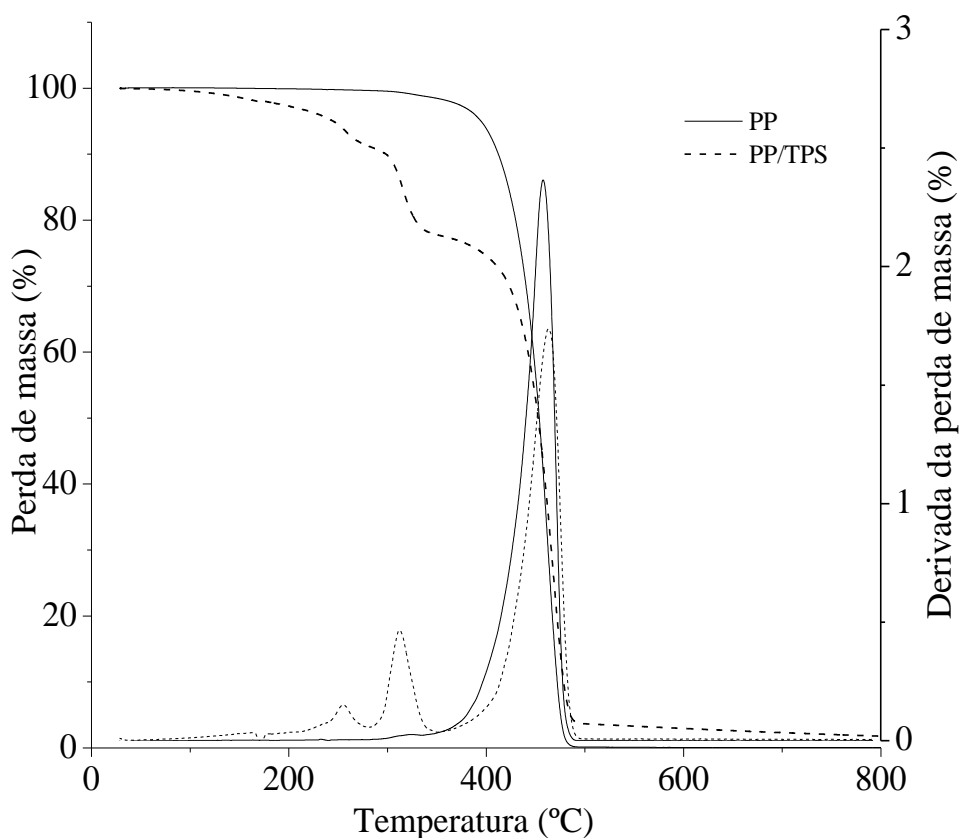


Figura 31 - Curvas de perda de massa do PP e da blenda PP/TPS



As Figura 32 e Figura 33 mostram as curvas de TGA e DTG para as blendas PP/TPS com e sem os agentes compatibilizantes testados. De uma maneira geral se observa que as blendas apresentaram três eventos de perda de massa. Os dois primeiros estágios ocorrem em 257 e 315 °C, as quais correspondem às temperaturas de decomposição do glicerol e do amido de milho, respectivamente. A adição do agente compatibilizante comercial levou a uma melhora na resistência à degradação, pois estas temperaturas mudaram para 263 e 320 °C, respectivamente. Isso pode ser atribuído ao fato deste ser um derivado do petróleo e possuir uma estrutura mais complexa, retardando assim sua degradação. Já entre os ácidos, na blenda PP/TPS/C18 houve um deslocamento para a esquerda da temperatura de início de degradação para o amido termoplástico. Essa estabilidade em elevadas temperaturas provavelmente tem relação com o tamanho da cadeia carbônica, uma vez que o ácido esteárico apresenta mais carbonos em sua cadeia. O terceiro estágio diz respeito à degradação do PP, que na blenda não compatibilizada foi em 467 °C. Com a utilização do PPgMA, esta temperatura foi para 441 °C, isto mostra que o PPgMA age retardando a degradação do TPS, mas não tem ação positiva sobre a matriz. Cabe mencionar que as amostras PP/TPS/C14 e C16 exibiram menores temperaturas do terceiro pico da DTG, isso quer dizer que a estabilidade final do PP foi afetada com a inserção destes ácidos, apresentando menor estabilidade que o PP/TPS.

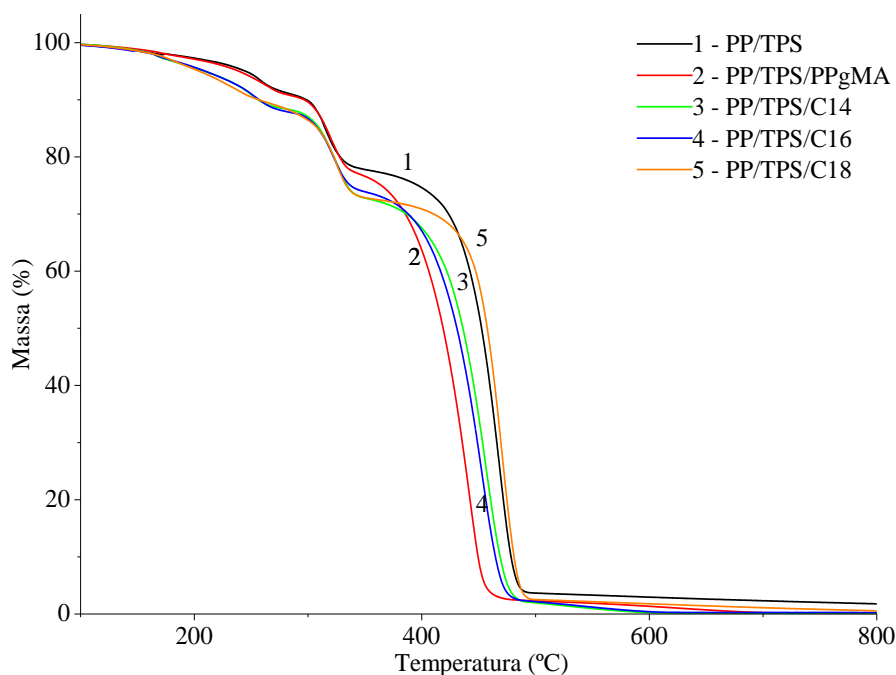


Figura 32 - Curvas de perda de massa das blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes

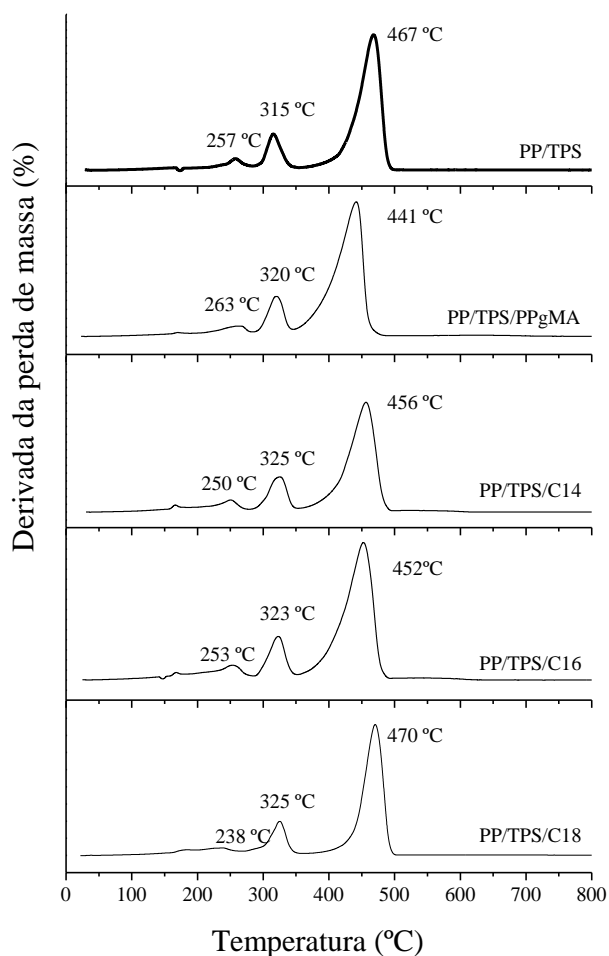


Figura 33 - Curvas de DTG comparativa das blendas PP/TPS com e sem os agentes testados

Na Tabela 8 encontram-se resumidos dados extraídos das curvas de TGA onde pode se ver que a incorporação do PPgMA não tem influência sobre a perda de massa no início da degradação das blendas PP/TPS, mas a incorporação dos ácidos levou a uma maior perda de massa, originando blendas menos resistentes à degradação térmica. Contudo, na temperatura de 450 °C enquanto a blenda PP/TPS/PPgMA possuía apenas 9 % de massa, a blenda PP/TPS/C18 possuía 57,8 %. Assim pode se dizer que o ácido esteárico foi responsável por aumentar a estabilidade térmica do polipropileno.

Tabela 8 – Porcentagem de massa residual em função da temperatura das blendas PP/TPS sem e com agente compatibilizante

Amostras	Porcentagem de massa residual a (°C)							Resíduo (%) a (°C)
	200	250	300	350	400	450	500	
PP/TPS	97,29	94,51	89,78	77,8	74,63	52,68	3,7	2,9
PP/TPS/PPgMA	97,16	93,96	89,52	76,64	63,7	9,12	2,3	1,3
PP/TPS/C14	95,59	90,88	86,95	72,82	67,57	34,31	1,9	0,2
PP/TPS/C16	95,7	91	86,62	73,92	67,05	28,27	2,2	0,4
PP/TPS/C18	95,35	90,48	86,34	72,87	70,87	57,83	2,5	1,8

## 5.2 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA

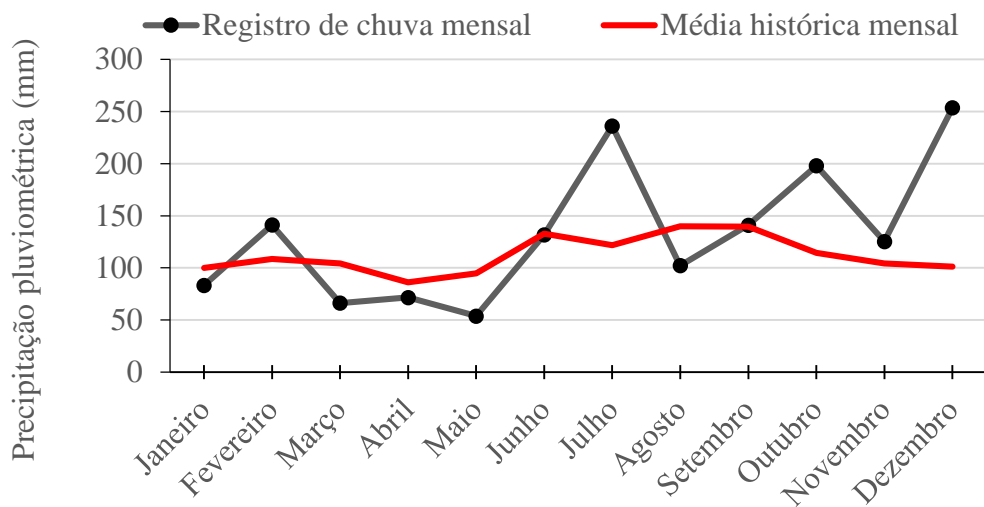
A degradação ambiental é resultado do efeito sinérgico entre a foto-oxidação, termo-oxidação e a atividade biológica. Já que a biodegradação dos polímeros sintéticos é lenta, a oxidação abiótica é a fase inicial deste processo. Existem diversas maneiras para aumentar a degradabilidade ambiental do polipropileno, como o uso de foto-iniciadores, ou como neste trabalho, pela mistura com um componente biodegradável, o amido. Após, em ambiente biótico, os produtos obtidos através da oxidação abiótica (moléculas oxidadas de baixo peso molecular) podem ser assimilados pelos microrganismos. Contudo, os fragmentos poliméricos e os produtos da degradação não devem afetar negativamente o ambiente e os microrganismos (Benítez *et al.*, 2013).

Assim, neste capítulo será abordado o efeito da degradação abiótica, causado pelo intemperismo natural na cidade de Porto Alegre - RS, nas propriedades gerais das blendas de PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes. As amostras na forma de corpos de prova para ensaios de impacto e tração, foram expostas ao intemperismo natural durante os meses de julho a dezembro de 2014. Durante este período foram analisadas mudanças nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e na morfologia da superfície das amostras após 90 e 180 dias. O período foi parcelado para que se pudesse estudar o efeito da exposição prolongada deste material. Amostras de PP virgem foram usados como controle.

Nas figuras a seguir encontram-se dados sobre a precipitação pluviométrica, temperaturas máximas e o índice de radiação ultravioleta (IUV) de todos os meses do ano de 2014 para a cidade de Porto Alegre, RS. Como a foto-oxidação não ocorre se o material não for exposto a luz solar, temperatura, umidade, é importante que se conheça as condições climáticas as quais estes materiais foram expostos, para que assim seja possível relacionar os

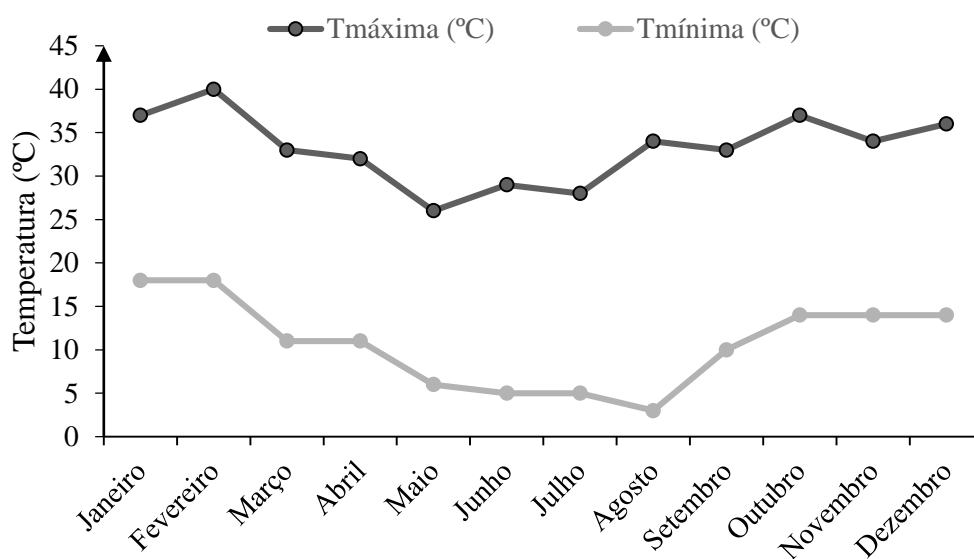
efeitos destes agentes de envelhecimento com as mudanças das propriedades. Isso significa também que ele pode se degradar em um ambiente, mas não ser afetado em outro.

Na Figura 34 encontra-se o perfil pluviométrico com a soma das precipitações diárias em cada mês, onde a linha vermelha indica a média histórica. Nota-se que ocorreram períodos de maior chuva no início e no final da exposição, mas no trimestre outubro-novembro-dezembro o volume de chuvas foi superior ao valor histórico e em todos 6 meses estudados o volume total passou de 100 mm, ou seja, as amostras passaram por grandes índices de chuva.



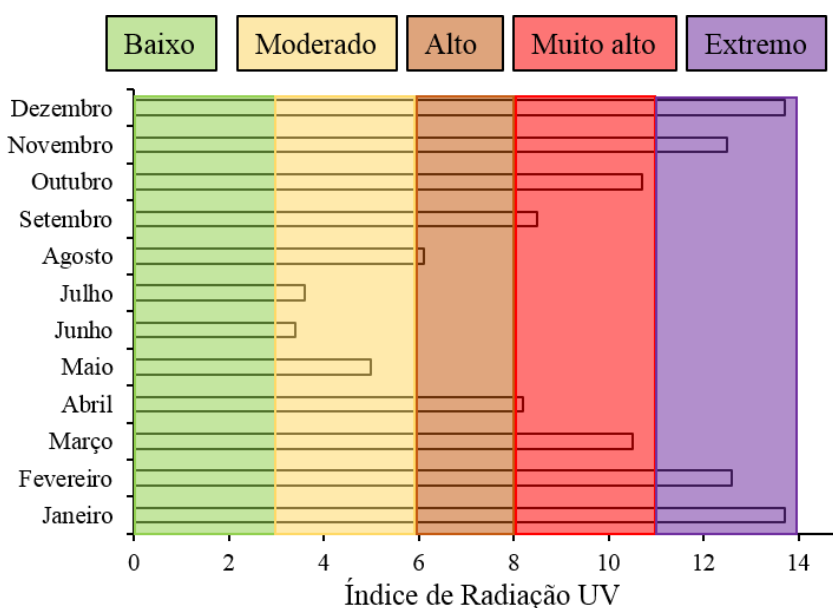
**Figura 34 - Perfil pluviométrico durante o ano de 2014 para a cidade de Porto Alegre, RS**

Já na Figura 35 observa-se a elevação das temperaturas entre os meses julho a dezembro. Por mais que Porto Alegre esteja localizada ao sul do Brasil, as temperaturas máximas foram sempre maiores que 25 °C. Entretanto, o clima desta cidade é conhecido por exibir grandes variações de temperatura em um único dia, o que poderia favorecer a degradação devido às deformações geradas pelo movimento de expansão e contração das amostras.



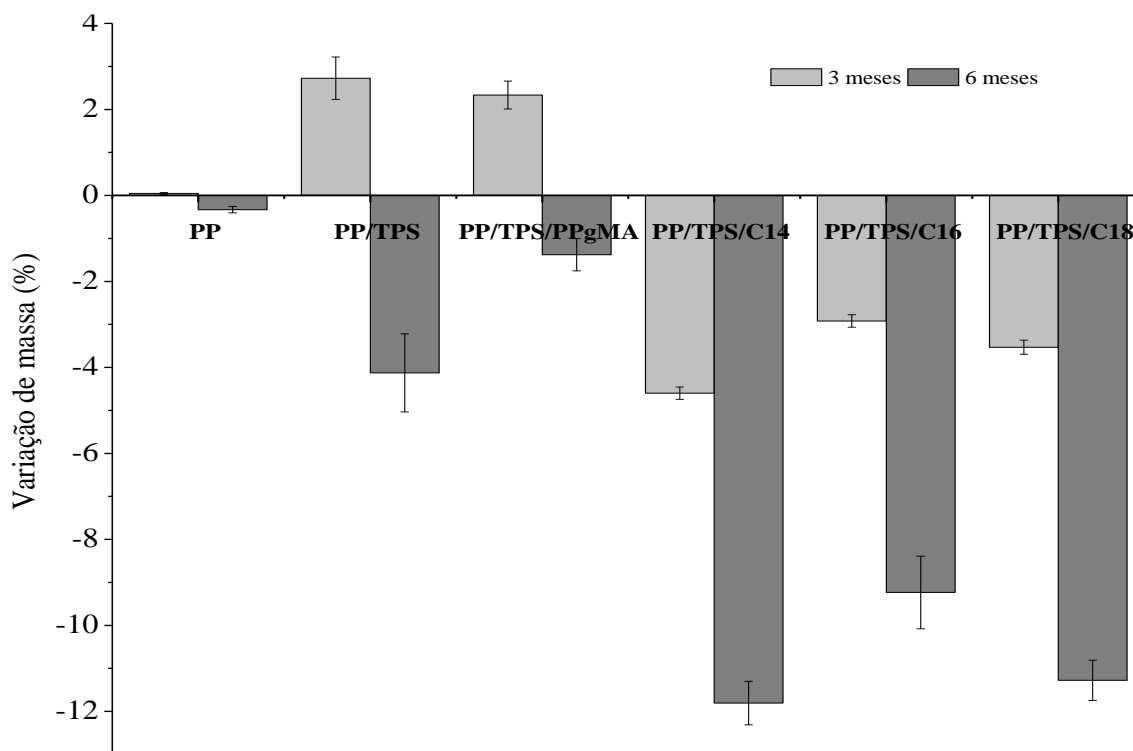
**Figura 35 - Perfil de temperaturas máximas para o ano de 2014 na cidade de Porto Alegre, RS**

Na Figura 36 encontram-se os valores máximos do índice de ultravioleta obtidos durante todos os meses de 2014 e os níveis de intensidade da radiação segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS). De julho a dezembro de 2014, o índice UV variou de moderado a extremo, sendo os dois últimos meses (novembro e dezembro) os que apresentaram índices considerados extremos.



**Figura 36 - Perfil do índice de radiação ultravioleta (IUV) durante o ano de 2014, na cidade de Porto Alegre, RS**

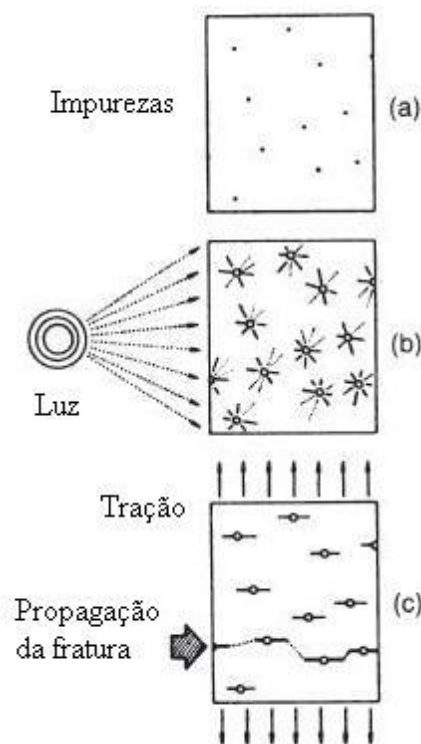
Os corpos de provas antes e após exposição ao intemperismo natural foram pesados e a variação de massa encontra-se na Figura 37. Já é possível observar uma perda de massa nas blendas compatibilizadas com ácidos logo nos 3 primeiros meses, sendo a blenda PP/TPS/C14 a que apresentou a maior redução (4,6 %), seguida da PP/TPS/C18 com 3,5 % e PP/TPS/C16 com 2,9 %. Estranhamente as blendas: não compatibilizada e a compatibilizada com PPgMA, apresentaram um ganho de peso de 2,3 e 2,7 %, respectivamente. Provavelmente este comportamento esteja relacionado com: (i) maior propensão destas blendas em absorver água, como visto no item 5.1.3; (ii) grande volume de chuvas durante os meses de julho, agosto e setembro de 2014, como se pode ver na Figura 34; e (iii) a presença de vazios.



**Figura 37 – Variação de massa do PP e suas blendas após 3 e 6 meses de exposição ao intemperismo natural**

Diferentemente, do primeiro período, após 6 meses, as blendas PP/TPS e PP/TPS/PPgMA apresentaram redução de massa de 4,1 e 1,4 %, respectivamente. E, de novo, as blendas PP/TPS/C14 e C18 apresentaram as maiores reduções com 11,8 e 11,3 %, após 6 meses.

Acredita-se que a perda de massa devida apenas à exposição à luz solar e à chuva ocorra primeiramente pela extração do amido da superfície do material, após a sua dissolução em água, e que este fenômeno seja facilitado pela incorporação dos ácidos carboxílicos que também podem ser dissolvidos em água. Outro fator que pode ter facilitado a perda de massa é o aumento da área de contato devido a fissuras provocadas pelo fenômeno *stress-cracking*, apresentado na Figura 38, que ocorre devido a tensões provenientes do processamento e impurezas que em conjunto com algum fluido, que neste caso é a água da chuva. Além disso, supostamente, a melhora na compatibilização faz com que o amido esteja mais bem distribuído, aumentando a superfície de contato com a água.



**Figura 38 - Diagrama esquemático do efeito da radiação UV e do stress mecânico na formação de microfaturas. A seta indica a direção da fratura.**

*Fonte: Adaptado de Rabek (1994)*

Segundo (Rajakumar *et al.*, 2009) o efeito ambiental nos materiais poliméricos é influenciado pelos agentes atmosféricos e depende de (a) a absorção de comprimentos de onda específicos e da quantidade de radiação solar absorvida pelo material, (b) a força das suas ligações químicas em relação à energia do fóton de energia da radiação solar absorvida, e (c), os processos promovidos pelo calor, umidade e outros fatores climáticos seguido de

quebra de ligações. Assim, nas próximas seções, será abordado com mais detalhe o efeito da degradação abiótica pela comparação de diversas propriedades dos materiais antes e depois de expostos ao ambiente.

### 5.2.1 Avaliação da degradação das blendas por meio das propriedades mecânicas

Nesta seção, o módulo de elasticidade, a tensão na ruptura, a deformação na ruptura, a tenacidade e a resistência ao impacto foram examinados. Na Tabela 8 encontram-se os valores médios, e seus desvios, obtidos através do ensaio de resistência à tração para o PP e suas blendas durante todo o período de exposição às intempéries. As amostras foram identificadas como: Sem envelhecimento (0M), cujos resultados já foram apresentados e discutidos em itens anteriores; Amostras envelhecidas naturalmente por 3 meses (3M) e por 6 meses (6M).

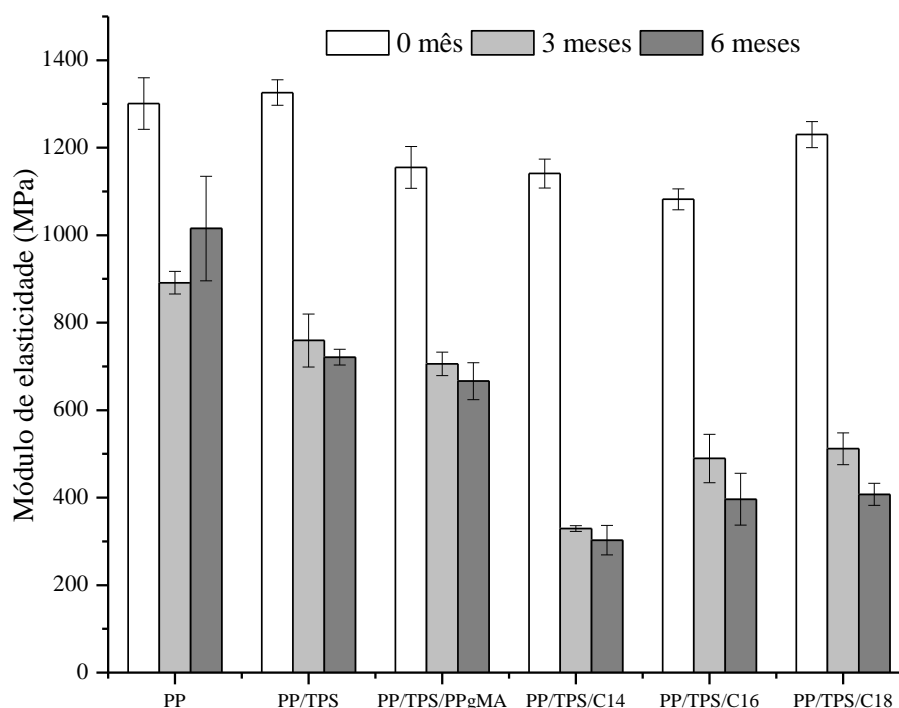
**Tabela 9 - Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração (Módulo de Young,  $E$ ; Tensão no escoamento,  $\sigma_y$ ; Tensão na ruptura,  $\sigma_b$ ; Deformação na ruptura,  $\epsilon_b$  e Tenacidade,  $T$ ) para todas as amostras testadas antes e após 3 e 6 meses (M) de exposição ao intemperismo natural**

Formulações	M	$E$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$T$ (J)
PP	0	1301 ± 59	31,46 ± 0,9	30,4 ± 2	536 ± 51	32,7 ± 4
	3	891 ± 26	27,76 ± 0,7	22,7 ± 2	403 ± 94	21 ± 6
	6	1015 ± 119	21,32 ± 1,5	20,7 ± 2	5,04 ± 0,5	0,19 ± 0,02
PP/TPS	0	1326 ± 29	21,54 ± 0,5	15,5 ± 1	73,4 ± 27	3,60 ± 1
	3	759 ± 60	19,45 ± 0,4	17,0 ± 0,4	17,6 ± 4	0,8 ± 0,15
	6	721 ± 18	15,04 ± 1,6	14,8 ± 0,7	6,1 ± 0,7	0,18 ± 0,03
PP/TPS/PPgMA	0	1155 ± 48	25,60 ± 0,6	18,9 ± 0,8	216,1 ± 35	10,6 ± 1,4
	3	706 ± 27	21,28 ± 1,0	14,9 ± 0,3	16 ± 5	0,63 ± 0,3
	6	666 ± 42	12,60 ± 0,7	10,3 ± 0,8	8,1 ± 0,4	0,20 ± 0,03
PP/TPS/C14	0	1141 ± 33	19,51 ± 0,2	18,1 ± 0,8	263,2 ± 32	11,10 ± 1,8
	3	329 ± 7	6,98 ± 0,2	5,9 ± 0,1	6,5 ± 0,8	0,09 ± 0,01
	6	302,8 ± 36	4,11 ± 0,2	3,6 ± 0,2	5,1 ± 0,5	0,04 ± 0,01
PP/TPS/C16	0	1082 ± 24	19,91 ± 0,5	16,9 ± 1,3	237,9 ± 20	10,40 ± 1
	3	490 ± 55	7,06 ± 0,7	5,5 ± 0,5	5,33 ± 1	0,07 ± 0,01
	6	396 ± 59	4,22 ± 0,4	3,6 ± 0,2	3,4 ± 0,6	0,03 ± 0,01
PP/TPS/C18	0	1230 ± 30	23,24 ± 0,3	19,50 ± 0,5	205,5 ± 20	9,10 ± 0,9
	3	512 ± 36	8,02 ± 0,3	6,34 ± 0,3	6,1 ± 1	0,11 ± 0,02
	6	407 ± 25	4,03 ± 0,6	3,4 ± 0,6	3 ± 0,8	0,02 ± 0,02



### Módulo de elasticidade

Em relação especificamente ao módulo de elasticidade, através da Figura 39 percebe-se que no geral o valor para o módulo reduziu, ou seja, todas as formulações perderam rigidez após a exposição ao ambiente natural. Após 3 meses de exposição, a blenda PP/TPS apresentou redução de 45 % para o módulo de elasticidade, enquanto para o PP esta redução foi de 27 %. Ao comparar os resultados das blendas compatibilizadas com agente comercial e as com agentes naturais, fica claro que a blenda PP/TPS/C14 foi a formulação que apresentou a maior queda do módulo de elasticidade, com redução de mais que 70 % já nos primeiros 3 meses, em relação à média sem exposição. Enquanto para a blenda PP/TPS/PPgMA esta redução foi de apenas 40 %, bem próxima ao valor para PP/TPS, ou seja, a compatibilização com PPgMA não teve efeito sobre a redução do módulo após a exposição.



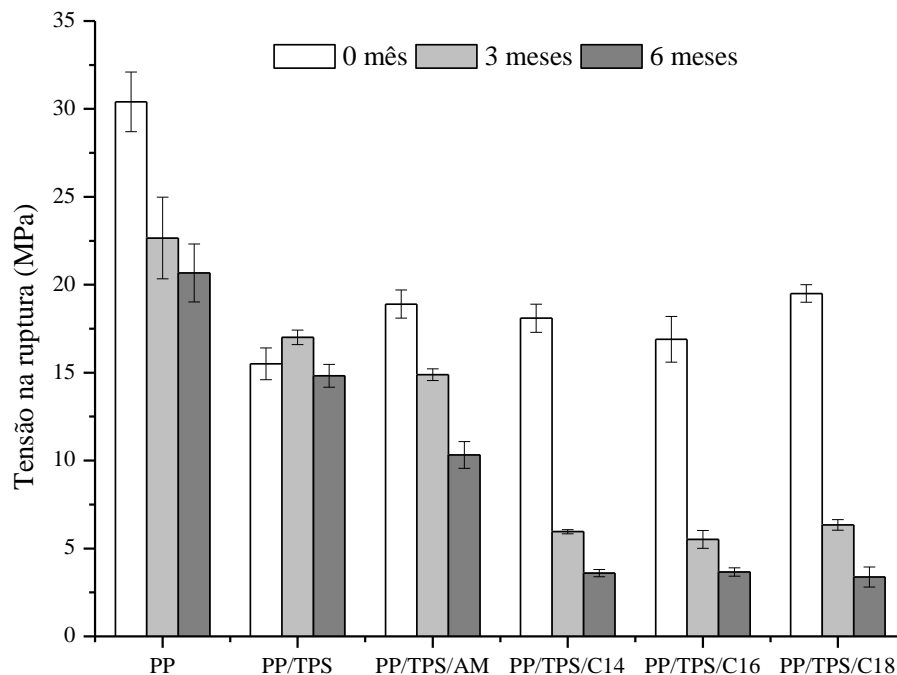
**Figura 39 – Módulo de elasticidade do PP e das blendas PP/TPS com e sem AC em função do tempo de exposição ao intemperismo natural**

O módulo de elasticidade dos polímeros semi-cristalinos pode ser afetado de duas maneiras pela degradação: (a) a redução no tamanho das cadeias facilita a mobilidade e por isso diminui o módulo; (b) o aumento da cristalinidade aumenta o módulo. Infelizmente, na

literatura há poucos e conflitantes resultados sobre os efeitos da degradação no módulo de elasticidade do polipropileno (Navarro, D'almeida e Rabello, 2007). Neste trabalho, não houve diferença significativa entre os resultados de 3 e 6 meses, o que indica que: (i) um período maior de tempo seria necessário para que houvesse diferença ou (ii) existiria um limite de influência das intempéries no módulo de elasticidade destes materiais.

### *Tensão na ruptura*

Já para a tensão na ruptura do PP (Figura 40), uma redução de 26 % e de 32 %, após 3 e 6 meses, respectivamente, indica que a exposição ao intemperismo natural também afeta as propriedades do polímero puro. Por outro lado, dentre as amostras que foram expostas durante os meses de julho, agosto e setembro de 2014, houve um leve aumento na tensão na ruptura do PP/TPS, seguido de um decréscimo, apresentando valores estatisticamente iguais às das amostras não expostas. Isso indica que apenas a adição de amido combinado com a ação dos agentes de envelhecimento não afetou a tração na ruptura. Uma possível explicação para isso é que durante estes 3 meses, o impacto contínuo da água no material, durante os períodos de chuva, pode ter dado o início ao fenômeno de *stress cracking*, permitindo que a água entrasse em contato com o amido, atuando como um plastificante, e assim poderia explicar este acréscimo da tensão na ruptura. Este comportamento também foi observado por (Abd El-Rehim *et al.*, 2004) que não notou diferenças significativas na resistência à tração de blendas de polietileno linear de baixa densidade contendo diferentes proporções de amido com o aumento da exposição à luz solar, no Egito.



**Figura 40 – Tensão na ruptura para o PP e suas blendas com e sem agentes compatibilizantes, antes e depois de expostas ao intemperismo natural**

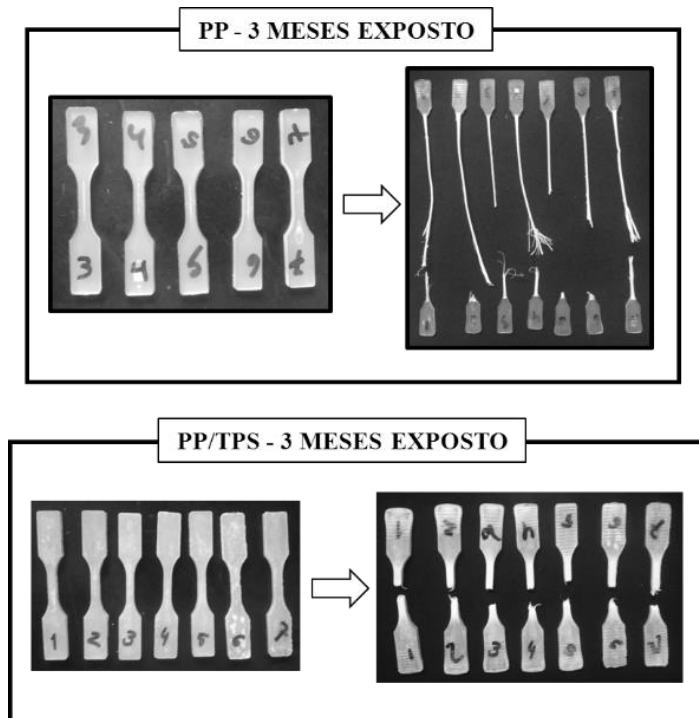
Nota-se que entre as blendas compatibilizadas este parâmetro apresentou decréscimos significativos ao longo do tempo de exposição. A tensão na ruptura da blenda PP/TPS/PPgMA reduziu de 18,9 MPa para 14,9 MPa e para 10,3 MPa, após 3 e 6 meses, respectivamente. Este resultado mostra uma relação quase direta entre o tempo de exposição e a diminuição da tensão na ruptura, uma vez que as amostras expostas 3 meses apresentaram cerca de 20 % de redução e as expostas 6 meses, 45 %. Já a blenda PP/TPS/C14 reduziu de 18,1 MPa para 5,9 MPa e para 3,6 MPa, respectivamente. O que mostra que essa blenda apresenta uma sensibilidade maior à exposição, com redução de quase 70 % apenas com 3 meses de intemperismo. Contudo, quando exposta ao dobro do tempo (6 meses) esse decréscimo não exibiu grandes alterações (cerca de 80 % de redução). Este comportamento também foi observado para as blendas com ácido palmítico e esteárico. Assim, acredita-se que a adição do PPgMA melhore a compatibilidade do PP com o amido, e que isso favoreça a degradação abiótica. Já a incorporação dos ácidos ao PP/TPS além de melhorar a compatibilidade, torna estes materiais ainda mais susceptíveis à degradação abiótica.

### *Tenacidade*

Para a tenacidade, o mesmo comportamento é observado, pois mais uma vez nos primeiros 3 meses, uma redução de quase 80 % foi encontrada para a blenda PP/TPS. Enquanto que para a blenda compatibilizada com agente comercial esta redução foi de mais de 90 %, e de quase 99 % para as compatibilizadas com ácidos carboxílicos. Este resultado é surpreendente, pois de fato se quer que a degradação deste material seja rápida, reduzindo o tempo de decomposição e o volume de resíduos.

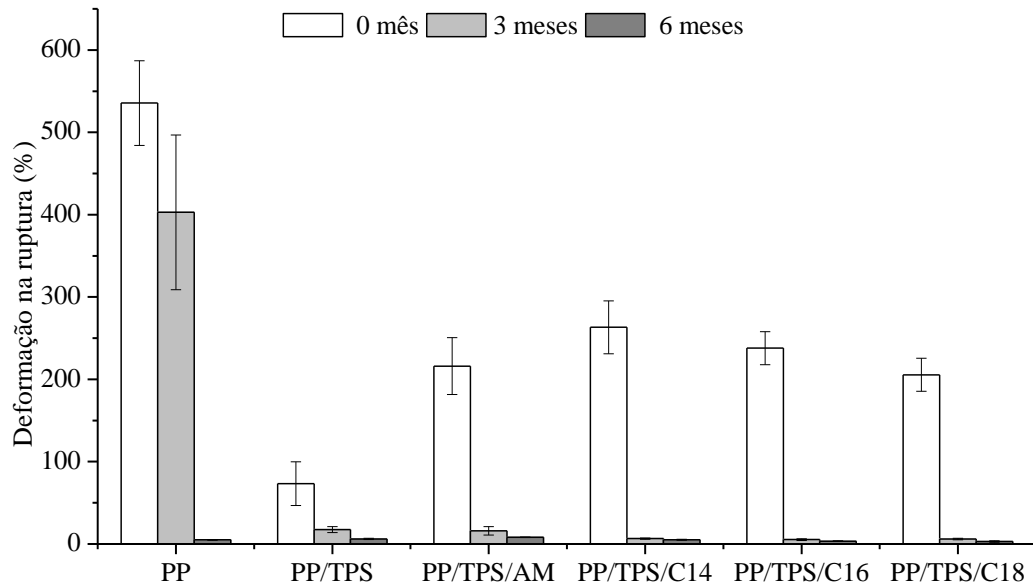
### *Deformação na ruptura*

Ao analisar os resultados obtidos para deformação na ruptura, resultados surpreendentes são encontrados. Após 3 meses de exposição, uma redução de 25 % na capacidade de deformação até a ruptura foi encontrada para o PP e de 75 % para o PP/TPS (Figura 41). Entretanto, após 6 meses para ambas formulações este decréscimo foi maior que 90 % da deformação na ruptura. Isso pode ter ocorrido devido ao aumento da intensidade da radiação UV durante os meses de outubro, novembro e dezembro, pois como já mencionado o polipropileno é muito sensível à radiação UV. O comportamento de blendas de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e amido de banana expostos ao intemperismo natural foi estudado por (Ratanakamnuan e Aht-Ong, 2006). Os autores reportaram que para os filmes de PEBDL com 20 % de amido, a resistência à tração e a deformação na ruptura diminuíram 46,5 % e 99 %, respectivamente, após 4 meses de exposição ao intemperismo natural na Tailândia.



**Figura 41 – Imagens dos corpos de prova antes (esquerda) e depois (direita) do ensaio de resistência à tração do PP e da blenda PP/TPS após 3 meses de exposição ao intemperismo natural.**

A Figura 42 mostra os resultados para a deformação na ruptura das blendas de PP/TPS sem e com agentes compatibilizantes. Pode ser visto que todas as blendas apresentaram grande decréscimo na capacidade de deformação na ruptura ao longo do tempo de exposição. Enquanto o PP/TPS apresentou um decréscimo significativo na porcentagem de deformação após 3 meses de exposição (de 73,4 % para 18 %, representando 76 % de redução), a blenda compatibilizada com PPgMA apresentou mais de 90 % de redução e as compatibilizadas com ácidos mais de 97 %, no mesmo período. Com base nestes resultados, no presente trabalho, a fotodegradação pôde ser observada para o PP puro e para suas blendas através das alterações na resistência à tração, evidenciado pelo decréscimo da deformação na ruptura que segundo (Scott, 1990a) tem se mostrado mais sensível à degradação do que a tensão na ruptura.



**Figura 42 – Deformação na ruptura das blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes, antes e depois de expostas ao intemperismo natural**

Uma explicação para isso é a presença de radicais livres e grupos cromóforos, provenientes da degradação oxidativa causada pelo processamento em presença de oxigênio e altas temperaturas. O polipropileno apresenta uma maior suscetibilidade à oxidação, uma vez que contém uma ramificação metil por monômero repetitivo, ou seja,  $333 \text{ CH}_3/1000\text{C}$ . O carbono ternário presente nesta ramificação é mais suscetível ao ataque por radicais livres, por formar radicais mais estáveis após a perda de um átomo de hidrogênio. Isto combinado com a exposição ao ambiente natural e principalmente à radiação UV, leva a uma maior formação de radicais livres, que junto com o oxigênio, formarão hidroperóxidos, seguido pela já conhecida reação de degradação oxidativa que levará à cisão das cadeias. Isso reforça que a incidência de índices de radiação UV considerados extremos, ambiente rico em oxigênio, altas temperaturas e grande volume de precipitação influenciam na fragilização das amostras e consequentemente a uma perda da deformação plástica, perdendo a ductibilidade e a tenacidade (Ojeda *et al.*, 2011).

Outra hipótese é que apesar dos fabricantes de polipropileno usarem em algumas aplicações aditivos foto-estabilizantes, o fornecedor do polipropileno utilizado neste trabalho informou apenas que foram utilizados aditivos de uso geral. Assim imagina-se que estes aditivos sejam apenas para prevenir a degradação oxidativa durante o processamento, e não contra os efeitos da radiação UV. A cisão das moléculas durante a exposição à radiação

ultravioleta é a principal causa da grande redução das propriedades mecânicas do PP. Isso ocorre, pois a energia contida na radiação UV é suficiente para causar cisão de cadeia e, em presença de oxigênio, ocorrerá a degradação foto-oxidativa. É importante citar que as ligações C-C e C-H não produzem nenhuma transição eletrônica na região com comprimentos de onda maiores que 400 nm, sendo insensível à exposição à luz solar. Entretanto, este é capaz de absorver comprimentos de onda na região do ultravioleta (200 nm a 400 nm) (Arnaud *et al.*, 1994).

Outros autores também constataram mudanças nas propriedades mecânicas do polipropileno expostos ao ambiente natural. Os pesquisadores (Rajakumar *et al.*, 2009) observaram que filmes de PP expostos às intempéries durante o verão (julho a agosto) na Índia em 2006 começaram a apresentar pequenas mudanças na deformação na ruptura após 30 dias e que chegou a praticamente 0 % de deformação após 50 dias de exposição. Já durante a estação de inverno (novembro a fevereiro de 2006), as mudanças nas propriedades mecânicas puderam ser observadas após 65 dias de exposição, chegando ao 0 % no 70º dia de intemperismo. Assim, foi possível concluir que vários parâmetros climáticos influenciam a degradação do polipropileno, mas que a radiação UV tem maior efeito na resistência à tração.

Ojeda *et al.* (2011) observaram o efeito da degradação em ambiente natural de filmes de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polipropileno (PP) com o uso de anti-oxidantes e pró-degradantes. O estudo foi realizado na cidade de Porto Alegre, entre fevereiro de 2007 e fevereiro de 2008. Os autores concluíram que o principal fator que influencia a degradabilidade é a presença do carbono terciário e que mesmo usando aditivos anti-oxidantes, a rápida fotodegradação dos filmes de PP não foi impedida, uma vez que os filmes com 100 e 300 mg/kg começaram a desintegrar no terceiro mês de exposição.

A partir de tais considerações confirmou-se que os diversos agentes envelhedores ambientais atuam como um gatilho para a degradação dos polímeros. Apesar de apresentar sinais de degradação após 6 meses de exposição, o tempo de indução, que se refere ao tempo no qual as propriedades do polímero não são alteradas, é a principal e mais importante diferença entre o polímero puro e as blendas com amido e ácido carboxílico. Uma explicação para isso é que segundo Bagheri e Darvishi (2015), em muitos casos a sensibilidade à fotodegradação é reforçada pela introdução de grupos absorvedores de UV, como o grupo

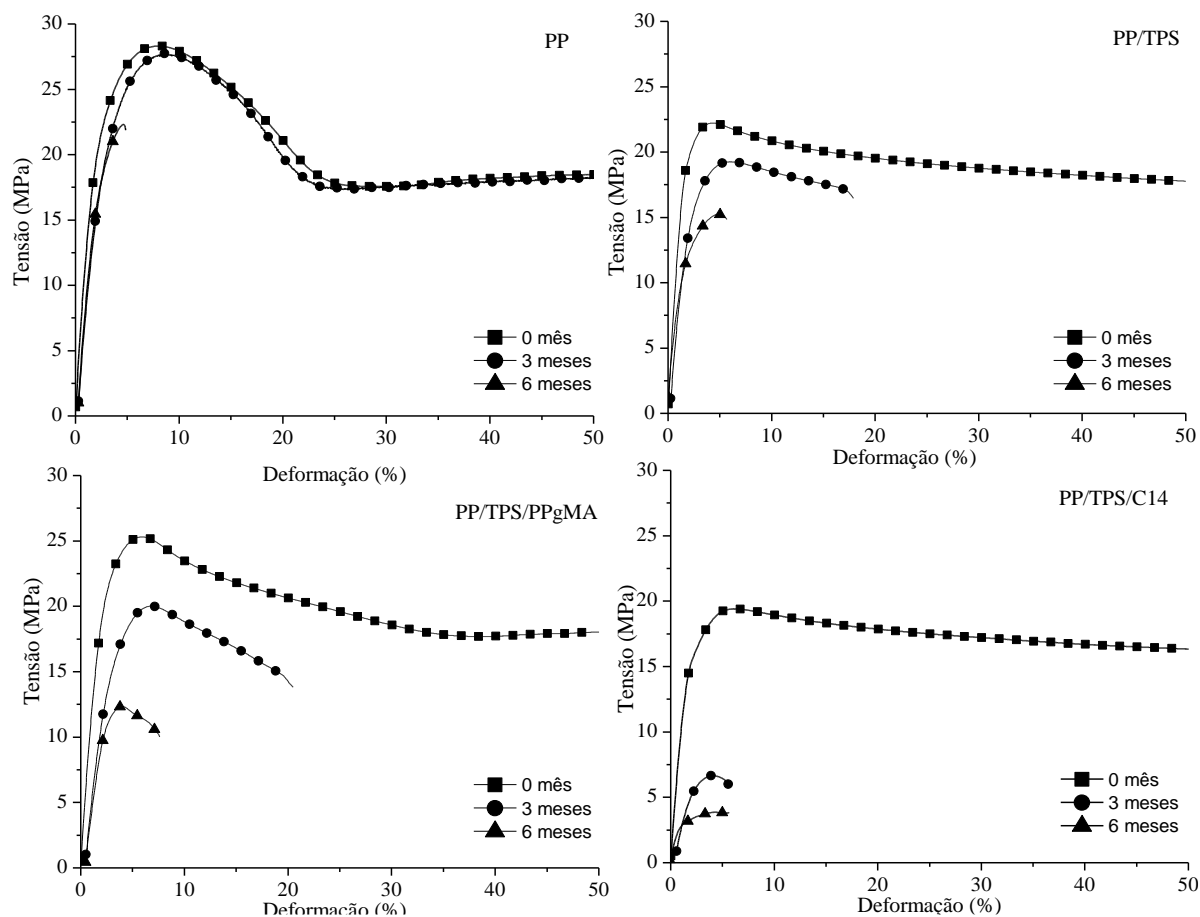
carbonila (C=O). Estes compostos reagem através da transferência de energia para o polímero e conseqüentemente levam a um estado excitado e a formação de radicais livres que facilitam a quebra das cadeias, facilitando a oxidação.

Assim leva-se a crer que os ácidos carboxílicos podem ter atuado como foto-iniciadores, catalisando o processo de degradação quando somado aos agentes de degradação abiótica (radiação UV, altas temperaturas, precipitação pluviométrica, entre outros). Este mecanismo a princípio não introduz nenhum novo componente químico no ambiente, apenas acelera a fotodegradação natural. Entretanto, a falta de controle sobre o início deste processo poderia ser um problema, mas para aplicações em embalagens descartáveis para alimentos (tempo de prateleira curto), como é o objetivo deste estudo, isto não seria considerado uma desvantagem. Na Figura 9 é possível visualizar a estrutura do anidrido maleico e perceber que apesar de este também possuir o grupo carbonila em sua estrutura, está em menor concentração, encontrando-se diluído na matriz do PP. Uma vez que, segundo o fabricante do PPgMA utilizado, apenas 1 % de anidrido maleico está presente no PP.

A título de comparação, pode-se observar que as blendas compatibilizadas com ácidos apresentaram valores de tensão na ruptura, após 6 meses, muito próximos aos valores de tensão no escoamento (Tabela 5), indicando uma perda quase total da deformação plástica e o aumento da fragilidade destas amostras. Este resultado sugere o mesmo que os dados de deformação na ruptura e do módulo de elasticidade: a radiação UV, altas temperaturas e a precipitação afetam principalmente as blendas compatibilizadas com ácidos carboxílicos. Esse processo não só destrói a integridade física do polímero, fazendo com que ela se torne mais frágil e propensa a fragmentação, mas os ácidos carboxílicos são hidrofílicos e mais susceptíveis a biodegradação do que o polímero de alto peso molecular (Albertsson, 2004).

As curvas Tensão vs Deformação do PP, PP/TPS, PP/TPS/PPgMA e PP/TPSC14 não expostos e foto-oxidados são mostradas na Figura 43. De uma natureza dúctil com alta resistência à tração no ponto de escoamento e na ruptura, além de larga deformação, estes materiais mudaram para frágeis com pouca ou nenhuma deformação permanente na fratura. A resistência à tração também reduziu, ocorrendo em tensões extremamente menores. Um aspecto comum em materiais degradados onde a cisão da cadeia é a via mais frequente.





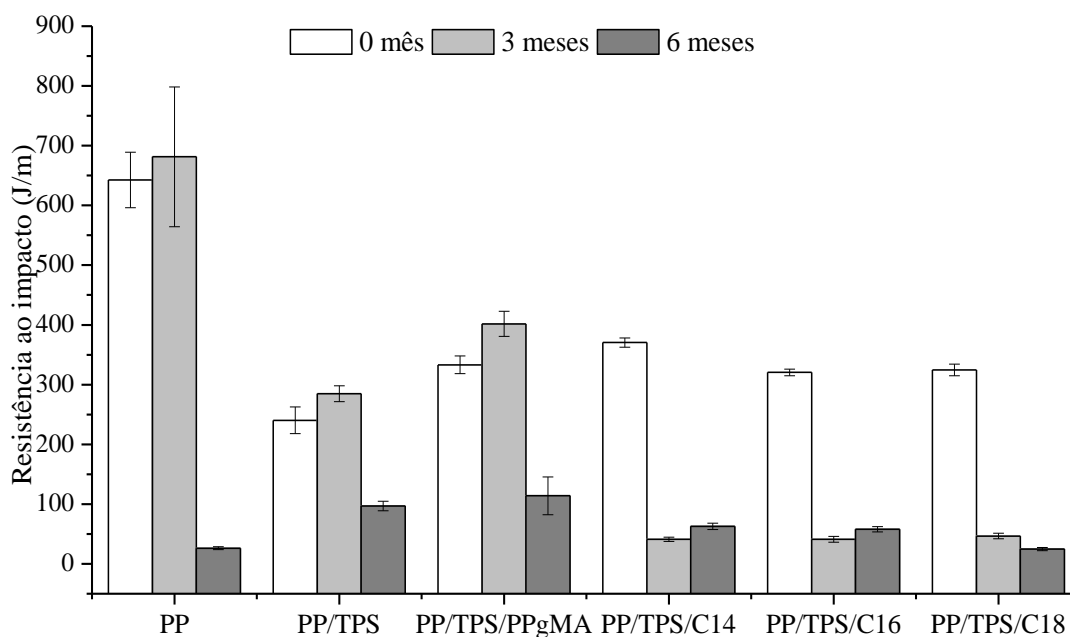
**Figura 43 – Curvas Tensão vs Deformação entre 0 e 50 % para as formulações expostas e não expostas ao intemperismo natural.**

A perda das propriedades de resistência à tração pela exposição ao intemperismo das blendas compatibilizadas com agentes naturais pode ser causada por dois fatores: (i) o ácido e o amido interagem com água da chuva e por lixiviação são extraídos do material, aumentando o número de fissuras e assim permitindo uma maior incidência da radiação UV no polímero; e (ii) o grupo carbonila (C=O) presente na estrutura do ácido carboxílico atua como um grupo cromóforo e torna a molécula fotoquimicamente instável, uma vez que este grupo absorve a luz na faixa de comprimento do espectro solar.

#### *Resistência ao impacto*

Na Figura 44 encontram-se os resultados de resistência ao impacto das formulações antes e depois de expostas. Na literatura é comum se utilizar como critério para avaliar a

aceleração da deterioração mecânica o tempo necessário para que ocorra uma redução de 50 % na resistência mecânica. Com os dados mostrados tem-se que, com esse critério, as blendas com ácido apresentaram redução de mais de 80 % já nos primeiros 3 meses. Ou seja, a velocidade de deterioração foi muito superior em comparação com as outras formulações, causando perdas irreversíveis desta propriedade.



**Figura 44 – Resistência ao impacto do PP e suas blendas, antes e após 3 e 6 meses de exposição ao intemperismo natural**

Um fato interessante ocorreu com as amostras PP/TPS e PP/TPS/PPgMA onde houve um aumento da resistência ao impacto após 3 meses de exposição, seguido de uma redução após 6 meses. Isso pode ter ocorrido devido ao efeito plastificante já discutido para o módulo de elasticidade. Já a perda de resistência ao impacto do PP puro após 6 meses de exposição ao intemperismo natural foi atribuída à cisão das cadeias e formação de grupos funcionais oxidados durante à exposição, já discutido anteriormente.

É cabível ressaltar que aparentemente apenas adição de amido não é suficiente para degradar rapidamente o material. Assim, a adição de ácidos carboxílicos além de ser uma alternativa para o problema de compatibilidade entre as fases, faz com que a degradação ocorra em um período de tempo razoavelmente curto. Além disso, mesmo com a adição do ácido carboxílico, condições climáticas favoráveis (luz solar, umidade, presença de

microrganismos, temperatura, pH) desempenham um papel crucial na degradação destes materiais.

## 5.2.2 Avaliação da degradação por meio das propriedades físicas

### *Análise colorimétrica e óptica*

A Tabela 10 mostra os valores obtidos para as coordenadas L, a, b e brilho das amostras antes e após o período de exposição de 3 e 6 meses. Comparativamente com o PP, as blendas com amido no geral apresentaram grandes variações na coloração, perdendo a coloração alaranjada do início e tornando-se mais clara após 3 meses e mais escura após 6 meses. Contudo, tanto o PP quanto suas blendas apresentaram perda de brilho no final do período estudado (Figura 46).

**Tabela 10 – Resumo propriedades ópticas das amostras antes e depois de expostas ao intemperismo natural**

Formulações	Meses	L	a	b	Brilho
PP	0	69,7	-0,4	8,1	46,0
	3	70,4	-0,1	7,1	46,3
	6	66,5	-0,8	8,0	20,9
PP/TPS	0	49,3	4,0	19,5	27,6
	3	62,7	-0,4	4,9	21,8
	6	55,0	0,2	3,7	1,9
PP/TPS/PPgMA	0	59,1	0,6	14,7	19,7
	3	63,7	-0,4	5,6	16,6
	6	49,9	0,2	3,3	1,0
PP/TPS/C14	0	48,5	2,5	21,5	13,7
	3	76,2	0,7	4,6	1,5
	6	54,4	1,2	5,0	0,7
PP/TPS/C16	0	48,3	2,7	18,4	22,1
	3	74,6	0,2	3,2	1,7
	6	55,7	0,6	4,1	0,7
PP/TPS/C18	0	50,3	2,9	21,0	21,9
	3	74,9	0,4	3,1	1,6
	6	56,0	0,7	4,0	0,8

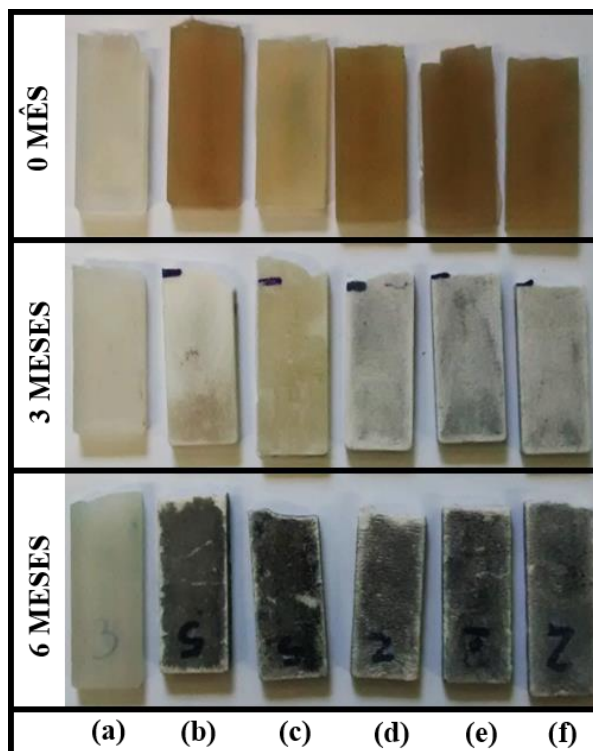


Figura 45 - Amostras antes e depois do intemperismo natural. (a) PP, (b) PP/TPS, (c) PP/TPS/PPgMA, (d) PP/TPS/C14, (e) PP/TPS/C16 e (f) PP/TPS/C18

Essa modificação da cor pode ser explicada pela ação dos agentes de envelhecimento sobre o amido, uma vez que após a fragmentação e desidratação dos açúcares, os compostos gerados são totalmente miscíveis em água e podem ser facilmente oxidados. Como a perda da integridade superficial resulta da ação combinada da chuva, vento, luz solar, entre outros, nota-se que nos primeiros meses (julho, agosto e setembro) e nos seguintes (outubro, novembro e dezembro) houve um grande volume de chuvas, mas que no segundo a radiação UV foi mais intensa (típico da estação de verão). Logo, atribuiu-se o maior esbranquiçamento nas amostras expostas nos meses de julho, agosto e setembro a retirada do amido caramelizado através da lixiviação, decorrente do primeiro contato das amostras com a chuva e a fotodegradação deste pigmento. Já com o aumento do tempo de exposição houve um decréscimo da luminosidade, provavelmente devido a deposição de poeira e de poluentes da atmosfera nas fissuras provocadas pelo *stress-cracking*.

### Índice de fluidez

É bem conhecido que durante a fotodegradação normalmente as ligações da cadeia principal sofrem cisão molecular, o que é muito significativo já que as propriedades físicas dependem do tamanho de suas moléculas. Para elucidar se tais reações estariam presentes no caso da fotodegradação do PP e suas blendas foram feitos testes de índice de fluidez (IF) das amostras antes e depois de expostas, cujos resultados encontram-se na Figura 46. As amostras de PP, PP/TPS e PP/TPS/PPgMA não apresentaram diferenças significativas depois de 3 meses de exposição. Para estes materiais, a quebra das ligações que provavelmente ocorreu durante 3 meses de exposição ao intemperismo natural ou não ocorreu ou não pôde ser observada através deste ensaio. Entretanto, houveram mudanças significativas para as blendas compatibilizadas com ácidos neste período, sendo a com C16 que apresentou o maior aumento, passando 36,6 para 169 g/10min (aumento de 361 %), seguido do C18 que passou de 42 para 175 g/10min (aumento de 320 %) e do C14 que passou de 33 para 86 g/10min (aumento de 160 %).

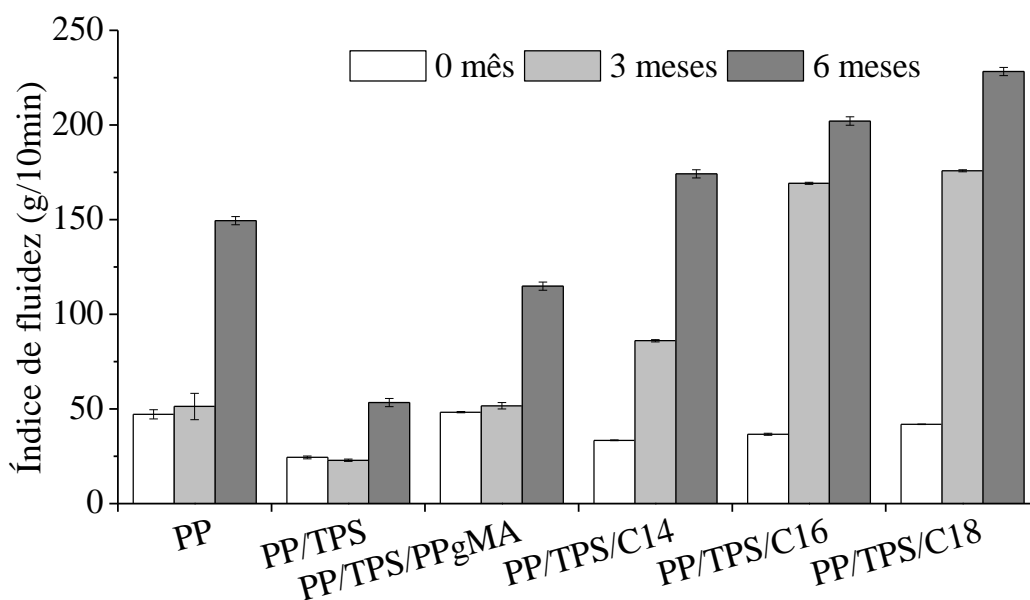
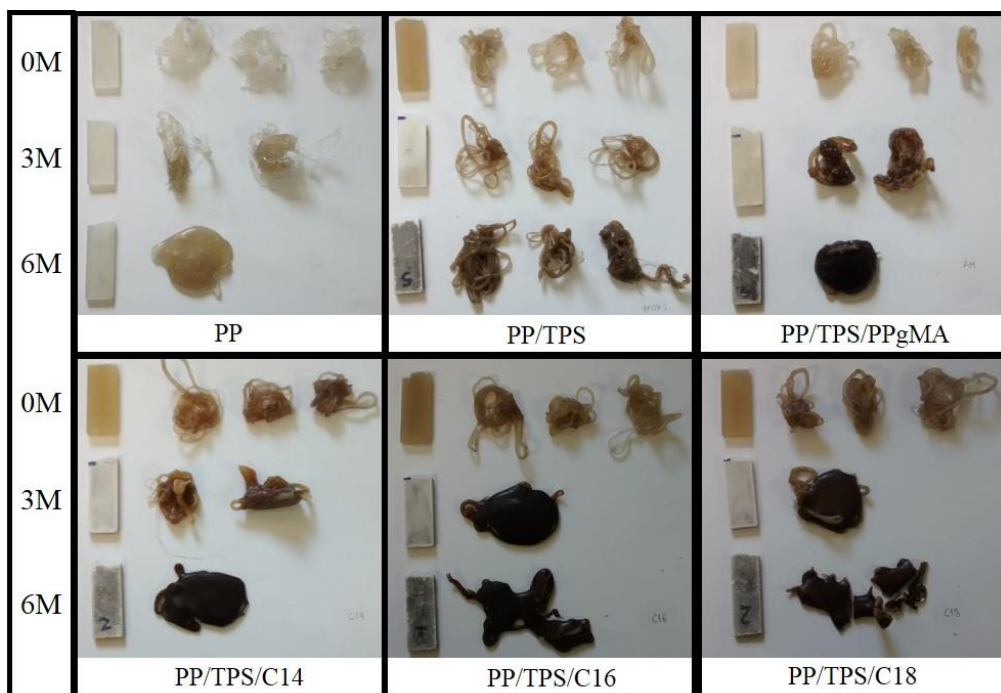


Figura 46 – Índice de fluidez do PP e suas blendas antes e depois da exposição ao intemperismo natural

Para as amostras expostas por 6 meses, uma modificação no ensaio foi necessária. Neste teste geralmente são utilizados 4 g de amostra e são feitos cortes de 15 em 15 s,

entretanto, para algumas formulações, este procedimento não foi possível, pois todos os 4 g de amostra escoaram em menos de 15 s (Figura 47). Isto ocorreu para as amostras de PP/TPS/ácidos com 6 meses de exposição, cujos IFs foram extremamente altos, chegando a quase 230 g/10min. Tem-se então que as blendas com ácido, e expostas por tempos mais longos exibiram maiores indícios de degradação, pois a cisão das cadeias torna as amostras menos viscosas e de fácil escoamento. Contudo, não se pode deixar de notar que o PP apresentou um aumento de quase 200 % após 6 meses de exposição. Isto pode estar associado com o fato que as amostras expostas por 3 meses, durante julho, agosto e setembro não experimentaram uma exposição a índices de UV extremamente altos (Figura 36), como o experimentado pelas amostras de 6 meses, durante os meses de outubro, novembro e dezembro.



**Figura 47 - Amostras antes e depois do ensaio de índice de fluidez em função do tempo de exposição ao intemperismo natural.**

### 5.2.3 Avaliação da degradação por meio das mudanças morfológicas

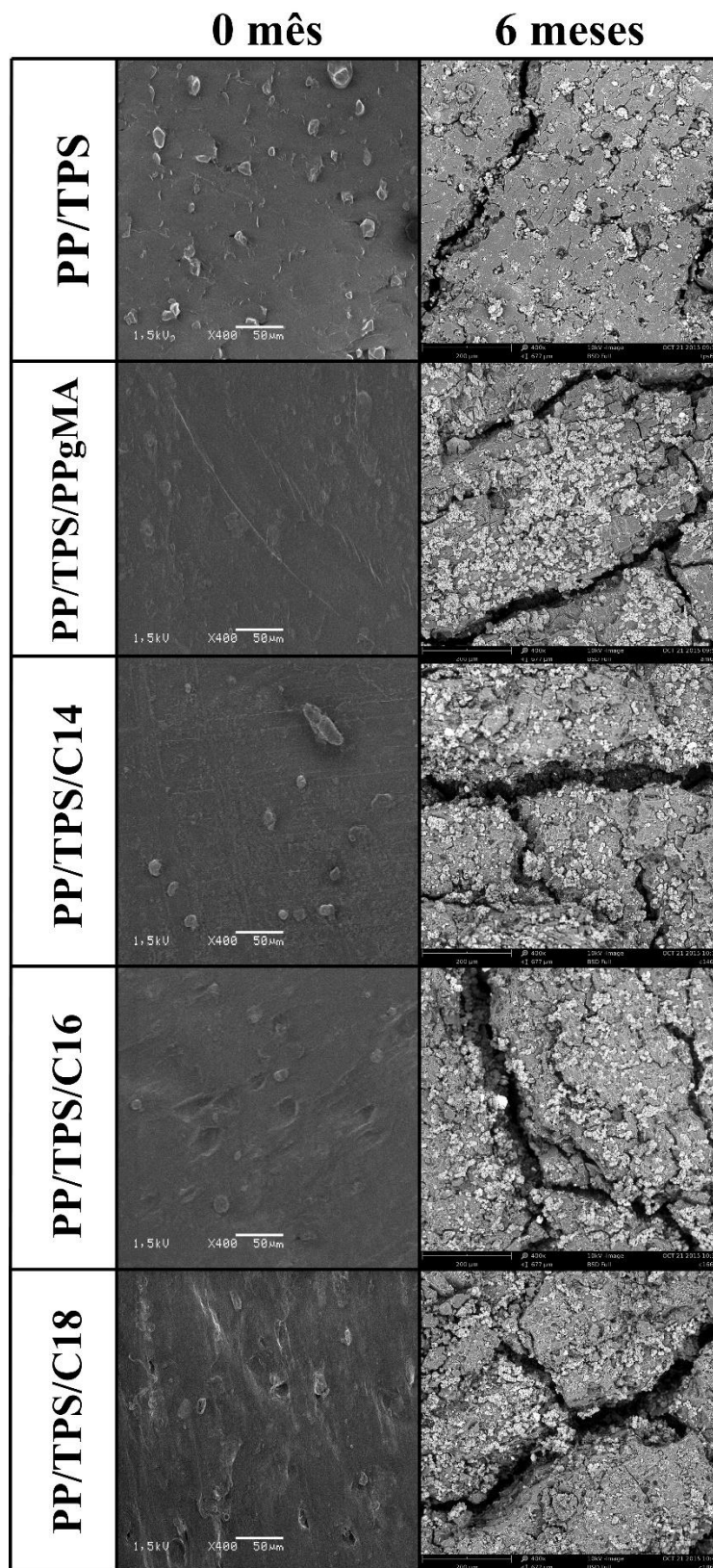
A fotodegradação de filmes pode ser considerada homogênea, entretanto a fotodegradação de materiais mais espessos se mostra heterogênea, por causa da diferença de

profundidade em algumas regiões, a intensidade da radiação UV e da concentração de oxigênio difere em alguns pontos. Esta desregularidade na superfície leva a formação de regiões degradadas e com isso o surgimento de microfissuras superficiais as quais podem causar grande perda na resistência a fratura (Qi *et al.*, 2014). Por essa razão, é necessário estudar às mudanças na superfície.

No presente trabalho, fissuras superficiais foram observadas e as imagens da superfície antes e depois de 6 meses de exposição estão representadas na Figura 48. Observa-se que as superfícies não expostas mostraram-se mais lisas e homogêneas, mas é perceptível imperfeições superficiais provenientes do processamento que colaboram para a deposição de impurezas. Após os 6 meses, as superfícies exibiram grandes alterações e como já discutido anteriormente, a incorporação do amido termoplástico, dos ácidos e a exposição às intempéries originou fissuras e como consequência afetou as propriedades.

É possível notar o aparecimento do que se acredita ser colônias de bactérias. De acordo com a classificação em função da sua forma, pelas Figura 49, 51 e 52 nota-se a possível presença de bactérias do tipo Bacilos, em forma de barras, e do tipo Cocos, em forma esférica, ou pelo menos que se assemelham com estes formatos. Possivelmente houve formação dos chamados biofilmes, onde uma ou mais espécies se aglomeram e aderem entre si e ao substrato. Sabe-se que as bactérias estão presentes no ambiente, em grande quantidade, tanto em animais, plantas e no solo, podendo ser transportadas pelo vento, contato direto e indireto. Porém seriam necessárias pesquisas adicionais para investigar quais microrganismos estão presentes.

Uma observação importante é pelas imagens da blenda PP/TPS/PPgMA se pode ver uma superfície plana, provavelmente o polipropileno, sem o ataque dos microrganismos, mas com estrias típicas de *stress cracking*. Já a superfície das blendas compatibilizadas com ácidos exibiu muita erosão, perdendo o aspecto plano, onde se pode ver cavidades onde aparentemente uma vez esteve presente o amido. Nota-se também os microrganismos parecem estar localizados nestas cavidades e a superfície plana do polímero também está presente.



**Figura 48 – Microscopias das blendas PP/TPS com e sem agentes compatibilizantes, antes e depois de 6 meses de exposição ao intemperismo natural (x400, 10 kV)**



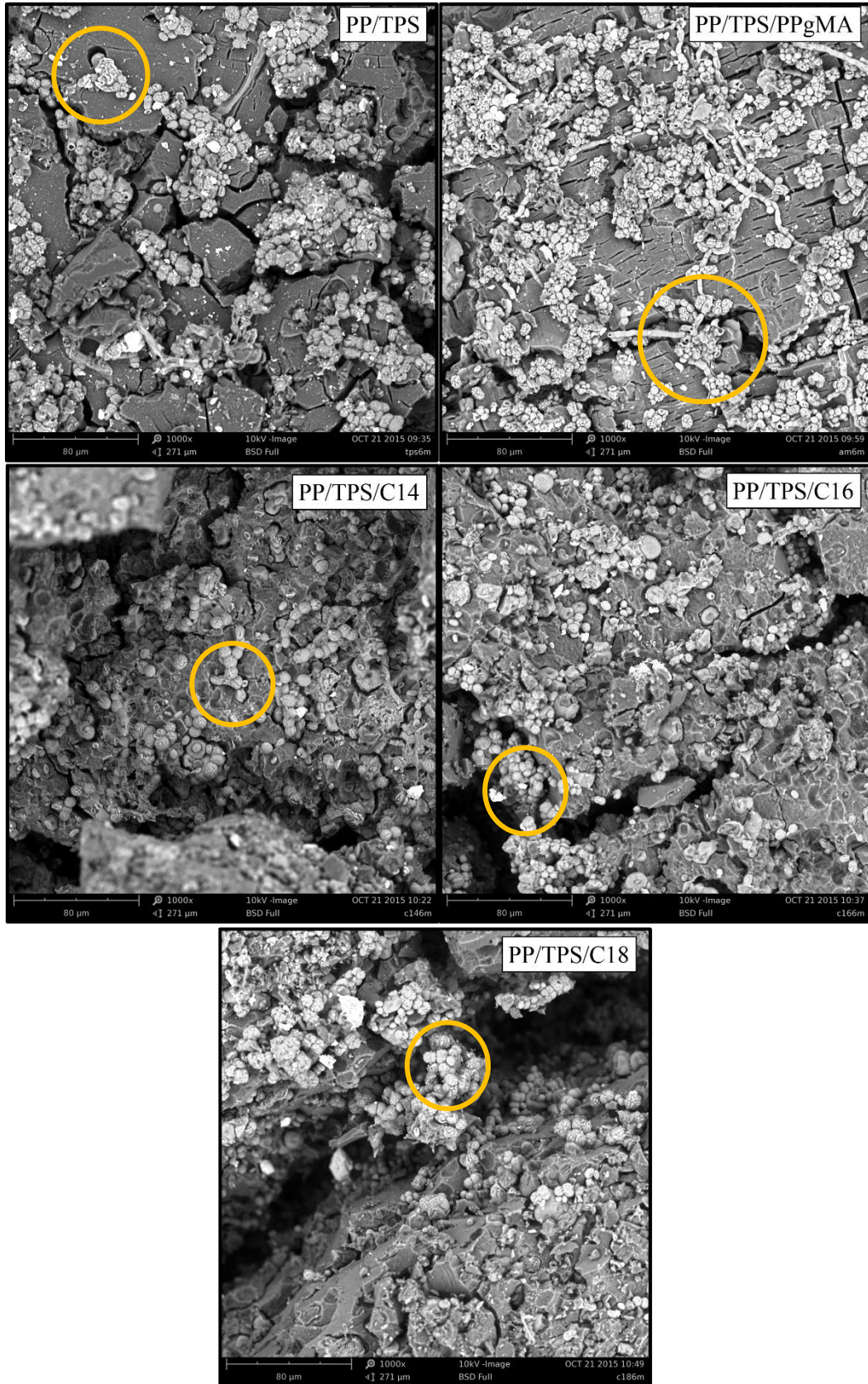


Figura 49 – Micrografias da superfície das blendas PP/TPS com e sem agente compatibilizantes, depois de 6 meses de exposição ao intemperismo natural (x1.000, 10 kV)

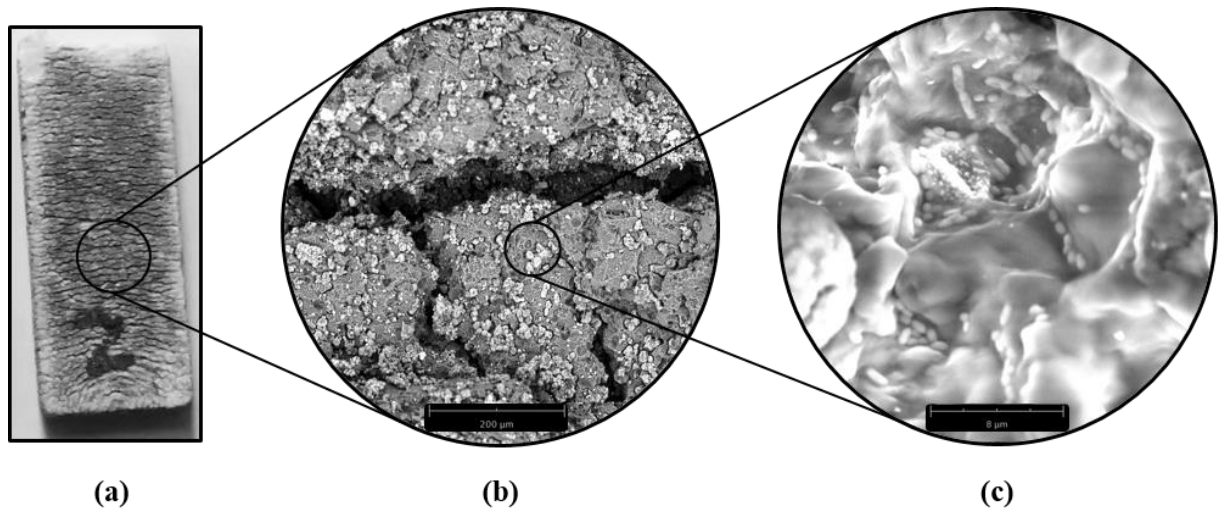


Figura 50 – Imagens da superfície da blenda PP/TPS/C14 após 6 meses de exposição ao intemperismo natural: (a) Imagem real (b) micrografia com x1000, 10kV e (c) micrografia com x10.000, 10 kV.

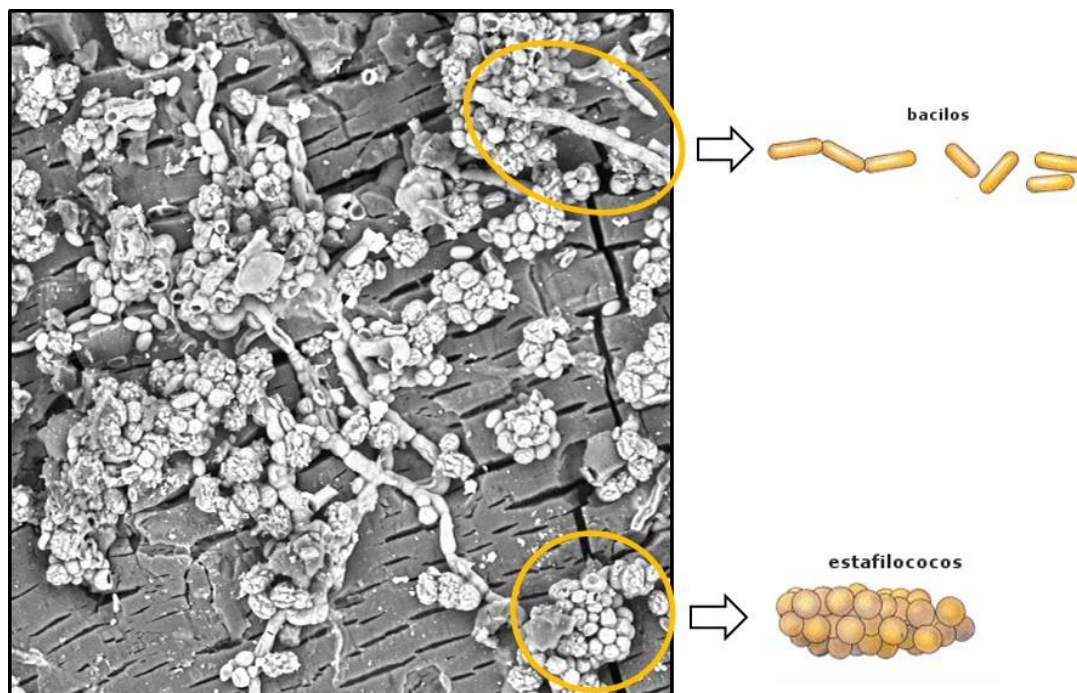


Figura 51 - Micrografia da superfície da blenda PP/TPS/PPgMA após 6 meses de exposição ao intemperismo natural

Assim pode-se concluir que a combinação dos diferentes fatores ambientais como oxigênio, temperatura, luz solar, umidade, tensões e microrganismos pode resultar em um efeito sinérgico na taxa de degradação do polímero. E que estes melhoram a acessibilidade

da matriz polimérica aos diversos tipos de degradação. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por (Żuchowska, Steller e Meissner, 1998) que, além disso, mostraram que a biodegradação da poliolefina também ocorreu. Com os dados de perda de massa apresentados na Figura 37, acredita-se que esses microrganismos usaram o polímero como fonte de carbono e os resultados de biodegradação serão apresentados no próximo capítulo.

#### 5.2.4 Avaliação da degradação por meio das propriedades térmicas

Embora durante o primeiro aquecimento seja possível observar o histórico térmico do material, foi necessário a realização de uma estabilização a 150 °C para que se eliminasse a presença de umidade. A temperatura de fusão após 3 meses de exposição (julho a setembro) aumentou cerca de 6 graus para o polímero puro, mas diminuiu para as amostras com amido (Figura 52). Dentre as blendas, a não compatibilizada e a compatibilizada com PPgMA reduziu cerca de 2 °C, enquanto as com ácido essa redução foi de cerca de 5 °C. Entretanto, as amostras que ficaram expostas por 6 meses (julho a dezembro), quase todas exibiram temperaturas de fusão menores, exceto a blenda não compatibilizada que apresentou um aumento de quase 1 grau.

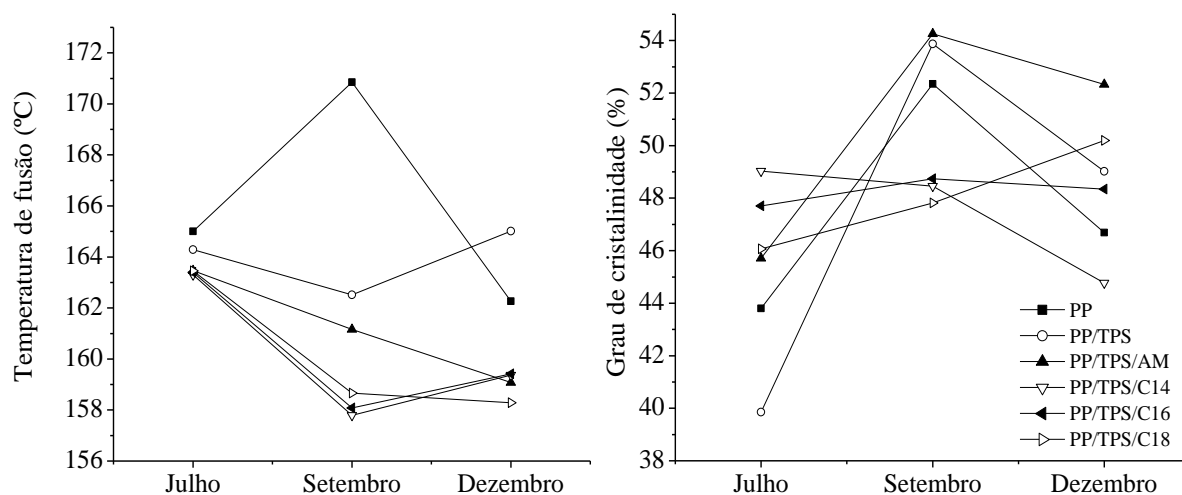


Figura 52 – Temperaturas de fusão e grau de cristalinidade em função do tempo de exposição ao intemperismo natural

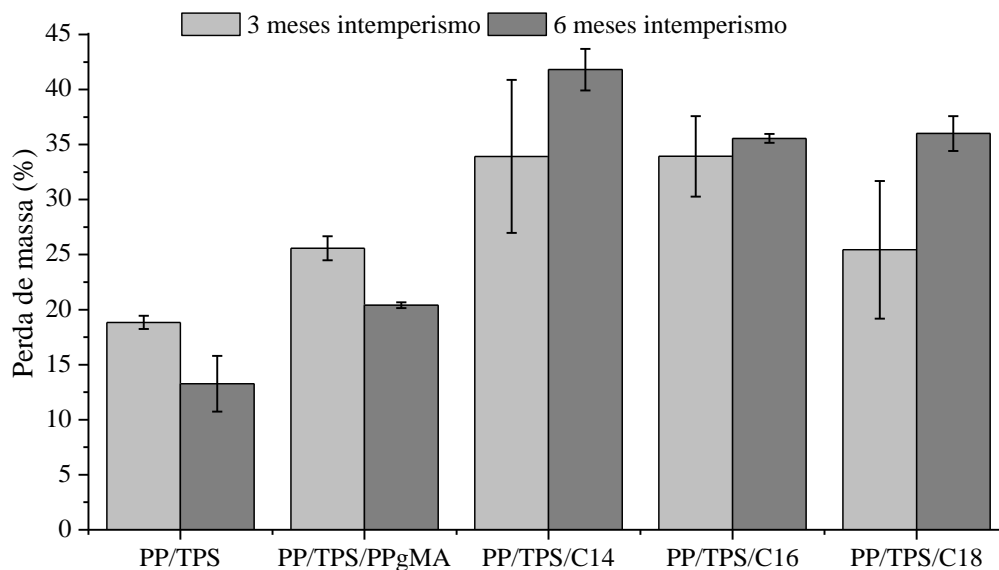
Em relação ao grau de cristalinidade, duas tendências foram observadas. Quase todas as amostras tiveram um aumento do grau de cristalinidade após exposição ao intemperismo natural. Para as amostras PP, PP/TPS e PP/TPS/PPgMA esse aumento foi mais acentuado após 90 dias e mais suave após 180 dias de exposição. Enquanto, as blendas compatibilizadas com ácidos C16 e C18 tiveram aumentos suaves independente do tempo de exposição.

O aumento na cristalinidade para as blendas PP/TPS e PP/TPS/PPgMA pode ser atribuído a reações bióticas e reações de oxidação. Essas reações ocorrem preferencialmente na fração amorfa devido a maior permeabilidade de oxigênio, e também devido a rejeição das impurezas pelos cristais que crescem. A possível presença de microrganismos foi discutida na seção anterior (5.2.3). Se por um lado os microrganismos têm preferência pela região amorfa, consumindo o amido e a fração amorfa do PP (Abd El-Rehim *et al.*, 2004), por outro lado é razoável concluir que a cristalização está conectada com a redução do tamanho das moléculas e envolve um aumento da mobilidade das cadeias degradadas que podem migrar da região amorfa para a cristalina, rearranjando-se na forma de cristais. Em todos estes casos, a cristalinidade aparente das amostras aumenta (Rabello e White, 1997).

A blenda PP/TPS/C14 apresentou redução da cristalização em todos os períodos estudados. Esse decréscimo de cristalinidade, pode ser resultado do aumento da concentração de impurezas químicas (grupos cromóforos) no PP que, combinado com a redução das temperaturas de fusão, resulta do aumento no número cristais defeituosos. Estes cristais são oriundos da degradação oxidativa, tais como os grupos oxigenados, ligações duplas, gerando cristais menores e com mais imperfeições, diminuindo a cristalinidade. Assim pode-se concluir que, através do grau de cristalinidade, a blenda compatibilizada com C14 apresentou maiores indícios de degradação.

### 5.3 DEGRADAÇÃO BIÓTICA

A fim de se estudar a relação entre a fotodegradação e biodegradação, ensaios em câmara respirométrica foram realizados nas amostras com 3 e 6 meses de intemperismo. A perda de massa para as blendas com diferentes tempos de exposição após o ensaio de biodegradação é apresentada na Figura 53.



**Figura 53 – Perda de massa das blendas PP/TPS com e sem agente compatibilizante previamente envelhecidas por intemperismo natural e posteriormente submetidas ao ensaio em solo simulado**

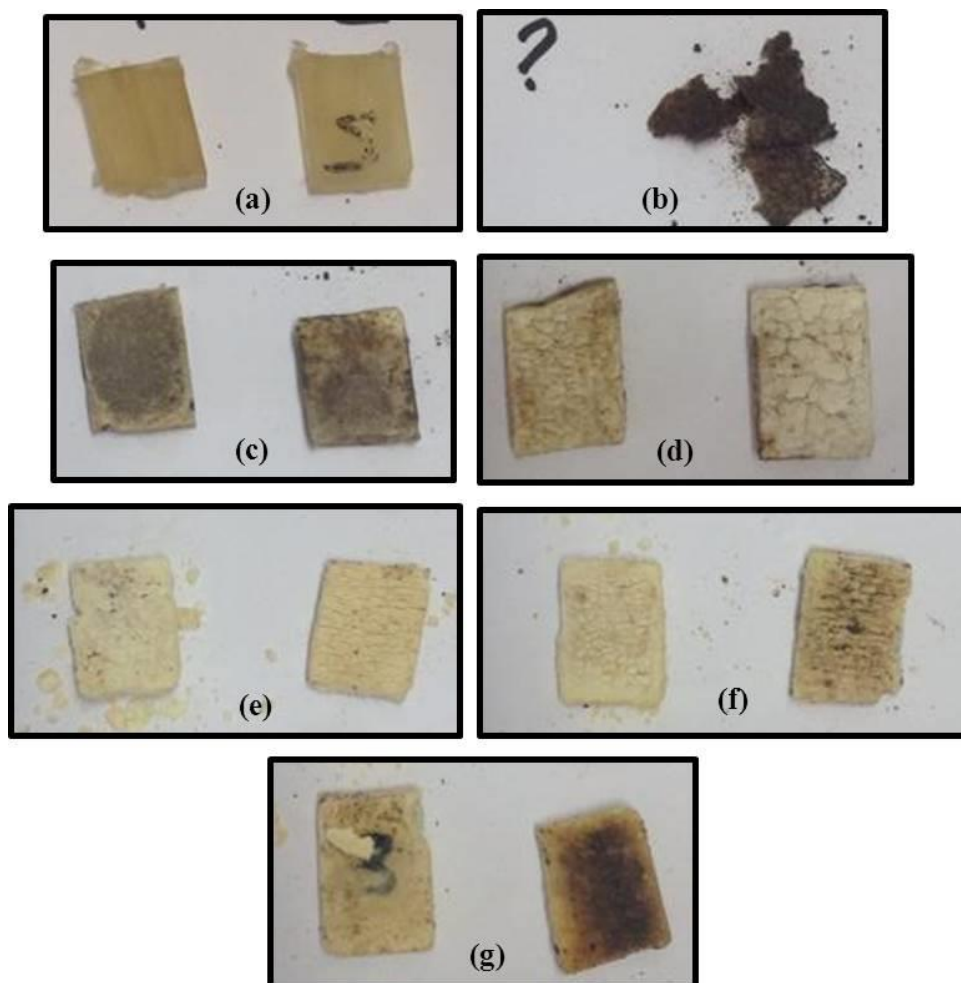
Usou-se como controle positivo e negativo, amido termoplástico e polipropileno não expostos ao intemperismo, os quais apresentaram 80 % e 0,13 % de perda de massa, respectivamente. Estes resultados refletem a natureza inerte do polímero sintético ao ataque microbiano, e o contrário aconteceu para o amido, com 80 % de perda de massa e já que apenas uma das amostras foi recuperada após 120 dias enterradas. Acredita-se que, devido à alta fragmentação, o amido termoplástico se misturou com a terra não sendo possível sua separação e pesagem em duplicata.

A adição do amido tem o objetivo de aumentar a biodegradabilidade da blenda em si, após 90 dias expostas ao ambiente seguido de 120 dias em compostagem simulada, o PP/TPS apresentou cerca de 20 % de perda de massa. Entretanto, após 180 dias de intemperismo combinados com 120 dias em solo, a porcentagem de perda de massa caiu para 13 %. O mesmo comportamento foi encontrado para o PP/TPS/PPgMA. Isso pode ter ocorrido devido ao aumento de massa após os 90 dias de exposição (Figura 37), provocado pela absorção de água. Como as amostras submetidas ao intemperismo não foram secas antes de enterradas em solo simulado, estas amostras provavelmente perderam mais massa que as amostras com 180 dias, pois continham um percentual maior de umidade que foi absorvida pelo solo.

Esses resultados corroboram com o estudo de Chandra e Rustgi (1997) as amostras de polietileno de baixa densidade linear e com alto percentual de amido (50 e 60 %) degradaram

rapidamente nos primeiros 30 dias em solo simulado. O estudo recente do pesquisador Khoramnejadian (2013) mostrou que o polipropileno puro não mostrou perda de massa durante o teste em solo simulado, mas blendas com 10 e 20 % de amido exibiram perda de massa.

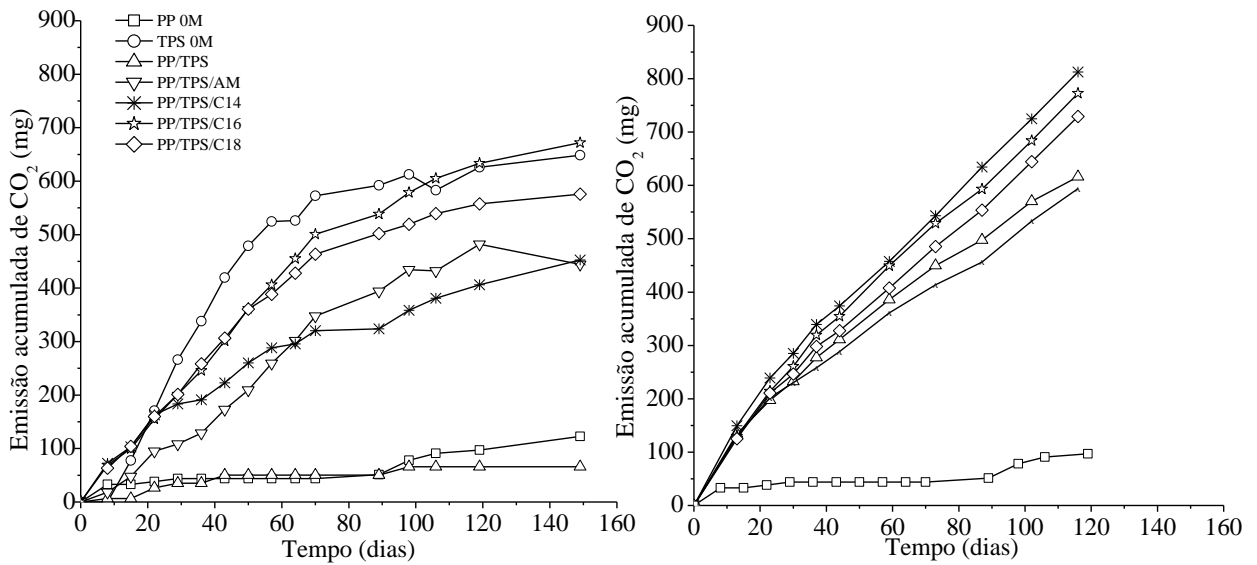
Já entre as blendas compatibilizadas com ácidos carboxílicos, a com C14 apresentou a maior redução, quase 45 % de perda de massa após 180 dias exposta ao intemperismo e 120 dias em solo. O fato da porcentagem de perda de massa ter passado 30 % (teor de amido termoplástico na blenda) gera um questionamento: estariam os microrganismos utilizando também o PP (presente na blenda, mas degradado pela exposição ao intemperismo natural) como fonte de carbono? Żuchowska, Steller e Meissner (1998) em seu estudo concluiu que blendas contendo amido e poliolefina são susceptíveis a diversos tipos de degradação, mas um aumento do percentual de amido melhora a acessibilidade da matriz polimérica à degradação, ocorrendo a sua biodegradação.



**Figura 54 –** Imagens reais das amostras após ensaio de biodegradação (a) PP, (b) TPS, (c) PP/TPS, (d) PP/TPS/PPgMA, (e) PP/TPS/C14, (f) PP/TPS/C16 e (g) PP/TPS/C18.

A biodegradação dos polímeros ocorre basicamente em duas etapas: despolimerização e mineralização. A primeira etapa corresponde à quebra das macromoléculas por enzimas extracelulares até que os fragmentos gerados sejam pequenos o suficiente para atravessarem a parede celular das bactérias. Já no interior das células, os oligômeros podem ser metabolizados pelos microrganismos e mineralizados a gases, água e biomassa. Sendo assim, é esperado que a cisão das cadeias causadas pela prévia fotodegradação seja capaz de promover a biodegradação (Eubeler *et al.*, 2009).

O teste de biodegradação apresentou resultados satisfatórios, pois, além da perda de massa, o metabolismo dos microrganismos foi confirmado pela geração de CO<sub>2</sub> proveniente da respiração aeróbica, como pode ser visto na Figura 55.



**Figura 55 - Gás carbônico acumulado em função do tempo de ensaio de biodegradação para as amostras estudadas. Blendas submetidas previamente a 90 e 180 dias de exposição ao intemperismo natural, gráfico da esquerda e direita, respectivamente**

Uma clara diferença entre o tempo prévio de exposição na taxa de biodegradação pode ser observada para todas as amostras, em especial a blenda PP/TPS com exposição prévia de 90 dias que apresentou uma taxa de biodegradação menor do que a esperada, pois o amido sozinho é biodegradável. A explicação para isso é que na blenda apenas uma parte do amido está acessível para os microrganismos, a maior parte está envolta pela matriz polimérica o que impede o ataque dos microrganismos (Bikiaris *et al.*, 1999). Mas com o dobro do tempo de exposição essas amostras experimentaram também a estação de verão cuja incidência da radiação UV foi mais intensa, o que contribuiu para a degradação do polímero e assim aumentou a disponibilidade do amido e a taxa de biodegradação, apresentando valores próximos aos do amido termoplástico (controle positivo).

Para as blendas compatibilizadas e sujeitas a 90 dias de exposição, menores valores de emissão de CO<sub>2</sub> foram encontrados quando comparados as com 180 dias. É possível notar que as blendas submetidas por um tempo menor de exposição aparentemente chegaram a um limite de geração de gás carbônico, e é possível ver a formação de um platô. Isso não ocorreu para as amostras submetidas a tempos maiores de exposição, entretanto supostamente a emissão continuaria aumentando se o tempo de ensaio fosse maior.

Um fato curioso ocorreu em relação à emissão de gás carbônico entre as amostras de TPS sem exposição e as blendas com ácido. Era esperado uma maior geração de gás



carbônico para o TPS do que para as blendas com ácido, mas isso não ocorreu. Uma explicação para isso é que as blendas após exposição ao ambiente foram enterradas em tratamento algum, podendo ter carregado consigo microrganismos ambientais para o solo (como já discutido no item 5.2.3). Já o controle positivo (TPS) foi processado e enterrado, sem sofrer uma prévia contaminação microbiana.

O fato da blenda PP/TPS/C14 ter gerado mais gás carbônico após passar 180 dias exposto à radiação do que após passar 90 dias, pode ter relação com a diminuição do grau de cristalinidade, uma vez que após 6 meses o grau de cristalinidade apresentou maior redução do que após 3 meses. Isso possivelmente é causado pela preferência das enzimas responsáveis pela hidrólise dos componentes preferir as regiões amorfas às cristalinas

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho blendas de polipropileno (PP) e amido termoplástico plastificado com glicerol (TPS) com diferentes agentes compatibilizantes naturais - Ácidos carboxílicos: mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18) - foram obtidas. Estudou-se o efeito compatibilizante destes agentes e sua influência nos processos de degradação biótica e abiótica. As principais conclusões deste trabalho encontram-se a seguir apresentadas.

1. Blendas PP/TPS compatibilizadas com ácidos carboxílicos puderam ser obtidas usando os métodos convencionais de processamento de polímeros (extrusão e injeção). Todos os ácidos testados foram capazes de gerar um efeito compatibilizante na blenda PP/TPS, apresentando melhorias nas propriedades mecânicas de resistência à tração e ao impacto, físicas, térmicas, reológicas e morfológicas.
2. As blendas com ácido apresentaram propriedades semelhantes ou melhores em comparação as blendas com PPgMA, destacando-se entre eles o ácido mirístico (C14). Isto sugere que efeito compatibilizante destes ácidos é análogo ao agente comercial e que estes podem ser utilizados como agentes compatibilizantes naturais em blendas de PP/TPS.
3. Após 90 e 180 dias de intemperismo natural, observou-se uma redução drástica do desempenho mecânico das blendas com amido, fato atribuído às reações oxidativas que levaram à cisão de cadeias e à formação de fissuras superficiais. Contudo, para as blendas com ácidos esta queda foi mais intensa, destacando-se entre eles o C14. Estes resultados corroboram com os obtidos para análise colorimétrica e óptica, onde houve aumento da luminosidade seguido de um escurecimento, provavelmente pela formação de biofilme e deposição de impurezas, além da redução do brilho. Somado a isso, as blendas com ácidos exibiram os maiores valores de índice de fluidez que indiretamente mostra que ocorreu cisão das cadeias. Através das imagens de MEV da superfície comprovou-se a existência de fissuras e rachaduras, e a possível presença de colônias de microrganismos.
4. Após o intemperismo as amostras foram submetidas ao ensaio de respirometria em solo simulado. Os resultados mostraram que a exposição ao intemperismo afeta

diretamente a taxa de biodegradação, onde períodos maiores foram responsáveis por uma maior geração de gás carbônico, principalmente para a blenda PP/TPS/C14.

Este estudo mostrou que inicialmente o uso de ácidos carboxílicos melhora a compatibilidade entre as fases, melhorando as propriedades mecânicas quando comparado à blenda PP/TPS. Quando exposta ao ambiente e sob influência dos diversos agentes de envelhecimento natural, estes ácidos atuam como foto-iniciadores, catalisando a degradação abiótica e biótica.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. PÉREZ, M.; L. RIVAS, B.; RODRÍGUEZ, S. Polypropylene Starch Blends . Study of Thermal and Morphological Properties. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 1, p. 1644--1645, 2013.

ABD EL-REHIM, H. A. et al. Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 3, p. 547-556, 2004.

ABDELLAH, A. Chapter 4: Interphase and compatibilization by addition of a compatibilizer. In: (Ed.). **Polymer Blends Handbook**. Netherlands: *Kluwer Academic Publisher*, 2003. cap. 4, p.295-338.

ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 1, p. 56-60, 2011. I

AGGARWAL, P. Degration of a starch based polymer studied using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 340--341, n. 0, p. 195-203, 1999.

AL-MULLA, A. et al. Rheological study of recycled polypropylene-starch blends. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 9, p. 2599-2618, 2013.

ALBERTSSON, A. C. **Long-Term Properties of Polyolefins**. Springer Berlin Heidelberg, 2004.

ARNAUD, R. et al. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 46, n. 2, p. 211-224, 1994.

ARVANITTOYANNIS, I. et al. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 2-3, p. 89-104, 1998.

AVELLA, M. et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467-474, 2005.

BAGHERI, R.; DARVISHI, R. Study of the effect of natural weathering on degradation of Polypropylene/starch filled polymer containing photo initiators by spectroscopic methods. **International Journal of Plastics Technology**, p. 1-12, 2015.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. Elsevier Science, 2009.

BENÍTEZ, A. et al. Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 2, p. 490-501, 2013.

BIKIARIS, D. et al. Mechanical properties and biodegradability of LDPE blends with fatty-acid esters of amylose and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 7, p. 1089-1100, 1999.

BURDOCK, G. A.; CARABIN, I. G. Safety assessment of myristic acid as a food ingredient. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 4, p. 517-529, 2007.

CACCIARI, I. et al. **Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced**: *Applied and Environmental Microbiol.* 59: 3695-3700 p. 1993.

CARLSTEDT, J. et al. Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 62-69, 2015.

CERCLÉ, C.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 138-148, 2013.

CHABRAT, E. et al. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 238-246, 2012.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 2, p. 185-202, 1997.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 2, p. 341-351, 2003.

CHUNG, Y.-L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 391-396, 2010.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber São Paulo, 2009. ISBN 858809844X.

DONOVAN, J. W. Phase transitions of the starch–water system. **Biopolymers**, v. 18, n. 2, p. 263-275, 1979.

EUBELER, J. P. et al. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1057-1072, 2009.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B. D.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, p. 674-680, 2006.

FERREIRA, W. H. et al. Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. **Industrial Crops and Products**, v. 52, n. 0, p. 38-45, 2014.

**GHOSH, P. 11.** Polymer Blends and Composites. In: (Ed.). **Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites, Third Edition**. India: McGraw Hill Education, 2011.

GHOSH, S.; PAL, S.; RAY, S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-17, 2013.

GLENN, G. M. et al. Chapter 15 - Starch Plastic Packaging and Agriculture Applications. In: AVÉROUS, P. J. H. (Ed.). **Starch Polymers**. Amsterdam: Elsevier, 2014. p.421-452. ISBN 978-0-444-53730-0.

GOMES, A. S.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Agentes Compatibilizantes não Reativos para Blendas Poliméricas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.2, n.2, p.19-24, 1992.

HARPER, C. 8. PLASTICS RECYCLING AND BIODEGRADABLE PLASTICS. In: (Ed.). **Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance**. United States: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2006. ISBN 9780071460682.

HEYDARI, A.; ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. **Materials & Design**, v. 50, n. 0, p. 954-961, 2013.

HOOVER, R. et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399-413, 2010.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W. S. Determination of Total Amylose Content of Starch. In: (Ed.). **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**: John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 9780471142911.

HOQUE, M. E. et al. Sago Starch-Mixed Low-Density Polyethylene Biodegradable Polymer: Synthesis and Characterization. **Journal of Materials**, v. 2013, p. 7, 2013.

HUANG, C.-Y. et al. Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 95-105, 2005.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E96-E108, 2012.

IBEH, C. C. **Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications**. CRC Press, 2011. ISBN 9781420093841.

INCEOGLU, F.; MENCELOGLU, Y. Z. Transparent low-density polyethylene/starch nanocomposite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 1907-1914, 2013.

IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 147-157, 2008.

ISHIGAKI, T. et al. Effect of UV irradiation on enzymatic degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 3, p. 505-510, 2002.

JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494-504, 2005. ISSN 1521-379X.

KAHAR, A. W. M.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride as a compatibilizer on the morphology and tensile properties of (thermoplastic tapioca starch)/ (high-density polyethylene)/(natural rubber) blends. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 18, n. 1, p. 65-70, 2012.

KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Rheological and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic starch blend. **Polymer Bulletin**, v. 68, n. 4, p. 1079-1091, 2012/03/01 2012a.

\_\_\_\_\_. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. **Polymer Science Series A**, v. 54, n. 2, p. 165-176, 2012/02/01 2012b.

KAUR, B. et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398-404, 2012.

KHORAMNEJADIAN, S. **Microbial Degradation of Starch Based Polypropylene: Journal of Pure and Applied Microbiology**. v.7, 2013.

LAGARON, J. M.; LOPEZ-RUBIO, A. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 11, p. 611-617, 2011.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

LIU, W.; WANG, Y. J.; SUN, Z. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 13, p. 2904-2911, 2003.

LU, D. R.; XIAO, C. M.; XU, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. **Express Polymer Letters**, v. 3, n. 6, p. 366-375, 2009.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429-442, 2008.

MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook: William Andrew Publishing/Plastics Design Library 1998.**

MANSON, J. A. **Polymer blends and composites**. New York, N.Y.: Springer Science + Business Media, LLC., 1928.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 79-85, 2016.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Life cycle assessment of bio-based products: a disposable diaper case study. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, p. 1-12, 2013.



MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L. Biodegradable Polymers and Their Practical Utility. In: (Ed.). **Thermoplastic Starch**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p.1-33. ISBN 9783527628216.

MONTAGNA, L. S.; FORTE, M. M. D. C.; SANTANA, R. M. C. Study on the accelerated biodegradation of PP modified with an organic pro-degradant additive. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, 2014.

NAKAMURA, E. M. et al. Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162–163, n. 0, p. 236-241, 2005.

NAVARRO, R. F.; D'ALMEIDA, J. R. M.; RABELLO, M. S. Elastic properties of degraded polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 2167-2174, 2007.

NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 446-453, 2007.

OBASI, H. C.; IGWE, I. O.; MADUFOR, I. C. Effect of Soil Burial on Tensile Properties of Polypropylene/Plasticized Cassava Starch Blends. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, p. 5, 2013.

ODUOLA, M. K. A. A. P. O. Effect of Starch on the Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 3, n. FEBRUARY, p. 1--8, 2015.

OJEDA, T. et al. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 703-707, 2011.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 159-164, 2012.

\_\_\_\_\_. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614-2618, 2012.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 1, p. 1-9, 2005.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites. **Polymer Composites**, 2014.

PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425-433, 2010.

QI, L. et al. UV photodegradation of polypropylene thick bars containing rutile-type TiO<sub>2</sub> nanorods. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 7, p. 834-843, 2014.

RABEK, J. F. **Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods**. Springer Netherlands, 1994. ISBN 9780412584800.

\_\_\_\_\_. **Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods**. Springer Netherlands, 2012. ISBN 9789401112741.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno: Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros**, v. 7, p. 47-57, 1997. ISSN 0104-1428.

RAHMAT, A. R. et al. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 8, p. 2370-2377, 10/15/ 2009. ISSN 0928-4931.

RAJAKUMAR, K. et al. Natural Weathering Studies of Polypropylene. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, n. 3, p. 191-202, 2009.

RATANAKAMNUAN, U.; AHT-ONG, D. Photobiodegradation of low-density polyethylene/banana starch films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 4, p. 2725-2736, 2006.

RAZZA, F.; INNOCENTI, F. D. Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 7, p. S301-S309, 2012.

ROBESON, L. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. **Polymers**, v. 6, n. 5, p. 1251, 2014.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1517-1526, 2003.

ROSA, D. S. et al. Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 1, p. 181-186, 2010.

ROY, S. B. et al. Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 5, p. 3078-3086, 2011.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E63-E69, 2012.

\_\_\_\_\_. Study on ternary low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, n. 0, p. 126-133, 2015.

SAMPER-MADRIGAL, M. D. et al. The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene–thermoplastic starch blends for environmentally friendly films. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 2, p. 863-872, 2015.

SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilisation**. London ; New York : New York, NY, USA: Elsevier Applied Science ; Sole distributor in the USA, Elsevier Science Pub. Co., 1990a.

\_\_\_\_\_. Photo-biodegradable plastics: Their role in the protection of the environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 29, n. 1, p. 135-154, 1990b.

\_\_\_\_\_. **Polymers and the Environment**. Royal Society of Chemistry, 1999. ISBN 9780854045785.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.

\_\_\_\_\_. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 748-755, 2007.

SHOGREN, R. L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, v. 19, n. 2, p. 83-90, 1992.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 395-401, 2005.

SIMONETTA, M.; CARRA, S. General and theoretical aspects of the COOH and COOR groups. In: (Ed.). **Carboxylic Acids and Esters (1969)**: John Wiley & Sons, Ltd., 1969. p.1-52. ISBN 9780470771099.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561-584, 2008.

SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, p. 24-30, 2000. ISSN 0104-1428.

ST-PIERRE, N. et al. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647-655, 1997.

TAGHIZADEH, A. A. S. P. A. F. B. D. High molecular weight plasticizers in thermoplastic starch/polyethylene blends. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1799-1811, 2013.

TAGUET, A. et al. Toughening mechanisms in interfacially modified HDPE/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, n. 0, p. 222-229, 2014.

TAGUET, A.; HUNEAULT, M. A.; FAVIS, B. D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. **Polymer**, v. 50, n. 24, p. 5733-5743, 2009.

TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.

UTRACKI, L. A. **POLYMER BLENDS HANDBOOK**. P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands.: Kluwer Academic Publishers, 2002.

WARYAT, M. et al. **Using of a Compatibilizer to Improve Morphological, Physical and Mechanical Properties of Biodegradable Plastic From Thermoplastic Starch/LLDPE Blends**: International Journal of Engineering & Technology: 115-122 p. 2013.

WHITE, J. L.; MIN, K. Development of polymer blend phase morphology during processing. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 16, n. 1, p. 19-39, 1988.

XIE, F. et al. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 229-234, 2008.

YU, L.; CHEN, L. Polymeric Materials from Renewable Resources. In: (Ed.). **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.1-15. ISBN 9780470391501.

YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, n. 2, p. 179-184, 2001.

YUN, Y.-H.; NA, Y.-H.; YOON, S.-D. Mechanical Properties with the Functional Group of Additives for Starch/PVA Blend Film. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 1, p. 71-78, 2006.

ZHANG, Z. et al. Effect of carbon dioxide enrichment on health-promoting compounds and organoleptic properties of tomato fruits grown in greenhouse. **Food Chemistry**, v. 153, p. 157-163, Jun 15 2014.

ŻUCHOWSKA, D.; STELLER, R.; MEISSNER, W. Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 2-3, p. 471-480, 1998.