

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÓ-OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
PCL, PEBD E SUAS BLENDS SOB ENVELHECIMENTO TÉRMICO**

Autor: Maira de Lourdes Rezende

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Itatiba – SP

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÓ-OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
PCL, PEBD E SUAS BLENDS SOB ENVELHECIMENTO TÉRMICO**

Autor: Maira de Lourdes Rezende

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade São Francisco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Itatiba - SP

2007

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÓ-OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
PCL, PEBD E SUAS BLENDS SOB ENVELHECIMENTO TÉRMICO**

Autor: Maira de Lourdes Rezende

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa
Orientador e Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dra. Silmara das Neves

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine

PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

Ao longo dos trabalhos desenvolvidos durante este trabalho, foram geradas as seguintes publicações:

Artigos publicados/submetidos em periódicos

1- CALIL, Maria Regina; GABOARDI, Flávia; BARDI, Marcelo Augusto Gonçalves; REZENDE, Maira de Lourdes; ROSA, Derval dos Santos. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and α -amylase. **Polymer Testing**, **26 (2)**, p. 257-261, 2007.

2- REZENDE, Maira de Lourdes; GUEDES, Cristina das Graças Fassina; ROSA, Derval dos Santos; FECHINE, Guilhermino José Macêdo. Investigation of the addition of calcium stearate on the properties of low density polyethylene/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Journal of Materials Science**, 2007. (Artigo Submetido)

3- REZENDE, Maira de Lourdes; GABOARDI, Flávia, ROSA, Derval dos Santos; CALIL, Maria Regina; CARVALHO, Celso Luis; TAVARES, Maria Inês Bruno. Termoplastic starch: mechanical and morphological properties and evaluation of enzymatic degradation by the quantification of glucose. **Carbohydrate Polymers**, 2007. (Artigo Submetido)

4- CORRÊA, Maria Clara Silveira; REZENDE, Maira de Lourdes; NASCENTE, Pedro Augusto de Paula; ROSA, Derval dos Santos; AGNELLI, José Augusto Marcondes. Surface Composition and Morphology of Poly(3-hydroxybutyrate) Exposed to Biodegradation. **Polymer Testing**, 2007. (Artigo Aceito – Disponível online em 05 de fevereiro de 2008)

Trabalhos publicados/submetidos em eventos científicos

- 1- REZENDE, Maira de Lourdes; ROSA, Derval dos Santos. Avaliação da biodegradabilidade de blendas de PCL e PEBD por meio de diferentes métodos. In: Encontro de Pós-Graduação, IV, 2006, Itatiba. **Anais do Encontro de Pós-Graduação, IV**, 2006, CD-ROOM.
- 2- CORRÊA, Maria Clara Silveira; REZENDE, Maira de Lourdes; NASCENTE, Pedro Augusto de Paula; ROSA, Derval dos Santos; AGNELLI, José Antônio Marcondes. Caracterização da superfície de polímeros biodegradáveis. In: XXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2006, Itatiba. **Resumos (CD)**, 2006.
- 3- CORRÊA, Maria Clara Silveira; REZENDE, Maira de Lourdes; NASCENTE, Pedro Augusto de Paula; ROSA, D. S., AGNELLI, José Augusto Marcondes. Surface characterization of biodegradable PHB. In: 41st International Symposium on Macromolecules - MACRO, 2006, Rio de Janeiro. **Proceedings (CD)**, 2006.
- 4- COSTA, Adriana Zagato; REZENDE, Maira de Lourdes; GABOARDI, Flávia, ROSA, Derval dos Santos. Evaluation of Mechanical and Biodegradation Properties of PCL/PVC Blends. In: V Encontro da SBPMat, 2006, Florianópolis. **Proceedings (CD)**, 2006.
- 5- REZENDE, Maira de Lourdes; ROSA, Derval dos Santos. Avaliação da influência da pró-oxidação nas propriedades de PCL, PEBD e suas blendas sob envelhecimento térmico. In: Encontro de Pós-Graduação, V, 2007, Itatiba. **Anais do Encontro de Pós-Graduação, V**, 2007, CD-ROOM.
- 6- CORRÊA, Maria Clara Silveira; REZENDE, Maira de Lourdes; ROSA, Derval dos Santos; NASCENTE, Pedro Augusto de Paula; AGNELLI, José Augusto Marcondes. SURFACE CHARACTERIZATION OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) EXPOSED TO BIODEGRADATION In: The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Salvador, 2007.

- 7- REZENDE, Maira de Lourdes; GUEDES, Cristina das Graças Fassina; ROSA, Derval dos Santos. Avaliação da pró-oxidação de blendas de PCL/PEBD. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 9, 2007, Campina Grande, 2007.

- 8- REZENDE, Maira de Lourdes; GUEDES, Cristina das Graças Fassina; ROSA, Derval dos Santos, FECHINE, Guilhermino José Macêdo. Evaluation of thermal ageing on mechanical, thermal and morphological behavior of PCL/LDPE with addition of Calcium Stearate. In: Brazilian MRS Meeting, 6, 2007, Natal.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Mauro e Claudete e aos meus avós Washington (*in memorian*) e Lourdes

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para sua concretização. Ao longo desta etapa de minha vida convivi com muitas pessoas, algumas diariamente, outras esporadicamente, mas todas tiveram um papel muito importante neste trabalho, e a estas pessoas especiais, com as quais muito aprendi, presto meus agradecimentos:

Primeiramente à Deus, por todas as coisas;

Ao Rodrigo Delforno, que não mediu esforços para me ajudar, por estar sempre presente, pela paciência, dedicação, companheirismo e pelas “montanhas” que moveu em meu auxílio;

À toda minha família, em especial ao meu pai, pelos ensinamentos e exemplos de simplicidade e honestidade e à minha mãe pela paciência e dedicação;

Aos meus irmãos Mayara e Maurinho, pelo companheirismo, carinho e apoio;

À minha amada avó Lourdes, pelo apoio inestimável, incentivo, ensinamentos de vida, confiança e credibilidade;

Ao meu saudoso e amado avô Washington, que na infância me ensinou o que precisava aprender: que a verdade sempre está onde existe a Fé;

Aos meus queridos tios (Marta, Maury e Marilda) e primos (João Pedro, Maria Heloiza, Felipe e Carol), que sempre estiveram presentes, agradeço o otimismo e confiança. À Carol agradeço a troca de experiências e amizade e desejo-lhe boa sorte em seu mestrado!

Aos membros do Laboratório de Polímeros Biodegradáveis e Soluções Ambientais, que se tornaram minha segunda família durante esta trajetória:

Ao Prof. Derval, por me iniciar e conduzir ao caminho da Engenharia de Materiais, pelos ensinamentos, amizade, orientação, confiança e motivação;

À Prof^ª. Cristina Guedes, pelas imensuráveis colaborações em muitas etapas deste trabalho, as quais foram de grande valia;

À Prof^ª. Regina Calil, por suas indispensáveis e indiscutíveis contribuições;

À Flávia Gaboardi, amiga de uma década, pelo companheirismo, amizade, cooperação e incentivo;

À amiga Liliane Viviani, pela amizade, dedicação e alegria de viver com que sempre me acompanhou;

À Juliana Fogaccia que, pelo pouco tempo de convivência, se mostrou uma grande amiga, pelo companheirismo, amizade e cooperação;

Mais uma vez agradeço à minha irmã Mayara, no papel de amiga e companheira de trabalho, com a qual sempre pude contar, por todas as suas contribuições e ensinamentos;

Ao amigo Diogo Grillo, pela cooperação nas etapas iniciais deste trabalho;

Ao amigo Marcelo Bardí, pela amizade e ajudas prestadas ao longo de minhas atividades no laboratório e na monitoria;

Ao amigo Luciano Rigolo, pela amizade e auxílios prestados;

Ao amigo e aluno Gilcimar Cavalcante (Gil), pela cooperação na execução das etapas finais deste trabalho;

À amiga Adriana Costa, pela amizade e pelo fornecimento do pró-oxidante utilizado;

Ao técnico Baptista, pelas ajudas constantes;

À Bel, pela amizade, torcida e por seu admirável conhecimento e amor pelas plantas que pôde contribuir na escolha das sementes utilizadas na etapa final deste trabalho;

Ao ex-colega de laboratório Lincoln, pelo auxílio na etapa de processamento dos materiais utilizados neste trabalho;

À Prof^ª. Neide Mariano, pela amizade, disponibilidade e cuidado com que procurou ministrar suas aulas de Ciência dos Materiais, levando em consideração minha primeira formação e ao corpo docente do PPGSS-ECM da Universidade São Francisco, pelos conhecimentos compartilhados;

Aos amigos Marco, Ricardo, Rogério e Makoto, com os quais tive o prazer de estudar C.M e que muito me ajudaram no início do mestrado;

Aos amigos Juliana Rovere, Dalva Braggion, Kátia Zatta e Marcelo Silva, pela amizade e companheirismo durante esta trajetória;

À Profa. Celena Zani de Souza, que me orientou na graduação e com quem eu tive a oportunidade e a satisfação de trabalhar no laboratório de Anatomia/Biologia da Instituição, pelo apoio, incentivo e amizade;

À Prof^a Iara Fernandes, pela confiança, credibilidade e incentivo;

À Prof^a Silmara Neves, pela atenção e auxílio enquanto Coordenadora do PPGSS-ECM;

Ao Engenheiro Júlio Harada, da BASF S.A., pela confiança e credibilidade;

Ao Prof. Dr. Guilhermino Fechine, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI/USP), pela ajuda com as análises de DSC;

Ao Prof. Dr. Joaquim, da Universidade Federal de São Carlos, pela colaboração nas análises de espectrometria de absorção atômica;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela concessão de equipamentos utilizados na realização das microscopias eletrônicas de varredura;

Aos professores Carlos Corrêa, Guilhermino Fechine, Silmara Neves e Sandra Franchetti, por aceitarem o convite para compor a banca examinadora e pelas valiosas contribuições;

Às empresas Dow Chemical (Union Carbide), Dacarto Benvic e Novozymes pela doação dos materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

A todos, minha gratidão!

**“Raramente nos damos conta de que estamos
cercados pelo Extraordinário.
Os milagres acontecem à nossa volta,
os sinais de Deus nos mostram o caminho,
os anjos pedem para ser ouvidos, mas, como aprendemos
que existem fórmulas e regras para chegar até Deus,
não damos atenção a nada disto.
Não entendemos que Ele está onde O deixam entrar”.**

Paulo Coelho

Resumo

REZENDE, Maira de Lourdes, *Avaliação da influência da pró-oxidação nas propriedades de PCL, PEBD e suas blendas sob envelhecimento térmico*, Itatiba, Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2007, 147 p, Dissertação de Mestrado.

Diversas metodologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de materiais poliméricos. Uma delas envolve a aplicação de polímeros biodegradáveis ou oxibiodegradáveis na substituição dos polímeros convencionais. Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se a poli(epsilon-caprolactona) (PCL), um poliéster alifático susceptível ao ataque de microrganismos. Neste trabalho foram desenvolvidas blendas de PCL e PEBD aditivadas com estearato de cálcio (ECa) e os efeitos da incorporação do aditivo pró-oxidante e do envelhecimento térmico (15 e 30 dias) sobre os comportamentos mecânicos, de fluidez e de biodegradação foram avaliados. Para que fossem atingidos os objetivos desse trabalho, as seguintes etapas foram desenvolvidas: Obtenção das blendas PCL/PEBD/ECa, em diferentes composições (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100, % em massa), obtenção dos filmes, avaliação da biodegradação em solo simulado e avaliação da degradação enzimática mediada pela enzima lipase. Efeitos de ecotoxicidade em solo foram investigados através de germinação de sementes e crescimento de plantas. As amostras foram avaliadas por meio de ensaios mecânicos, quantificação de massa retida, índice de fluidez, DSC, MO e MEV. Os resultados indicaram que a degradação enzimática foi mais efetiva na degradação das blendas 100/0, 75/25 e 50/50. Este resultado é corroborado pela especificidade da enzima lipase sobre a PCL. Após 180 dias de envelhecimento em solo, as blendas obtiveram o mesmo comportamento observado no teste enzimático, porém em maior proporção. Em relação à incorporação de ECa, este promoveu maior rigidez às blendas e promoveu moderada perda de massa nas blendas 25/75 e 0/100, por meio da oxibiodegradação promovida pelo envelhecimento térmico. As propriedades mecânicas foram diminuídas com o tempo de envelhecimento e com o aumento da quantidade de PCL. As análises de crescimento e germinação de plantas comprovaram que o ECa não possui efeitos tóxicos.

Palavras-chaves: Poli(ε-caprolactona) (PCL), Polietileno de baixa densidade (PEBD), Pró-oxidação, Biodegradação, Ecotoxicidade.

Abstract

REZENDE, Maira de Lourdes, *Evaluation of the influence of prooxidation in the properties of PCL, LDPE and their blends by thermal ageing*, Itatiba, Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2007, 147, Dissertação de Mestrado.

Diverse methodologies have been developed with the objective to minimize the environment impact caused by the inadequate discarding of polymers materials. One of them involves the biodegradable or oxibiodegradable polymers application in the substitution of conventional polymers. Amongst biodegradable polymers, it is distinguished I polished it poly(epsilon-caprolactone) (PCL), a aliphatic polyester susceptible to the attack of microorganisms. In this work blends of PCL and LDPE with addition of the calcium stearate (CaS) had been developed and the effect of the incorporation of the additive pro-oxidant and the thermal aging (15 and 30 days) on the mechanical behaviors, melt flow index (MFI) and of biodegradation had been evaluated. So that the objectives of this work were reached, the following stages had been developed: Development of the PCL/PEBD/CaS blends, in different compositions (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100, % in mass), development of the films, evaluation of the biodegradation in simulated soil and evaluation of the enzymatic degradation mediated by the enzyme lipase. Effect of ecotoxicity in the soil is being determined through germination of seeds and growth of plants. The samples had been evaluated by means of mechanical analysis, quantification of lost mass, melt flow index, DSC, optical microscopy and MEV. The results had indicated that the enzymatic degradation was more effective in the degradation of blends 100/0, 75/25 and 50/50. This result is corroborated by the specificity of the enzyme lipase on the PCL. After 180 days of aging in soil, the blends had the same biodegradation behavior observed in the enzymatic test, however in bigger ratio. In relation to the incorporation of CaS, this promoted greater stiffness to blends and promoted moderate loss of mass in blends 25/75 and 0/100, by means of the oxibiodegradation promoted for the thermal aging. The mechanical properties had been reduced with the time of aging and the increase of the amount of PCL.

Key words: Poly(ϵ -caprolactone) (PCL), Low density polyethylene (LDPE), Prooxidation, Biodegradation, Ecotoxicity.

Índice

ÍNDICE.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	ix
NOMENCLATURA.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1. Advento dos materiais poliméricos.....	03
2.2. Mercado de polímeros.....	03
2.3. Polímeros e Meio Ambiente.....	05
2.4. Polímeros Biodegradáveis.....	06
2.5. Blendas Poliméricas.....	09
2.6. Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	12
2.7. Polietileno e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	14
2.8. Degradação de polímeros.....	17
2.9. Degradação termooxidativa.....	18
2.10. Aditivos pró-oxidantes.....	20
2.11. Estearatos metálicos.....	21
2.12. Toxicidade apresentada por estearatos metálicos.....	23
2.13. Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos dos metais.....	27
2.14. Biodegradação.....	28

2.15. Biodegradação do PE.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. Materiais.....	32
3.1.1. Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	32
3.1.2. Polietileno de baixa densidade (PEBD).....	33
3.1.3. Estearato de Cálcio (ECa).....	33
3.2. Aditivação dos polímeros com ECa.....	33
3.3. Preparação dos filmes.....	35
3.4. Envelhecimento térmico.....	35
3.5. Caracterização dos materiais.....	36
3.5.1. Índice de fluidez.....	36
3.5.2. Propriedades mecânicas.....	37
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	38
3.5.4. Microscopia óptica.....	39
3.5.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
3.6. Avaliação da (bio)degradação.....	39
3.6.1. Degradação enzimática.....	39
3.6.2. Biodegradação em solo simulado.....	40
3.6.2.1. Preparação do solo simulado.....	41
3.6.3. Análise do solo simulado.....	42
3.6.3.1. Determinação do pH.....	42
3.6.3.2. Determinação do teor de matéria orgânica.....	42
3.6.3.3. Determinação do carbono total.....	42

3.6.3.4. Determinação do teor de nitrogênio.....	43
3.6.3.5. Avaliação de possíveis efeitos ecotoxicológicos.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1. Obtenção das blendas.....	46
4.2. Obtenção dos corpos-de-prova.....	46
4.3. Índice de Fluidez.....	47
4.4. Propriedades mecânicas.....	51
4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	70
4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
4.7. Degradação enzimática.....	86
4.8. Biodegradação em solo simulado.....	89
4.8.1. Análises do solo simulado.....	89
4.8.2. Avaliação da biodegradação em solo simulado.....	89
4.9. Avaliação de efeitos ecotoxicológicos.....	95
4.10. Análises de resíduos metálicos por espectrometria de absorção atômica.....	107
5. CONCLUSÕES.....	109
6. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	111
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
8. ANEXO A – GLOSSÁRIO.....	120

Lista de Figuras

Figura 2.1: Segmentos de aplicações de polímeros no Brasil.....	05
Figura 2.2: Estrutura química da PCL.....	12
Figura 2.3: Estrutura química do PEBD.....	15
Figura 3.1: Fluxograma da metodologia utilizada.....	32
Figura 3.2: Extrusora utilizada na preparação das blendas.....	34
Figura 3.3: Prensa hidráulica utilizada na preparação dos filmes.....	35
Figura 3.4: Estufa tipo BOD utilizada no envelhecimento térmico.....	36
Figura 3.5: Plastômetro utilizado na determinação do índice de fluidez.....	37
Figura 3.6: Máquina de ensaio universal utilizada na determinação das propriedades mecânicas.....	38
Figura 3.7: Microscópio eletrônico de varredura.....	38
Figura 3.8: Microscópio óptico.....	39
Figura 3.9: Banho-maria utilizado no ensaio de degradação enzimática.....	40
Figura 3.10: Solo simulado.....	41
Figura 3.11: Acondicionamento das amostras submetidas ao ensaio em solo simulado.....	41
Figura 4.1: Ilustração dos <i>pellets</i> obtidos por extrusão. (a) PCL/PEBD, (b) PCL/PEBD/ECa.....	45
Figura 4.2: Ilustração dos corpos-de-prova. (a) PCL/PEBD, (b) PCL/PEBD/ECa.....	46
Figura 4.3: Índice de fluidez da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	48

Figura 4.4: Índice de fluidez da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	49
Figura 4.5: Índice de fluidez da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	50
Figura 4.6: Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	51
Figura 4.7: Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	52
Figura 4.8: Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	54
Figura 4.9: Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	55
Figura 4.10: Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	56
Figura 4.11: Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.....	57
Figura 4.12: Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	58
Figura 4.13: Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	59
Figura 4.14: Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	60
Figura 4.15: Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	61
Figura 4.16: Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	62

Figura 4.17: Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.....	63
Figura 4.18 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	64
Figura 4.19 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	65
Figura 4.20 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	66
Figura 4.21 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	67
Figura 4.22 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	68
Figura 4.23 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.....	69
Figura 4.24: Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e das blendas de PCL/PEBD, sem envelhecimento térmico, sob aquecimento.....	73
Figura 4.25: Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e das blendas de PCL/PEBD, aditivados com ECa, sem envelhecimento térmico, sob aquecimento.....	74
Figura 4.26: Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e da blenda 50/50 de PCL/PEBD, com envelhecimento térmico de 30 dias, sob aquecimento.....	75
Figura 4.27: Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e da blenda 50/50 de PCL/PEBD, aditivados com ECa, após envelhecimento térmico de 30 dias, sob aquecimento.....	76
Figura 4.28: MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico. (a) 100/0 ; (b) 100/0 _{ECa0,3} ; (c) 75/25; (d) 75/25 _{ECa0,3} ; (e) 50/50;	

(f) 50/50 _{E_{Ca}0,3} ; (g) 25/75; (h) 25/75 _{E_{Ca}0,3} ; (i) 0/100; (j) 0/100 _{E_{Ca}0,3} . (Aumento de 1000×).....	77
Figura 4.29: MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do E _{Ca} , com envelhecimento térmico de 15 dias. (a) 100/0 ; (b) 100/0 _{E_{Ca}0,3} ; (c) 75/25; (d) 75/25 _{E_{Ca}0,3} ; (e) 50/50; (f) 50/50 _{E_{Ca}0,3} ; (g) 25/75; (h) 25/75 _{E_{Ca}0,3} ; (i) 0/100; (j) 0/100 _{E_{Ca}0,3} . (Aumento de 1000X).....	79
Figura 4.30: MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do E _{Ca} , com envelhecimento térmico de 30 dias. (a) 100/0 ; (b) 100/0 _{E_{Ca}0,3} ; (c) 75/25; (d) 75/25 _{E_{Ca}0,3} ; (e) 50/50; (f) 50/50 _{E_{Ca}0,3} ; (g) 25/75; (h) 25/75 _{E_{Ca}0,3} ; (i) 0/100; (j) 0/100 _{E_{Ca}0,3} . (Aumento de 1.000X).....	80
Figura 4.31: MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do E _{Ca} , não-envelhecidos termicamente, após 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.....	82
Figura 4.32: MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do E _{Ca} , envelhecidas termicamente por 15 dias, após 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.....	83
Figura 4.33: MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do E _{Ca} , envelhecidas termicamente por 30 dias, após 30 e 60 dias de envelhecimento em solo simulado.....	85
Figura 4.34: Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do E _{Ca} submetidas à degradação enzimática.....	87
Figura 4.35: Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do E _{Ca} , sem envelhecimento térmico, submetidas à biodegradação em solo simulado.....	90
Figura 4.36: Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do E _{Ca} , com envelhecimento térmico de 15 dias, submetidas à biodegradação em solo simulado.....	91
Figura 4.37: Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do E _{Ca} , com envelhecimento térmico de 30 dias, submetidas à biodegradação em solo simulado.....	92

Figura 4.38 – Comparação das massas das espécies vegetais cultivadas em solo virgem.....	95
Figura 4.39 – Comparação das massas das espécies vegetais cultivadas em solo virgem.....	96
Figura 4.40 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras não envelhecidas termicamente.....	97
Figura 4.41 – Massas das mudas de feijão cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras não envelhecidas termicamente.....	98
Figura 4.42 – Massas das mudas de arroz cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras não envelhecidas termicamente.....	99
Figura 4.43 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.....	100
Figura 4.44 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.....	101
Figura 4.45 – Massas das mudas de arroz cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.....	102
Figura 4.46 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.....	103
Figura 4.47 – Massas das mudas de feijão cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.....	104
Figura 4.48 – Massas das mudas de feijão cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.....	105
Figura 4.49 – Evidência de fototropismo apresentado por mudas de rabanete.....	106

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Projeção da demanda mundial por termoplásticos (em milhões de t).....	04
Tabela 2.2: Definições de polímeros degradáveis, biodegradáveis e compostáveis.....	08
Tabela 2.3: Agentes de degradação e tipos de degradação [35].....	18
Tabela 2.4: Metais que podem causar efeitos tóxicos quando presentes em materiais plásticos para aplicações em embalagens de alimentos.....	24
Tabela 2.5: Quantidade permitida de metais presentes em lodo de esgotos.....	25
Tabela 2.6: Valores de metais pesados permitidos em composto de lixo urbano de alguns países.....	26
Tabela 2.7: Níveis de metais aceitáveis no solo.....	27
Tabela 3.1: Temperaturas de extrusão dos materiais puros e suas blendas.....	34
Tabela 3.2: Categorias e respectivas espécies de plantas submetidas à análise ecotoxicológica.....	44
Tabela 4.1: Temperaturas de fusão (T_f °C) e cristalinidade dos polímeros sem envelhecimento térmico.....	70
Tabela 4.2: Temperaturas de fusão (T_f °C) e cristalinidade dos polímeros com envelhecimento térmico de 30 dias.....	72
Tabela 4.3: Microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas sem e com a adição de ECa, sem envelhecimento térmico.....	88
Tabela 4.4: Resultados de análise do solo simulado utilizado no ensaio de biodegradação.....	89
Tabela 4.5: Microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas sem e com a adição de ECa, sem envelhecimento térmico.....	93

Tabela 4.6: Microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas sem e com a adição de ECa, envelhecidas termicamente por 15 dias.....	94
Tabela 4.7: Teores de Ca presentes em solo simulado, após biodegradação de diferentes amostras poliméricas.....	107

Nomenclatura

Siglas

ASM – American Society Materials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

PCL – poli(ϵ -caprolactona)

PEBD – polietileno de baixa densidade

UV – Ultra Violeta

E_{Ca} – Estearato de Cálcio

OECD – Organisation for economic co-operation and development

PHB – poli(β -hidroxibutirato)

PLA – poli(ácido lático)

T_f – Temperatura de Fusão

T_m – Temperatura de Fusão

AC – Acetato de Celulose

PCL-T – poli(ϵ -caprolactona triol)

T_g – Temperatura de transição vítrea

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PDLLA – Ácido poli(lático)

PVA – poli(acetato de vinila)

EMn – Estearato de Manganês

PP – polipropileno

PE – polietileno

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

PVC – poli(cloreto de vinila)

PS – poliestireno

PET – poli(tereftalato de etileno)

PU – poliuretano

LDPE – Low Density Polyethylene
CMAI – Chemical market associates inc.
ISO – International organization for standardization
ASTM – American society for testing and materials
DIN - Deutsches Institut für Normung
PMMA – poli(metal metacrilato)
ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária
CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente
EMBRAPA – Empresa brasileira de pesquisa agropecuária
IF – Índice de fluidez
rpm – rotação por minuto
BOD – Biologic oxygen demand
ABNT – Associação brasileira de normas e técnicas

Símbolos

CO₂ – Dióxido de Carbono
CO – Monóxido de Carbono
 ΔH – Entalpia de fusão
MPa – Mega Pascal
t – Tonelada
 ΔG_m – Energia livre molar de Gibbs
 ΔG_m – Entropia da mistura
 ΔH_m – Entalpia da mistura
 ΔH – Entalpia de fusão
g/cm³ – gramas por centímetro cúbico
mg – miligrama
kg – quilograma
Da – Dalton
m – massa
% - porcentagem
mm – milímetro

min – minuto

J/g – Joules por grama

mL – mililitro

h – hora

pH – potencial hidrogeniônico

°C – Graus Celsius

L – Comprimento

D – Diâmetro

Hz – Hertz

1. Introdução

O uso de polímeros tem se tornado cada vez mais freqüente, no entanto, apesar de amplo, não são apenas benefícios que sua utilização nos tem proporcionado. O problema dos resíduos gerados pelas atividades humanas de origem doméstica ou industrial tornou-se extremamente sério. O vertiginoso desenvolvimento das atividades industriais, aliado ao acentuado crescimento demográfico, provocou um aumento considerável do volume de resíduos sólidos.

Ora, a atitude do homem relativa aos detritos permanece a mesma de antigamente: contenta-se em despejá-los na natureza, tanto no ar como na água, sem se preocupar com o que acontecerá com eles. De um modo geral, a situação não era muito grave quando a velocidade com que se espalhavam esses detritos era proporcional à velocidade com que se degradavam, o que possibilitava, assim, o estabelecimento de certo equilíbrio.

O mesmo já não acontece hoje, pois a natureza e as suas forças de destruição já não se encontram em estado, qualitativamente, nem quantitativamente de reabsorverem o enorme volume de detritos que o homem continua disseminando, sem por vezes os submeter a um tratamento prévio. Tais detritos, pertencentes a numerosas espécies químicas, acumulam-se e envenenam, literalmente, a atmosfera, a terra e a água.

Dentro deste contexto, a comunidade científica e as indústrias transformadoras de plásticos consideram a preservação do meio ambiente como uma das questões fundamentais em seus princípios, desenvolvendo alternativas que promovam o gerenciamento de resíduos poliméricos e minimizem o impacto ambiental ocasionado por seu descarte. Dentre estas alternativas, destacam-se a reciclagem, incineração e a utilização de polímeros biodegradáveis ou oxibiodegradáveis e de suas misturas (blendas) com polímeros oriundos de fontes renováveis e/ou de baixo custo.

Os polímeros biodegradáveis possuem características que permitem que microrganismos promovam sua degradação. Blendas de polímeros biodegradáveis, como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), com materiais mais baratos e de melhor processabilidade como, por exemplo, o polietileno de baixa densidade (PEBD)

constituem uma solução ambiental e de redução de custos para a PCL. O PEBD é um polímero amplamente utilizado devido à sua versatilidade, excelente processabilidade e baixo custo, o que possibilita sua aplicação em diversos setores. Em contrapartida, o PEBD é inerte ao ataque dos microrganismos, o que lhe confere longevidade. O presente trabalho visa conferir alguma biodegradabilidade ao PEBD por meio da incorporação de aditivo pró-oxidante, capaz de induzir o processo de oxidação das cadeias do polímero quando expostos à luz UV ou calor, facilitando assim, o ataque dos microrganismos.

Sendo assim, misturas de PCL e PEBD com aditivo pró-oxidante constituem uma blenda oxi-biodegradável, que pode ser comercialmente viável, do ponto-de-vista econômico e ambiental. Dentro deste contexto, este trabalho teve por objetivos principais o desenvolvimento de blendas de PCL e PEBD, com e sem adição de aditivo pró-oxidante, e a avaliação dos efeitos deste aditivo sobre as propriedades térmicas, mecânicas, de fluidez e de biodegradação dos polímeros e suas blendas, sob envelhecimento térmico.

Os objetivos específicos deste trabalho compreendem:

- 1) Desenvolvimento de blendas de PCL com diferentes proporções, em massa, de PEBD (0, 25, 50, 75 e 100%), com e sem incorporação de aditivo pró-oxidante estearato de cálcio (ECa);
- 2) Caracterização das propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos polímeros puros e suas blendas;
- 3) Avaliação da influência do envelhecimento térmico e da incorporação do aditivo pró-oxidante sobre as propriedades mecânicas, térmicas, de fluidez, morfológicas e de biodegradação dos polímeros e suas blendas;
- 4) Avaliação da (bio)degradabilidade dos materiais por meio de degradação enzimática e biodegradação em solo simulado;
- 5) Avaliação do efeito ecotoxicológico do aditivo pró-oxidante no solo por meio de análise do desenvolvimento e crescimento de plantas, segundo a Norma OECD – 208.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Advento dos materiais poliméricos

Ao longo dos anos, os polímeros foram ocupando um maior espaço em aplicações que tradicionalmente utilizavam outros tipos de materiais, como por exemplo, o ferro, o alumínio, o aço, a madeira e o vidro. Esse avanço foi impulsionado por uma forte inovação tecnológica, que permitiu que os polímeros alcançassem propriedades semelhantes àsquelas apresentadas por outros materiais [1]. Graças a estas propriedades, os polímeros participam de diversos segmentos industriais, tais como embalagens, têxteis, automobilísticos, eletro-eletrônicos, entre outros.

Os polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado já há muitas décadas, possui hoje um papel relevante na sociedade moderna [2].

No Brasil, nos últimos trinta anos, a indústria de polímeros adquiriu um importante *status* em termos de produção, sendo o setor de embalagens fortemente destacado. Entre as diversas aplicações de polímeros, aproximadamente 41% das resinas plásticas consumidas destinam-se a este setor [3].

2.2. Mercado de polímeros

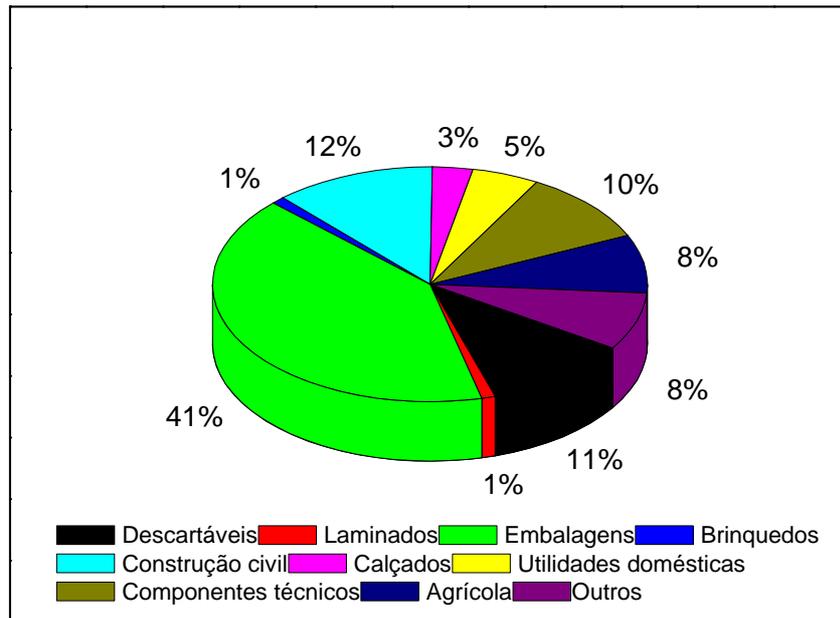
Segundo a consultoria Chemical Market Associates Inc (CMAI), a demanda mundial pelos maiores grupos de plásticos como polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), polietileno (PE), poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET), chegou a 136 milhões de toneladas em 2001. Estima-se que a produção mundial de termoplásticas atingiu, no ano de 2006, a ordem de 140 milhões t/ano, o que sugere uma projeção de cerca de 200 milhões de toneladas/ano em 2015, conforme apresentado na Tabela 2.1. A expansão de mercados consumidores representados por países densamente habitados como a Índia e a China, antecipa um potencial de crescimento da ordem de 5 a 6% ao ano. Por outro lado, a limitação crescente de disponibilidade e as

altas sucessivas do preço do petróleo, demandam, cada vez mais, novas pesquisas referentes ao desenvolvimento de polímeros provenientes de recursos renováveis [2].

Tabela 2.1. Projeção da demanda mundial por termoplásticos (em milhões de t)

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
PEAD	32.172	33.839	35.365	36.861	38.316	39.817	41.465	43.120	44.788
PEBDL	19.972	21.081	22.102	23.078	24.068	25.128	26.216	27.320	28.464
PEBD	18.813	19.196	19.523	19.876	20.239	20.571	20.895	21.216	21.491
PP	45.838	48.318	50.700	52.901	55.078	57.315	59.551	61.811	64.104
PVC	34.155	35.535	36.785	37.996	39.226	40.287	41.372	42.490	43.704
Total	150.950	157.969	164.475	170.712	176.927	183.118	189.498	195.957	202.551

Na segmentação da demanda de polímeros convencionais, representada na Figura 1, destacam-se as áreas de embalagens (41%), descartáveis (11%) e construção civil (12%) [2].



Fonte: Abiplast

Figura 2.1 - Segmentos de aplicações de polímeros no Brasil.

Na área de construção civil é grande a demanda por PVC e seus compostos na confecção de tubos, conexões e revestimentos para cabos elétricos, enquanto nas áreas de embalagens e descartáveis são utilizados principalmente PE e PP.

Estes são os mercados de polímeros que potencialmente podem ser substituídos por polímeros biodegradáveis.

2.3. Polímeros e Meio Ambiente

Antes da revolução industrial, os resíduos eram essencialmente orgânicos e, portanto, suscetíveis de serem atacados com facilidade pelos agentes de destruição e de transformação (bactérias, fungos, etc.). Entretanto, a indústria tem disseminado pelo planeta, produtos mais resistentes e com tempo de vida elevado, causando um impacto ambiental muito mais profundo, tanto no seio das comunidades naturais quanto relativamente ao próprio homem [4].

Tendo em vista a globalização, necessidade de produtos mais práticos e a redução do tempo de vida útil dos produtos, uma maior quantidade de resíduos sólidos urbanos oriundos do atual sistema econômico é gerada [5]. Visto isso, deve-se atentar pela elaboração de estratégias de gerenciamento desses materiais, evitando assim que sejam dispostos de forma incorreta, acarretando prejuízos econômicos (gastos com matéria-prima e energia) e ambientais (poluição do solo e risco de poluição das águas) [5].

Em particular, os artefatos plásticos convencionais produzidos a partir de polímeros sintéticos, são inertes ao ataque imediato de microrganismos, o que faz com que apresentem um tempo longo de vida útil. Dada à principal propriedade da grande maioria dos polímeros - a longevidade - estes, conseqüentemente, têm provocado sérios problemas ambientais após o seu descarte, devido ao grande tempo necessário para a sua degradação [6,7].

Como solução para a problemática ambiental, a comunidade científica vem estudando os chamados polímeros biodegradáveis.

2.4. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são definidos, de maneira geral, como materiais que podem ser degradados por meio da ação de sistemas biológicos, tais como bactérias e fungos, cujo processo ocasione completa assimilação da substância como alimento pelos microrganismos, até que a forma original seja desintegrada, resultando em resíduos atóxicos e seguros ao meio ambiente. [6] Além desta definição geral, existem normas que o definem de diferentes maneiras, que se complementam.

Segundo a ISO: 1472:1998 apud CHANDRA *et al* [8], polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais ocorre uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem variar quando medidas por testes padrões apropriados ao polímero. Tal mudança na estrutura química resulta da ação de microrganismos que ocorrem naturalmente no meio ambiente.

Segundo a ASTM D-833 [9] define-se:

Plástico degradável: plástico que, sob condições ambientais específicas, irá apresentar significativa alteração em sua estrutura química, o que resultará em perdas de algumas propriedades as quais podem variar segundo as medidas realizadas nos métodos de testes padronizados, e de acordo com a aplicação do mesmo durante determinado período de tempo.

Plástico biodegradável: é aquele cujo principal mecanismo de degradação é efetivado pela ação de microrganismos como bactérias, fungos, algas e leveduras.

Segundo a DIN 103.2 [10], polímeros biodegradáveis são aqueles cujo processo de degradação resulta em produtos naturais.

Segundo a ASTM D-20 (1996) [11], polímeros biodegradáveis são aqueles cujas ligações estruturais sofrem cisões por meio de forças físicas, químicas e/ou biológicas no ambiente, resultando na sua fragmentação ou desintegração.

Segundo a Sociedade Japonesa de plásticos biodegradáveis, estes polímeros são transformados em compostos de menor massa molar ao final do processo de degradação mediado por microrganismos.

Um resumo das definições de polímeros degradáveis, biodegradáveis e compostáveis, de acordo com a ASTM 6400-04 [12] é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Definições de polímeros degradáveis, biodegradáveis e compostáveis

Tipos de Plásticos	Definição
Biodegradável	Plástico degradável no qual a degradação é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.
Compostável	Plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO ₂ e água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa significativa quando comparada com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixam quaisquer materiais visíveis, perceptível e tóxico.
Degradável	Plástico “projetado” para sofrer uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em perda de algumas propriedades. As mudanças podem ser avaliadas por ensaios padronizados e que são utilizados em plásticos convencionais.

O interesse pelos polímeros biodegradáveis tem aumentado, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental [13].

Dentre os polímeros biodegradáveis estão os poliésteres alifáticos, como por exemplo, a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), o poli- β -(hidroxibutirato) (PHB), o poli(ácido-lático) (PLA), etc. Os poliésteres alifáticos possuem diferentes propriedades, tais como elevada resistência mecânica e alta taxa de biodegradação, entre outros [14].

No entanto, a utilização de tais polímeros ainda é, para a maioria das empresas, inviável, devido ao seu alto custo quando comparados com polímeros convencionais, como por exemplo, o polietileno de baixa densidade (PEBD), muito utilizado atualmente pela indústria de processamento do plástico, que apresenta um custo de produção de cerca de U\$1 por quilo, enquanto que os polímeros biodegradáveis apresentam custos entre U\$4 e U\$5 por quilo [15].

Uma alternativa para a questão do alto custo desses materiais é a adição de um substrato biodegradável a uma matriz polimérica, buscando induzir a digestão de tal aditivo por microrganismos, o que favorece o esfarelamento da matriz polimérica sintética, ou ainda sua biodegradação [7].

2.5. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de pelo menos dois polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles, visando a obtenção de materiais com propriedades específicas para um determinado uso tecnológico [7].

Nas últimas décadas, a busca de novos materiais com propriedades específicas a cada aplicação e comercialmente viáveis tem despertado grande interesse de pesquisadores. As blendas poliméricas têm se mostrado uma excelente alternativa, uma vez que as propriedades físicas e químicas podem ser alteradas possibilitando a obtenção de materiais poliméricos para uma ampla gama de aplicações [16].

A mistura física de dois ou mais polímeros também possibilita a formulação de polímeros biodegradáveis, na medida em que as blendas formadas podem ser obtidas a partir de misturas de polímeros biodegradáveis em maior velocidade com outros de degradação mais lentas, resultando num produto com propriedades industriais desejáveis e, ao mesmo tempo, degradáveis num tempo considerado satisfatório [3].

A interação entre dois polímeros é o principal fator que determina a morfologia resultante de uma blenda. A morfologia de sistemas binários completamente imiscíveis resulta em um sistema de duas fases: uma fase de um polímero dispersa em uma matriz de outro polímero. Uma outra possibilidade morfológica consiste em uma rede co-contínua e interpenetrante formada por ambos os polímeros [7].

As blendas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular. No caso de blendas imiscíveis há a formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha [17 e 18, 16].

Uma blenda polimérica é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação entre as moléculas, formando então, uma única fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em menor concentração pode ser chamado de soluto e o de maior concentração pode ser chamado de solvente [14].

A miscibilidade das blendas poliméricas é favorecida quando existe um número mínimo de grupos doadores e aceptores de elétrons nos polímeros, para permitir uma interação química, como ligações de hidrogênio. Na falta de grupos capazes de interagir entre si ou impedidos estericamente, a formação de sistemas imiscíveis é favorecida [7].

As blendas poliméricas também são denominadas compatíveis ou incompatíveis independentemente de serem miscíveis ou não. Uma blenda é dita compatível quando apresenta propriedades superiores às dos polímeros que a compõe e incompatível quando esta sinergia de propriedades não é alcançada [64]. Pode-se obter um aumento da compatibilidade por meio do uso de aditivos (compatibilizantes), os quais reduzem as dimensões das partículas dispersas e evitam processos indesejáveis, tais como separação de fases, delaminação, aglomeração ou descascamento [19].

A miscibilidade das blendas poliméricas é, em muitos casos, resultado de interações específicas que ocorrem entre as cadeias poliméricas, como por exemplo dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações iônicas. A formação de uma blenda miscível pode causar mudanças significativas nas propriedades mecânicas e térmicas deste novo material em relação aos polímeros originais [20].

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre de mistura, através da equação de energia livre de Gibbs (equação 2.1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

em que, ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações diferentes para sistemas poliméricos:

- (a) se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes;
- (b) se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio dinâmico;
- (c) se $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Analisando as diferentes situações possíveis, para que uma blenda seja miscível e estável, deve possuir valor negativo para a energia livre de mistura.

A maior parte das blendas não conduz a um sistema polimérico miscível em nível molecular, o que gera um sistema heterogêneo devido à elevada massa molar dos polímeros [17]. Em um sistema polimérico onde há duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é também um fator importante sobre as propriedades mecânicas do produto final.

A morfologia e as propriedades finais das blendas são influenciadas diretamente pelas características dos polímeros utilizados, tais como, as propriedades mecânicas, reológicas e químicas, as condições de processamento e as interações termodinâmicas [21].

De acordo com Meier *et al.* [22], quando os componentes da blenda são polímeros semi-cristalinos ou amorfos, a diminuição da temperatura de fusão é um método freqüentemente utilizado para estudar a miscibilidade entre os componentes. Este método baseia-se no fato de que se um dos componentes é cristalizável, a presença do outro componente amorfo pode influenciar na taxa e na temperatura de cristalização e na temperatura de fusão do primeiro componente da blenda. Se os dois polímeros são termodinamicamente miscíveis e somente um dos componentes é cristalizável, o componente amorfo atua como um diluente para o polímero cristalizável e o resultado é a diminuição da temperatura de fusão (T_m) no equilíbrio.

Meier *et al* [20,22] avaliaram a compatibilidade das blendas de acetato de celulose (AC) e poli(ϵ -caprolactona triol) (PCL-T) e o efeito plastificante da PCL-T em filmes de acetato de celulose e ácido poli acrílico. Os resultados mostraram que a adição de PCL-T promove significativa diminuição da temperatura de fusão do AC devido ao

seu efeito plastificante, indicando forte interação entre os componentes da mistura. Verificaram ainda, que PCL-T como plastificante promove a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas de AC/PCL-T, e que a diminuição no Módulo de Young observada é reflexo do efeito plastificante (PCL-T) nas blendas, o que permite que os filmes poliméricos adquiram maior elasticidade em relação aos polímeros puros.

A fim de obter materiais com melhores características, Vogelsanger et al. [23], prepararam misturas físicas (blendas) de PHB com outros polímeros. O estudo mostrou que a cinética de degradação das blendas é mais acelerada quando comparada com os polímeros individuais, sendo atribuído ao processo de separação de fases dos componentes nas blendas. Também foi verificado que a PCL pode agir como plastificante polimérico, diminuindo o módulo de rigidez e melhorando a processabilidade da blenda.

2.6. Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

A poli(ϵ -caprolactona) é um polímero pertencente à família dos poliésteres alifáticos. Possui baixa temperatura de transição vítrea (entre -60 e -70°C) e se funde a 60°C [3]. Este polímero é altamente cristalino, tenaz e flexível [3]. É um material plástico que apresenta fácil degradação, alta flexibilidade e propriedades mecânicas elevadas quando comparadas ao PEBD [7,14].

A PCL é sintetizada pela polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona. Sua estrutura química é representada pela Figura 2.2.

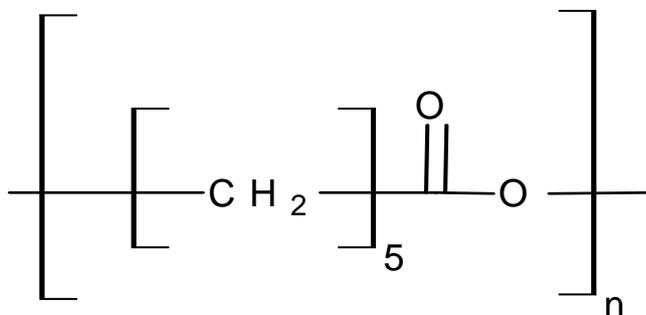


Figura 2.2. Estrutura química da PCL

A PCL é utilizada em aplicações biomédicas, principalmente em liberação controlada de medicamentos e em implantes, devido à sua biocompatibilidade [20]. Apesar de todas essas qualidades, a PCL não possui um preço suficientemente competitivo para substituir os polímeros convencionais. Sendo assim, o desenvolvimento de blendas de PCL com polímeros de baixo custo é uma opção eficaz.

A degradação da PCL na natureza é conhecida, principalmente a degradação enzimática, mediada pela enzima lipase, e a degradação por fungos filamentosos. A última ocorre de maneira seletiva, sendo a região amorfa degradada primeiro, em relação à região cristalina. Esta seletividade é atribuída ao arranjo menos ordenado na região amorfa, que facilita o ataque dos microrganismos [7].

A promoção da biodegradação nas fases amorfas foi comprovada por Rosa *et al.* [24], que investigaram alterações nas propriedades térmicas (ponto de fusão, entalpia de fusão (ΔH) e cristalinidade) do PHB e da PCL, submetidos à moldagem por compressão à quente e à biodegradação por um *pool* de fungos. Os resultados evidenciaram que o processamento do material reduziu a cristalinidade do PHB, aumentando sua fase amorfa, fato que torna o polímero mais suscetível à permeação de água, em uma primeira etapa, seguida por ataque de microrganismos.

Estudos de Chen *et al.* [25] demonstraram os efeitos da enzima lipase na degradação de micropartículas de PCL, cuja taxa aumentou devido à especificidade da enzima. Os autores utilizaram em seus experimentos amostras em forma de filme e micropartículas, cuja comparação comprovou que a área superficial da amostra não apresenta grande influência na taxa de degradação que, por sua vez, pode ser acelerada pela redução da cristalinidade do material.

Gan e colaboradores [14] avaliaram a degradação enzimática e as propriedades térmicas (DSC, difração de raio-X e MEV) de blendas de PCL e ácido poli(lático) (PDLLA) contendo a enzima lipase proveniente de *Pseudomonas*. A degradação enzimática das blendas ocorreu continuamente durante os 6 primeiros dias, cessando quando o filme apresentava 50% de massa residual. Os resultados demonstram que somente a PCL presente nas blendas degradou sob a ação da lipase indicando a seletividade da lipase na promoção da degradação do PCL. As propriedades térmicas e a morfologia das blendas possibilitou a verificação da destruição dos agregados

estruturais de PCL nas blendas, o que confirma novamente a degradação enzimática da PCL nas blendas, na presença de lipase.

Sivalingam, *et al.* [26] também utilizaram a lipase para avaliar a degradação de PCL, poli(vinil acetato) (PVA) e suas blendas. Os resultados mostraram que houve uma drástica redução na degradação do PCL nas blendas, originada pela interação entre os polímeros. A temperatura ótima para a hidrólise de PVA foi 60-65°C e para a degradação da PCL foi 55-60°C para a enzima proveniente de *Candida rugosa* e Novozym 435 (enzima sintetizada), respectivamente.

Ye *et al.* [27] estudaram a degradação *in vitro* de PCL e do ácido poli(lático) (PDLLA) e suas blendas em solução tampão fosfato a 37°C, 45°C e 55°C. A viscosidade intrínseca e a massa residual (massa retida) foram monitorados e os efeitos da composição e temperatura na taxa de degradação foram investigados. A taxa de degradação aumentou com o aumento de PDLLA contido na blenda e a aceleração na taxa de degradação foi obtida quando a proporção, em massa, de PCL e PLA atingiu 32 e 62 % de massa retida, respectivamente. Isso pode ter sido causado pela incompleta separação de microfases nas blendas.

As aplicações dos polímeros relacionam-se às características mecânicas e à morfologia do material [24]. Comparando as propriedades físicas dos polímeros, antes e após o processamento, pode-se inferir sobre suas aplicações e até mesmo construir modelos capazes de prever se ele irá ou não sofrer degradação biológica [28].

Estudos de Matzinos *et al.* [29], envolvendo blendas de PCL /PEBD/amido de milho processadas por extrusão, moldagem por injeção e técnicas de formação de filmes, apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas, resultantes de uma fina fase de dispersão de PCL na matriz PEBD/Amido nos filmes, enquanto que, nas amostras originadas por injeção, houve diminuição nas propriedades, devido à morfologia obtida.

2.7. Polietileno e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno (PE) é um polímero termoplástico da família das poliolefinas, produzido por meio da polimerização do gás de etileno. O polietileno possui uma macromolécula de cadeia longa, na qual as moléculas de etileno são interligadas durante

a polimerização. As moléculas de polietileno podem apresentar ramificações. O grau de ramificação das cadeias, bem como o comprimento das cadeias laterais, tem influência decisiva sobre as características deste polímero [19,30].

Convencionalmente, o PEBD é preparado por polimerização do etileno sob alta pressão (200 – 350 MPa) e apresenta um grau de ramificação grande, sendo poucas ramificações de cadeias longas e muitas de cadeias curtas [30]. Sua estrutura química é ilustrada na Figura 2.3

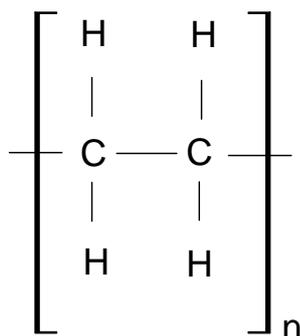


Figura 2.3. Estrutura química do PEBD.

O grau de cristalinidade do PE situa-se entre 40% e 80%, com densidade entre 0,91 a 0,94 g/cm³, dependendo do processo de polimerização e de sua história térmica. O PEBD é um sólido parcialmente cristalino [30].

De acordo com Coutinho et al. [31], o PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, o que justifica sua ampla aplicabilidade.

As propriedades físicas do PEBD são funções de três variáveis estruturais independentes: densidade, massa molar e distribuição da massa molar. À medida que aumenta a densidade (maior cristalinidade), elevam-se: a temperatura de fusão dos cristalitos, a resistência à tração, o módulo de elasticidade (rigidez), a estabilidade aos solventes e a impermeabilidade aos gases e vapores. Em contrapartida, diminuem a resistência ao impacto, a permeabilidade e a resistência à fissura sob tensão. Com o aumento da massa molar, aumentam a resistência ao impacto, a resistência à ruptura e o alongamento à ruptura [30].

Muitas vezes, entretanto, faz-se necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas em um nível muito superior ao que é possível por meio de uma simples alteração dessa estrutura molecular fundamental. Substâncias exógenas, chamadas aditivos, são introduzidas com a finalidade de melhorar ou modificar muitas dessas propriedades e, desse modo, tornar o polímero propício para determinada finalidade. Entre os aditivos típicos estão incluídos os de carga, os agentes plastificantes e estabilizadores, corantes e retardadores de chama [1].

Embora o polietileno seja um polímero sintético e não-biodegradável, sua degradação pode ser acelerada com a incorporação de aditivos, tal como o estearato de cálcio, um pró-oxidante que têm por finalidade oxidar e fragilizar as ligações químicas presentes na matriz polimérica do polietileno, fazendo-o degradar mais rapidamente. A deterioração por oxidação é uma consequência da interação química entre átomos de oxigênio e as moléculas do polímero [32].

Zuchowaska e colaboradores [33] estudaram a estrutura, as propriedades mecânicas e a susceptibilidade a degradação de blendas de polipropileno (PP) ou polietileno (PE) com amido plastificado com glicerol. Monoésteres de glicerol e álcoois graxos foram usados na blenda PE/Amido. Em alguns casos notou-se um aumento da susceptibilidade a biodegradação da fase polimérica. No caso da blenda PE/Amido, o aumento de amido plastificado diminuiu as propriedades mecânicas e o aumento da quantidade de glicerol no amido teve influência oposta. Maiores concentrações de amido e glicerol, isto é, aumento da continuidade da fase de amido, melhorou significativamente a taxa de degradação no solo. Após os testes de envelhecimento, a viscosidade intrínseca do PE extraído das blendas, em geral, diminuiu. Algum aumento da viscosidade, porém, foi observado para algumas amostras de PE/Amido, o que pode ter sido causado por reticulação e ramificação do PE. Análises do PE extraído, mostraram que a intensidade dos picos conectados com diferentes grupos polares diminuiu após envelhecimento biológico. Isto pode ser uma evidência que o ataque microbiano sobre o polímero é direcionado aos lugares onde existem grupos polares. A comparação por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do PE virgem com o PE extraído da blenda antes dos testes de biodegradação mostra um aumento de intensidade do pico correspondente aos grupos hidroxilas secundários, o que pode indicar oxidação parcial do PE devido a sua reação com o amido plastificado com glicerol durante a mistura. Através de análise de FTIR do PP,

observou-se que a existência de grupos hidroxilas nas cadeias de PP aumenta a susceptibilidade a biodegradação, devido à cisão das cadeias poliméricas onde existem grupos polares sem reação adicional de reticulação e ramificação.

2.8. Degradação de polímeros

A degradação de um polímero pode ser ocasionada por vários fatores responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas ou químicas. Esses fatores podem ser decorrentes do processamento ou dos efeitos ambientais sobre os mesmos [3].

Os tipos mais comuns de degradação ocorrem por meio de reações químicas (cisão da cadeia polimérica, eliminação de grupamentos laterais, reticulações e modificação da estrutura química). A degradação quase sempre ocorre por mais de um processo (Tabela 2.3) como no caso da degradação termooxidativa e fotooxidativa, etc.

Durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto que, durante a exposição natural ocorrem a fotooxidação, termooxidação, hidrólise e ozonólise. Em todos os casos forma-se, na quebra de cadeias, macrorradicais que são muito reativos, dando origem a várias reações que podem levar a formação de ramificações, redução da massa molar ou até mesmo a despolimerização [34].

Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores que também influenciam a velocidade de degradação. Na celulose, a alta porcentagem de cristalinidade determina uma velocidade de degradação menor se comparada a do amido, que apresenta baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, pelo menor empacotamento das cadeias.

Tabela 2.3 - Agentes de degradação e tipos de degradação [35]

Agente	Tipo de degradação
Luz (ultra violeta e visível)	Degradação fotoquímica
Microrganismos	Biodegradação
Forças tensionais	Degradação mecânica
Ultrassom	Degradação ultrassônica
Químico (ácidos, gases, solventes, água e sais)	Degradação química, hidrólise
Calor	Degradação térmica
Oxigênio	Oxidação, degradação oxidativa
Calor e oxigênio	Degradação termooxidativa
Luz e oxigênio	Fotooxidação

Dos tipos de degradação citados, a oxidação é indiscutivelmente a mais importante para as poliolefinas e pode ser iniciada por vários meios, especialmente por temperatura e por radiação ultravioleta. As conseqüências gerais da oxidação de materiais poliméricos podem ser generalizadas como: alteração nas propriedades reológicas, perda das propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor e alterações nos aspectos superficiais como amarelamento, fissuramento, perda de brilho e perda de transparência [34].

2.9. Degradação termooxidativa

É a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas elevadas) ou, mais frequentemente, durante o processamento. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula. Alguns polímeros, como o polimetil

metacrilato (PMMA), são mais resistentes à oxidação, enquanto que polímeros insaturados (como algumas borrachas) são facilmente oxidáveis em virtude das ligações duplas presentes.

Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre em reação via radicais livres, um processo de autooxidação que se caracteriza por dois principais aspectos: (i) autocatálise e (ii) pode ser inibida por componentes externos (aditivos). As reações básicas do processo oxidativo compreendem as etapas de *iniciação*, *propagação*, *ramificação* e *terminação*. A iniciação ocorre pela clivagem homolítica de ligações covalentes do polímero (podendo ser na cadeia principal ou não) ou de impureza presente. O radical alquil obtido na iniciação ($R\bullet$) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi ($ROO\bullet$), que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente, dando prosseguimento às reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres, mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos, apenas o ROH e o $R-R$ são estáveis. Daí a natureza autocatalítica das reações oxidativas.

Além da cisão da cadeia, a reação gera produtos reativos ($R\bullet$, $RO\bullet$ e $ROO\bullet$) que continuam a degradação oxidativa. Em temperaturas elevadas a velocidade de cisão da cadeia normalmente é maior do que a de terminação. Esta reação é limitada pela espessura da amostra e pela taxa de difusão do oxigênio e dos produtos voláteis.

Uma característica importante da oxidação é que a presença de íons metálicos pode catalizar a decomposição do polímero ou de hidroperóxidos presentes. Esses íons podem estar presentes como resíduos de catalisadores, traços de metais das máquinas de processamento, na superfície de cargas minerais e como substrato de revestimento ou mesmo adicionado propositadamente na forma de aditivos pró-oxidantes. Uma pequena quantidade de íons pode provocar grandes efeitos degradativos, uma vez que os mesmos não são neutralizados.

2.10. Aditivos pró-oxidantes

O polietileno, como outros polímeros sintéticos, não é biodegradável. Essa característica é devida a alta resistência a ataques de microrganismos que, por sua vez é devida a sua hidrofobicidade, a sua alta massa molar além da falta de grupos funcionais reconhecíveis pelo sistema enzimático microbiano [36]. Cooke [37] mostrou que microrganismos podem degradar parafinas com massa molar de até 450 como o triantadano ($C_{32}H_{66}$). O PEBD possui uma massa molar que situa entre 200.000 e 500.000 Da.

Uma outra razão para a baixa (bio)degradabilidade do polietileno no meio ambiente é a presença de estabilizantes [38]. Estas substâncias estão presentes, mesmo em pequenas concentrações, em todas as preparações comerciais para prevenir a oxidação do PE durante o processamento (pelo fato do PE fundido a altas temperaturas ser sensível à oxidação). Os estabilizantes antioxidantes inibem a oxidação no material no estado sólido, conferindo uma boa durabilidade.

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para facilitar a desintegração do polietileno e promover sua biodegradação, a mais utilizada é incorporação de grupos carbonilas na cadeia polimérica ou na sua geração *in situ* por meio de aditivos pró-oxidantes. Na presença de oxigênio, esses pró-oxidantes iniciam a degradação do polímero pela produção de radicais livres, os quais reagem com o oxigênio, gerando possivelmente, grupos carboxila e cetonas no polietileno oxidado [39, 40]. Temperatura e luz são os principais iniciadores para a oxidação do polietileno contendo aditivos pró-oxidantes. A base dos aditivos pró-oxidantes são os íons de metais de transição adicionados aos polímeros na forma de estearato ou outro complexo ligante, a maioria estearatos de Fe^{+3} , Mn^{+2} ou Co^{+2} . Enquanto que complexo contendo Fe^{+3} desempenha um papel importante no processo de fotooxidação como uma fonte de radicais para a reação de iniciação, os complexos contendo Mn^{+2} ou Co^{+2} são utilizados para a oxidação sem a influência da luz. Esses complexos catalisam a decomposição do peróxido associada com a segmentação das cadeias poliméricas [41]. A ação catalítica dos pró-oxidantes conduz então a uma quebra das cadeias poliméricas e a geração compostos oxidados de baixa massa molar como os ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e aldeídos [42]. A peroxidação conduz a uma modificação hidrofílica da superfície, favorecendo dessa maneira o ataque de microrganismo que por sua vez pode

bioassimilar os produtos de baixa massa molar gerado durante a degradação termooxidativa ou fotooxidativa.

Pelo fato dos pró-oxidantes e das moléculas de oxigênio se situarem na região amorfa do polímero, a oxidação acontece predominantemente nesta região enquanto que a região cristalina permanece intacta [43]. Assim, a degradação é influenciada pelo grau de cristalinidade do polímero.

Macroscopicamente a oxidação causa perda das propriedades mecânicas dos polímeros e fragmentação do filme, os quais, microscopicamente, são causados pela segmentação das cadeias e a interrupção da conectividade com as regiões semicristalina do material [43].

2.11. Estearatos metálicos

A adição de estearatos de metais da primeira série de transição tem mostrado um efeito positivo na degradação termooxidativa do polipropileno, a qual depende fortemente dos grupos de estearatos de metais adicionados ao polímero. De acordo com Osawa e Tsumuri [44] a ordem ou poder catalítico decrescente observado (pela utilização da técnica de quimioluminescência) para os estearatos de metais varia na seguinte ordem: $\text{Co} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Zn} > \text{Ti} >> \text{PP}$ sem aditivos.

Esta ordem catalítica é muito similar para o polietileno de alta densidade (PEAD) [45]. Entretanto seqüências diferentes da ordem catalítica para os metais Mo, Ti, Zn, Pb e alteração dos parâmetros cinéticos da oxidação térmica foram observados para o PEBD em relação ao PEAD. Essa variação do comportamento é devido às extensas ramificações presentes no PEBD [46].

Segundo Albertsson e Karlsson [47], a degradação por fotooxidação pode ser mais evidente em polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e PEAD do que em PEBD. Essa característica deve-se ao fato de que na degradação do PEBD, por fotooxidação, a etapa predominante é a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, ao passo que na degradação termooxidativa a etapa de segmentação das cadeias prevalece sobre a etapa de deformação de ramificações [48].

Estudos sobre a influência de estearato de cobalto na degradação (termooxidativa, fotooxidativa ou natural) de PEBD têm mostrado uma aceleração da taxa da degradação com a adição de estearato de cobalto. Roy *et. al.* [49] observaram que a taxa de degradação é fortemente dependente da concentração de estearato de cobalto presente no material. Entretanto, para altas concentrações (acima de 0,2 % em massa) a degradação pode se iniciar muito rápida não possibilitando assim sua aplicação comercial.

O tipo de envelhecimento (térmico, foto ou natural) também influencia na degradação de PEBD contendo pró-oxidante. Roy *et al.* [50] puderam observar que o envelhecimento térmico tem um efeito degradativo maior do que o envelhecimento por raios-UV ou envelhecimento natural das amostras de PEBD contendo estearato de cobalto. Entretanto, em nenhum dos seus trabalhos [50,51,49] foi observada uma biodegradação evidente dos filmes de PEBD contendo estearato de cobalto. Após 12 meses, os filmes tornaram-se frágeis e quebradiços, sem apresentar uma mudança física, além de que a perda de massa das amostras foi muito insignificante (0,3%) para os filmes contendo 0,1% de estearato de cobalto contra 0,2 % para filmes de PEBD puros.

Misturas de benzil com estearato de cobalto também têm sido utilizadas como agentes pró-oxidantes [49, 50, 51]. Cetonas aromáticas têm sido reportadas como eficientes fotoiniciadores para vários polímeros [52, 53, 54, 55, 56]. A adição de difenilcetona em filmes de PEBD contendo estearato de Césio também mostra um aumento da taxa de degradação fotooxidativa do filme [57]. Entretanto, a adição de benzil ao estearato de cobalto diminui a taxa de degradação por fotooxidação do filme em comparação ao uso de estearato de cobalto puro. Apesar do benzil conter dois grupos cetônicos, sua adição retarda a degradação e inibe o efeito catalítico do estearato de cobalto. Esse efeito é proporcional a concentração de benzil presente na mistura. O efeito retardante do benzil pode ser explicado pela recombinação de radicais.

Resultados similares aos dos estudos com estearato de cobalto têm sido reportados na literatura para o uso de estearato de manganês como aditivos pró-oxidantes em filmes de PEBD e PE [40, 42]. A utilização de filmes de PE e estearato de manganês permitiram observar que a concentração de oxigênio não influencia na taxa da degradação termooxidativa, sendo a temperatura e a concentração de aditivos os

fatores determinantes na aceleração da taxa de degradação. Jakubowick [42] pôde observar que o grau de bioassimilação do filme foi de 60% num período de aproximadamente 180 dias. Em outro estudo, Jakubowicz *et al.*[58] observaram que a umidade do ar e o meio no qual a degradação termooxidativa ocorre influenciam significativamente na taxa da degradação do PE aditivado com estearato de manganês. A umidade do ar aumenta a taxa de degradação e esta é independente do nível de umidade no meio para a faixa de 60 a 100%. Entretanto, para o mesmo nível de umidade e a mesma condição de temperatura, a taxa de degradação termooxidativa em meio de compostagem foi muito menor, em relação aos testes de degradação realizadas em ambiente aberto. Resultados semelhantes foram observados no estudo de Weiland e David [59]. Segundo Jakubowicz *et al.* [58] esse efeito retardante pode ser devido aos componentes líquidos, como a amônia e peróxido de hidrogênio, gerados por microrganismos que neutralizam a ação do estearato de manganês.

A utilização eficaz de carboxilatos de metais de transição e outros complexos metálicos, como aditivos pró-oxidantes, na degradação termo/fotooxidativa de PEBD também tem sido reportada na literatura [47, 60, 59, 40, 41].

2.12. Toxicidade apresentada por estearatos metálicos

Como apresentado, os aditivos pró-oxidantes utilizados no processo de obtenção de polímeros oxi-biodegradáveis são compostos de estearatos metálicos, ou seja, formados de elementos químicos representativos, especialmente por metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição.

Apesar da eficácia destes aditivos na pró-oxidação de materiais poliméricos e suas blends, alguns destes estearatos apresentam em sua composição, metais pesados nocivos ao homem e ao meio ambiente.

Alguns órgãos como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dentre outros, estabeleceram algumas resoluções e normas relacionando metais pesados, seus efeitos tóxicos e ecotoxicológicos e a quantidade permitida em determinados processos.

A Tabela 2.4 apresenta dados referentes à resolução nº 105 [61] (19 de maio de 1999) da ANVISA, que considera a verificação dos metais abordados pela Lei para embalagens e materiais plásticos em contato com alimentos.

Tabela 2.4. Metais que podem causar efeitos tóxicos quando presentes em materiais plásticos para aplicações em embalagens de alimentos

Metais	
arsênio (As)	flúor (F)
boro (B)	mercúrio (Hg)
bário (Ba)	chumbo (Pb)
cádmio (Cd)	antimônio (Sb)
cromo (Cr)	estanho (Sn)
cobre (Cu)	zinco (Zn)

A Tabela 2.5 apresenta a quantidade de metais permitida (em mg) para cada kg de lodo de esgoto, segundo proposta do CONAMA.

Tabela 2.5. Quantidade permitida de metais presentes em lodo de esgotos

Elementos	mg/kg lodo
arsênio (As)	75
cádmio (Cd)	20
cobalto (Co)	150
mercúrio (Hg)	5
molibdênio (Mo)	20
níquel (Ni)	180
chumbo (Pb)	500
selênio (Se)	14
zinco (Zn)	1850

A Norma DIN EM-13432 [62] e algumas normas Americanas também trazem a resolução da quantidade de metal permitida em cada kg de massa seca.

A Tabela 2.6 apresenta dados referentes à Instrução Normativa nº.10 da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), que dispõe sobre os valores permitidos em composto de lixo urbano de alguns países, em mg/kg de material seco.

A Tabela 2.7 apresenta os níveis aceitáveis de metais em solo, segundo a mesma Instrução Normativa da EMBRAPA.

Tabela 2.6 – Valores de metais pesados permitidos em composto de lixo urbano de alguns países

Metais	Países				
	EUA	Itália	Espanha	França	Holanda
boro (B)			3	60	60
cádmio (Cd)	100	8	0,04	7	6
cromo (Cr)		215	2	270	220
cobre (Cu)	200	422	200	250	630
mercúrio (Hg)				4	5
manganês (Mn)	500	875	700	1000	1650
níquel (Ni)			0,76	190	110
chumbo (Pb)		6-5	9	600	900

Tabela 2.7 – Níveis de metais aceitáveis no solo

Metal	Nível permitido no solo (pH < 6,5), em mg/kg
cádmio (Cd)	1
cobalto (Co)	100
cromo (Cr)	600
cobre (Cu)	200
níquel (Ni)	250
chumbo (Pb)	800
zinco (Zn)	100 (pastagem) 700 (outros)

O cálcio (Ca), por exemplo, não é citado em nenhuma destas normas, por não apresentar efeitos tóxicos. É um elemento comumente ingerido pelo homem na forma de medicamentos analgésicos, antitérmicos (paracetamol, por exemplo), etc. Além disso, o Ca é um mineral essencial no desenvolvimento anatomofisiológico animal, além de exercer papel fundamental no desenvolvimento e crescimento dos vegetais.

2.13. Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos dos metais

Possíveis efeitos ecotoxicológicos, promovidos por metais ou estearatos metálicos, além de qualquer outro componente químico, podem ser avaliados pelo método de análise de germinação e crescimento de plantas, segundo a Norma OECD 208 [63], designada para determinar possíveis efeitos tóxicos da incorporação de

substâncias químicas sólidas ou líquidas no solo mediante a germinação de mudas e crescimento de uma variedade de plantas terrestres. Trata-se de uma metodologia potencialmente inovadora, no entanto, as pesquisas e experimentos não têm sido convenientemente divulgados, não sendo assim aproveitado todo o potencial que possa vir a oferecer em matéria de saber científico. A execução da metodologia em questão destaca a relevância da inovação e sua importância quando associada a análises de bio e oxibiodegradação, visando contribuir com a área de materiais poliméricos, uma vez que no Brasil, tais estudos são ainda inéditos.

A realização de um trabalho desta natureza permite a comparação dos métodos estudados e a verificação de sua aplicabilidade e eficiência, além de preencher uma pequena lacuna dentro o vasto campo do conhecimento científico e tecnológico emergente na área de materiais poliméricos.

2.14. Biodegradação

A biodegradação é um processo natural resultante da ação de microrganismos, que pode ocorrer em ambientes aeróbios ou anaeróbios, pelo qual, compostos orgânicos em contato com o meio ambiente são convertidos a compostos mais simples e redistribuídos aos ciclos elementares como o do carbono e do nitrogênio [3,64].

O mecanismo primário da degradação dos polímeros biodegradáveis é sua metabolização por microrganismos. Macromoléculas naturais como proteínas, celulose e amido, assim como álcool polivinílico, poliuretanos derivados de esterdióis, entre outros são geralmente degradadas primeiramente em sistemas biológicos por hidrólise seguida de oxidação [65].

Os testes de biodegradação de polímeros podem ser realizados por meio de vários métodos, desde a avaliação da biodegradação dos plásticos que são lançados diretamente nos lixões e aterros sanitários, contendo uma série de microrganismos indefinidos, até testes em meios sintéticos altamente definidos com culturas selecionadas [66]. Primeiramente, o comportamento do plástico é estudado em meio ambiente natural, com o estudo do solo nos quais são enterrados: solos sedimentares e de compostagem e lodos aeróbios ou anaeróbios, *in situ* ou *ex situ* .

O uso de inóculos não definidos, contendo microrganismos que são capazes de degradar o material a ser testado, tem a desvantagem de conter, não somente fonte de carbono adicional, mas também grande quantidade de microrganismos que não são capazes de degradar o material por si próprios. Tais microrganismos podem metabolizar o produto de degradação, ou seja, aquele formado por enzimas extracelulares, produzidas pelo microrganismo despolimerizante, resultando em competição com o último, retardando ou impedindo o processo de degradação [67]

Isso pode ser solucionado com o uso de microrganismos específicos em culturas puras ou com o uso de uma mistura específica em um meio definido no qual, o plástico a ser testado, seja a fonte de carbono. Muitos autores têm proposto testes *in vitro* para medir a taxa de biodegradação [66,68], outros têm usado misturas definidas de bactérias [69] ou fungos [70,71].

O grau de certeza das condições do teste tem sido determinado por simulações do meio ambiente em escala de laboratório, por otimização e monitoramento das condições de incubação e definição do inóculo. Exemplos de sucessos na aplicação de métodos laboratoriais são os testes em compostos controlados envolvendo digestão aeróbia, no qual a quantidade de carbono liberado é o principal critério de biodegradação. Porém, nem sempre é possível determinar se o passo inicial da degradação, isto é, a despolimerização para a obtenção de produtos com menor massa molar, é devido ao ataque microbiano (enzimático) ou devido à hidrólise química [72].

2.15. Biodegradação do PE

Do ponto de vista químico pode se dizer que microrganismos são capazes de degradar o polietileno, visto que sua estrutura química é similar aos dos alcanos lineares, os quais são biodegradáveis. Albertsson *et al* [47] mostraram que a resistência do polietileno aos ataques de bactérias é dependente da sua massa molar. Posteriormente, Potts *et a. apud* Albertsson *et al.* [47] investigaram a relação entre a massa molar e o crescimento de fungos e verificaram que o polietileno não é biodegradável, porém, moléculas do polímero com massa molar menor que 500 g.mol^{-1}

eram atacadas pelos microrganismos. Dessa forma, para a ocorrência da biodegradação de polímeros sintético é necessário reduzir a sua massa molar. A massa molar constitui um fator determinante no processo de biodegradação, uma vez que microrganismos não conseguem atacar cadeias com massa molar maior que 500 g.mol^{-1} . Recentemente, a biodegradação de cadeias de PEAD com massa molar de até $28.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ocasionada pelo microrganismo *Penicillium simplicissimum* foi reportada [73].

A biodegradação pode ocorrer por dois diferentes mecanismos: hidrobiodegradação e oxi-biodegradação. A primeira ocorre em polímeros naturais como celulose e amido e em poliésteres. Os polímeros sintéticos não sofrem hidrólise sobre condições normais, entretanto, como apresentado anteriormente, após sofrerem uma degradação termo/fotooxidativa, com o intuito de reduzir sua massa molar, esses materiais são facilmente biodegradados na presença de uma variedade de microrganismos. O processo de ataque por microrganismos é uma etapa secundária no processo total de biodegradação do polietileno. A etapa que determina a taxa na qual o polietileno retorna aos ciclos elementares é a degradação termo/fotooxidativa [74]. Dessa forma, a biodegradação do polietileno é afetada pela presença de aditivos pró-oxidantes, exposição à luz e ao calor (degradação termo/fotooxidativa), morfologia, área superficial e massa molar [75]. A principal diferença entre degradação termo/fotooxidativa (abiótica) e biodegradação (biótica) é que na biodegradação o microrganismo obtém energia atacando tanto a parte cristalina quanto parte amorfa do material, enquanto que na degradação abiótica somente a parte amorfa é atacada, tornando o polímero mais organizado após a liberação dos produtos degradados [76]. Essa diferença pode ser comprovada pela alteração na morfologia (diminuição da cristalinidade e espessura da amostra) [76]. A biodegradação de polietileno degradado por termo/fotooxidação ou mesmo envelhecimento natural tem sido reportada recentemente em vários trabalhos [42] [47] [75] [76], os quais demonstraram a assimilação de compostos de baixa massa molar e de compostos de baixa solubilidade, formados a partir do polietileno pré-degradado termicamente, em especial, ácidos carboxílicos em um meio aquoso contendo o microrganismo “*Arthrobacter parrafineus*”.

A presença de compostos insolúveis, que possibilitam a formação de uma superfície microbiana ativa, possibilitará a utilização de substratos insolúveis [77]. Tais compostos são investigado com o crescimento do *Rhodococcus erythropolis* (DSM

43215) [77]. Estes são associados à fatores como crescimento da bactéria na superfície (biofilme), aumento da sua hidrofobicidade e a adesão imediata da bactéria na superfície do substrato insolúvel, além do mecanismo de transporte passivo das moléculas do substrato.

Os microrganismos são capazes de assimilar compostos de baixa massa molar na superfície de polietileno oxidado [78]. O biofilme presente na superfície do PEBD oxidado é mais denso e compacto, enquanto que na superfície do PEAD oxidado são observadas somente *ilhas* de células microbiológicas, o que indica que, provavelmente, boa parte da população de microrganismo persiste na forma de suspensão no meio no qual se encontra [79].

A princípio, existem dois métodos para avaliar a biodegradação. O primeiro utiliza meio complexo natural, com comunidade microbiana definida com uma ampla faixa de envelhecimento, capaz de simular a biodegradação *in situ*, como em solo ou composto orgânico. O segundo trabalha com envelhecimento microbiano definido em um meio sintético, no qual o processo pode ser controlado e reproduzido precisamente, possibilitando a comparação dos resultados obtidos em diferentes laboratórios e deduzindo informações à respeito do mecanismo de biodegradação.

3. Materiais e Métodos

Para um melhor entendimento da parte experimental utilizada no trabalho, a metodologia utilizada está esquematizada na Figura 3.1.

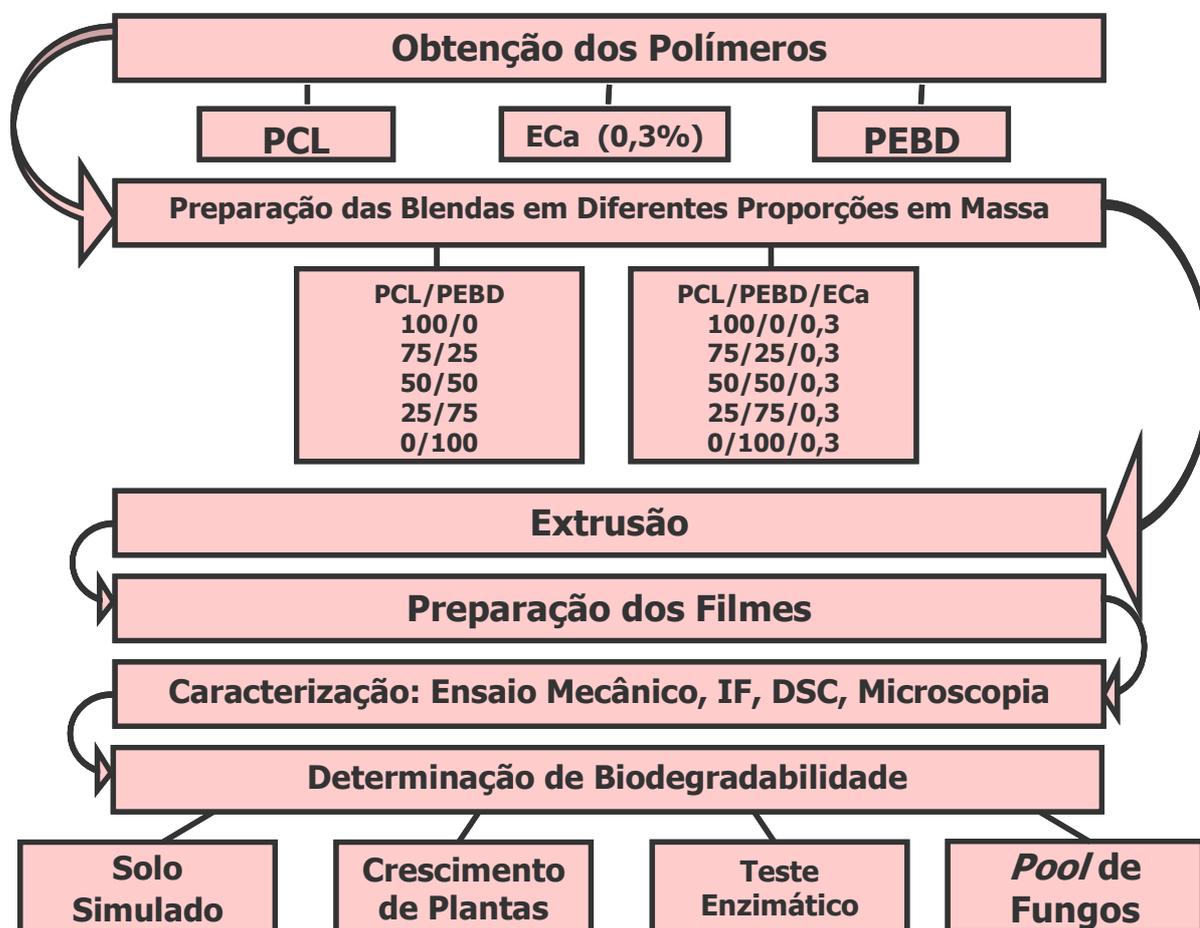


Figura 3.1. Fluxograma da metodologia utilizada

3.1. Materiais

3.1.1. Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

PCL (Tone P-767) com densidade de 1,145 g/cm³ a 23°C e peso molecular de 80.000 g/mol foi fornecida na forma de pellets pela Union Carbide Chemical Ltda. (Cubatão, SP, Brasil).

3.1.2. Polietileno de baixa densidade (PEBD)

PEBD (DUCB 6000 NT), tipo I, classe A-5 (ASTM D 1248) [80], com índice de fluidez de $0,3 \pm 0,1$ g/10 min (190°C, 2,16 kg) (ASTM D 1238) [81] e densidade de $0,920 \pm 0,003$ g/cm³ (ASTM D 1505) [82] foi fornecido na forma de pellets pela Union Carbide Chemical (Cubatão, SP, Brasil).

3.1.3. Estearato de Cálcio (ECa)

Estearato de cálcio (ECa) organometálico ($\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$), CAS 1592-23-0, com teor de cálcio de 6 a 7%, umidade máxima de 3%, retenção máxima em malha 325 de 0,5%, ácido graxo livre máximo de 0,5% e densidade específica a 25°C de 1,0 g/cm³, da marca Chemson, fornecido pela Dacarto Benvic Ltda. (Osasco, SP, Brasil).

3.2. Aditivação dos polímeros com ECa

Os materiais puros e suas blendas, em diferentes proporções (75/25, 50/50 e 25/75, percentual em massa), foram extrudados e granulados em uma extrusora monorosca (L/D=25, sem peneira), tipo H 210 CVA, modelo SG 35 (Cestari Equipamentos Industriais Ltda, Monte Alto, SP, Brasil) (Figura 2). As temperaturas utilizadas durante a preparação das blendas, para as zonas de alimentação 1 e 2, são apresentadas na Tabela 3.1.



Figura 3.2. Extrusora utilizada na preparação das blendas.

A frequência e a rotação da extrusora utilizadas foram de 40 Hz e 150 rpm, respectivamente, para todos os polímeros. As blendas contendo o pró-oxidante foram preparadas com a adição do ECa na forma de *Masterbatch*, na proporção de 0,3 %, em relação ao PEBD e à PCL.

Tabela 3.1- Temperaturas de extrusão dos polímeros e suas blendas

PCL/PEBD (m/m, %)	Temperatura de extrusão (°C)*	
	Zona 1	Zona 2
100/0	60	70
75/25	100	110
50/50	100	110
25/75	120	130
0/100	130	140

*Foram adotadas as mesmas temperaturas para cada formulação com ou sem a adição de ECa.

3.3. Preparação dos filmes

Os polímeros e suas blendas foram moldados por compressão na forma de filmes (180 mm × 180 mm × 1 mm), com o auxílio de uma prensa hidráulica modelo MA 098 (Marconi Equipamentos e Calibração para Laboratórios, Piracicaba, SP, Brasil) (Figura 3.3). Para a PCL e suas blendas 75/25 (PCL/PEBD) e 75/25_{0,3} (PCL/PEBD_{Eca}), a temperatura utilizada durante a compressão foi de 130 ± 5 °C, durante 4 min, mantidas a 10 t, enquanto que, para as demais formulações (50/50, 25/75 e 0/100 com ou sem Eca), a temperatura de compressão foi de 180 ± 5°C, objetivando a não-degradação térmica da PCL. Os filmes resultantes foram removidos do molde após resfriamento à temperatura ambiente (24 °C).



Figura 3.3. Prensa hidráulica utilizada na preparação dos filmes.

3.4. Envelhecimento térmico

Para que houvesse a ativação do aditivo pró-oxidante, os corpos-de-prova foram envelhecidos termicamente em uma estufa tipo BOD (Biologic Oxygen Demand), modelo TE-390 (Tecnal Equipamentos para Laboratórios, Piracicaba, SP, Brasil) (Figura 3.4), durante 15 e 30 dias, à temperatura de 50°C.



Figura 3.4. Estufa tipo BOD utilizada no envelhecimento térmico

3.5. Caracterização dos materiais

3.5.1. Índice de fluidez

A determinação do índice de fluidez da PCL, do PEBD e de suas blendas, com ou sem a incorporação de ECa, foi realizada com o auxílio de um plastômetro modelo MI-1 (DSM Instrumentação Científica Ltda., São Paulo, SP, Brasil) (Figura 3.5), à temperatura de 125 °C para a PCL (100/0) e para a blenda 75/25 (PCL/PEBD), com e sem ECa, e 190 °C para as demais formulações, com carga de 2,16 kg, de acordo com a norma ASTM D-1238-99 [83].



Figura 3.5. Plastômetro utilizado na determinação do índice de fluidez.

3.5.2. Propriedades mecânicas

A resistência à tração foi obtida com o auxílio da máquina universal de ensaios modelo DL 2000 NS 5921, EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda. (São José dos Pinhais, PR, Brasil) (Figura 3.6 (a e b)), com célula de carga com capacidade de 2.000 kgf. Cinco corpos-de-prova (ASTM D-638) [84] de cada formulação foram ensaiados a uma velocidade de 50 mm/min, com distância inicial entre as garras de 25 mm. Os resultados foram obtidos com o auxílio de softwares Mtest versão 3.01 e VirMaq LBP 2.0. Foram determinados os valores referentes às seguintes propriedades mecânicas: tensão na ruptura, módulo de elasticidade e deformação específica na ruptura.

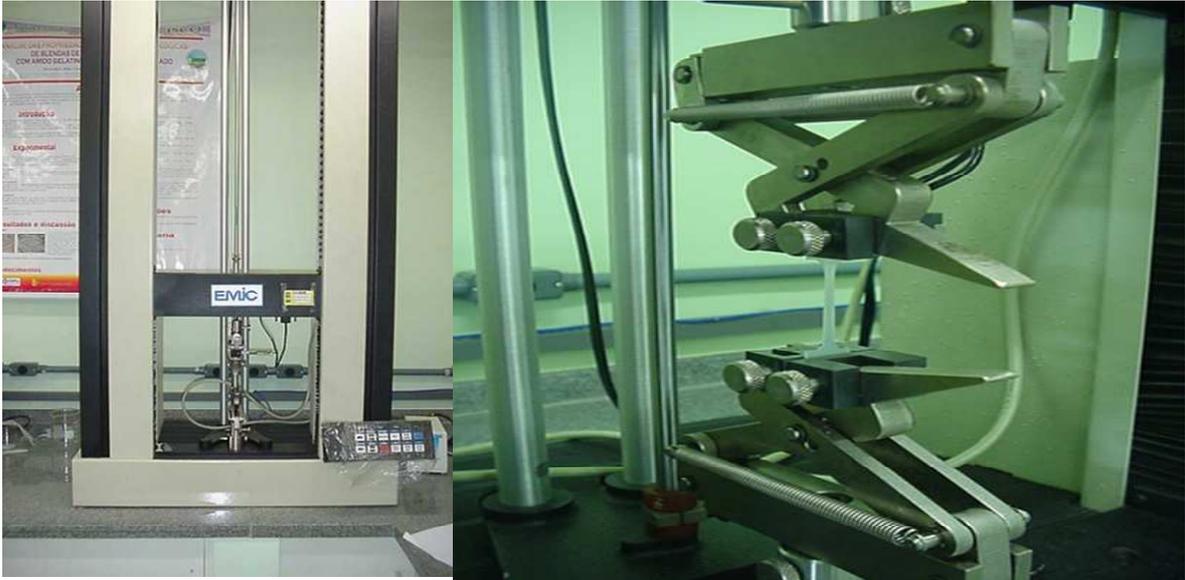


Figura 3.6. Máquina de ensaio universal utilizada na determinação das propriedades mecânicas

3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de PCL, PEBD e suas blendas foram crio-fraturadas e metalizadas com ouro em um *sputter coater* (Baltec SCD 050), com corrente de 40 mA durante 60 s. As fotomicrografias das amostras foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5900LV (JEOL Ltda., Akishima, Japão) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (Figura 3.7) operado a 10 kV. As imagens representativas das amostras foram selecionadas para as análises.



Figura 3.7. Microscópio eletrônico de varredura.

3.5.4. Microscopia óptica

A morfologia da superfície dos filmes foi obtida por meio da microscopia óptica. As fotomicrografias foram realizadas com o auxílio de um microscópio óptico modelo XP-500 (LABORANA, São Paulo, SP, Brasil) (Figura 3.8) com aumento de 20x.



Figura 3.8. Microscópio óptico.

3.5.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas foram realizadas através de um calorímetro da marca Shimadzu, modelo DSC-5^o, sob uma atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, tendo sido realizado dois ciclos de aquecimento a fim de se eliminar as histórias térmicas dos polímeros. No segundo ciclo, os materiais foram aquecidos da temperatura ambiente até a temperatura de 200°C. A temperatura de fusão (T_f) foi medida e o grau de cristalinidade calculado pelo valor da entalpia de fusão (ΔH) das amostras e ΔH do PEBD 100% cristalino (286,6 J/g) [85] e do ΔH da PCL 100% cristalina (136,1 J/g) [86]. O grau de cristalinidade das blendas foi calculado levando em consideração a porcentagem de cada polímero.

3.6. Avaliação da (bio)degradação

3.6.1. Degradação enzimática

As amostras de cada formulação foram colocadas separadamente em frascos graduados contendo 5 mL de tampão fosfato, pH 7,0 e 1 mL de enzima lipase. A mesma quantidade de 5 mL de tampão fosfato foi utilizada para as amostras mantidas como controle sem a enzima. Os frascos foram colocados em banho-maria (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) (Figura 3.9), mantidos à temperatura de 37 °C. As amostras foram retiradas do sistema em intervalos de 24 h, até completarem 96 h de exposição, sendo lavadas, secas, pesadas e após, determinados os percentuais de massa retida em cada retirada. A morfologia das amostras envelhecidas foi avaliada por meio de microscopia óptica.



Figura 3.9. Banho-maria utilizado no ensaio de degradação enzimática

3.6.2. Biodegradação em solo simulado

A biodegradação dos corpos-de-prova foi realizada em ensaio em solo, onde é simulado um ambiente favorável ao crescimento de microrganismos responsáveis pelo processo de biodegradação. Foram enterrados 30 corpos-de-prova de cada formulação em bandejas contendo solo simulado, conforme ilustra a Figura 3.10. A cada 30 dias, as amostras foram retiradas, lavadas, secas em temperatura ambiente, pesadas e submetidas ao ensaio mecânico. Foram realizadas análises microscópicas antes e após o ensaio em solo simulado.

3.6.2.1.Preparação do solo simulado

O solo simulado foi preparado com 23% de terra, 23% de material orgânico (estrupe de gado), 23% de areia e 31% de água destilada, os percentuais expressos em massa. O estrupe de gado moído foi homogeneizado junto com a terra, a areia e a água. O composto obtido foi acondicionado em bandejas plásticas (Figura 3.10) armazenadas em prateleiras sem luz e em temperatura ambiente de $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.11)



Figura 3.10. Solo simulado.



Figura 3.11. Acondicionamento das amostras submetidas ao ensaio em solo simulado.

3.6.3. Análise do solo simulado

Após a preparação do solo simulado foi determinado pH, teor de umidade, porcentagem de matéria orgânica, o percentual de carbono total, o percentual de nitrogênio total.

3.6.3.1. Determinação do pH

Para determinar o pH do solo simulado, pesou-se 2,5 g de solo e adicionou-se 25 mL de água destilada. Após 5 min de agitação em agitador magnético a mistura foi deixada em repouso por 20 min e agitada novamente por 5 min. Foram realizadas 3 leituras de pH enquanto a mistura estava sendo agitada, utilizando-se um eletrodo de calomelano e um “pHmetro” marca Orion, modelo 520A.

3.6.3.2. Determinação do teor de matéria orgânica

Para a determinação da matéria orgânica foi utilizado método de perda por ignição a 550°C. O mesmo material contido no cadinho para a determinação da umidade foi utilizado para a determinação da porcentagem de matéria orgânica. Este material foi levado à mufla a 550°C e a amostra foi aquecida lentamente, de modo a ser queimada sem inflamar e mantida nessa temperatura por mais 1 hora. Em seguida, o cadinho foi resfriado em dessecador e pesado. O resultado da perda de massa como matéria orgânica foi determinado por meio da expressão $100 \times (G2 - G3) / M1$, na qual G2 é a massa do cadinho + amostra seca a 100-110° C, em gramas; G3 é a massa do cadinho + cinzas a 550°C, em grama; e M1 é a massa inicial das amostras, em gramas.

3.6.3.3. Determinação do carbono total

A porcentagem de carbono total foi determinada a partir do valor de matéria orgânica. O valor de matéria orgânica foi dividido pelo fator 1,8, atendendo a norma ABNT MB-1167 [87].

3.6.3.4.Determinação do teor de nitrogênio

Para a determinação do teor de nitrogênio total utilizou-se o método da liga de Raney de acordo com a norma ABNT-MB-1167, 1991 [87].

3.6.3.5.Avaliação de possíveis efeitos ecotoxicológicos

A determinação de possíveis efeitos ecotoxicológicos foi realizada segundo a Norma OECD 208 [63].

A análise foi realizada após o envelhecimento das amostras em solo simulado (item 3.6.2). Após a remoção de todos os corpos-de-prova, as bandejas contendo o solo simulado foram utilizadas no plantio de 3 tipos de sementes, pertencentes a 3 classes diferentes de plantas terrestres.

A Tabela 3.2 apresenta as espécies indicadas pela norma, que exige que seja escolhido para o teste, uma espécie de cada categoria.

As três plantas escolhidas foram arroz (*Oryza sativa*), rabanete (*Raphanus sativus*) e feijão (*Phaseolus aureus*), como destacadas na Tabela 3.2.

Após o plantio, o solo foi regado diariamente e nenhum outro controle foi necessário.

Para a determinação dos possíveis efeitos ecotoxicológicos, foram tomados alguns cuidados. O número de plantas que emerge (floresce) é registrado e, após 14 dias estas são colhidas e o peso médio é determinado (peso úmido, imediatamente após a colheita ou peso seco após secagem em forno a aproximadamente 70°C). O desenvolvimento radicular (de raiz) e caulinar (de caule) é que determina se houve ou não efeito ecotoxicológico inibidor do desenvolvimento e crescimento destas plantas.

Tabela 3.2 – Categorias e respectivas espécies de plantas submetidas à análise ecotoxicológica

Categoria	Planta	Espécies/Nome científico [88]
1	Centeio	<i>Lolium perenne</i>
	Arroz	<i>Oryza sativa</i>
	Aveia	<i>Avena sativa</i>
	Trigo	<i>Triticum aestivum</i>
	Sorgum	<i>Sorghum bicolor</i>
2	Mostarda	<i>Brassica alba</i>
	Canola	<i>Brassica napus</i>
	Rabanete	<i>Raphanus sativus</i>
	Nabo	<i>Brassica rapa</i>
	Couve-chinesa	<i>Brassica campestris var. chinensis</i>
3	Ervilha forrageira	<i>Vicia sativa</i>
	Feijão	<i>Phaseolus aureus</i>
	Trevo vermelho	<i>Trifolium pratense</i>
	Feno	<i>Trifolium ornithopodioides</i>
	Alface	<i>Lactuca sativa</i>
	Agrião	<i>Lepidium sativum</i>

3.6.3.6. Análises de resíduos metálicos por espectrometria de absorção atômica

A quantidade de cálcio presente nas amostras de polímeros e de solo foi analisada, antes e após o envelhecimento em solo simulado, por meio de análises de espectrometria de absorção atômica com chama.

Esta análise permitiu identificar os possíveis efeitos ecotoxicológicos ocasionados pela adição de estearatos metálicos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Obtenção das blendas

Os *pellets* obtidos após o processamento por extrusão das blendas, com e sem a adição do aditivo pró-oxidante, podem ser visualizados na Figura 13.

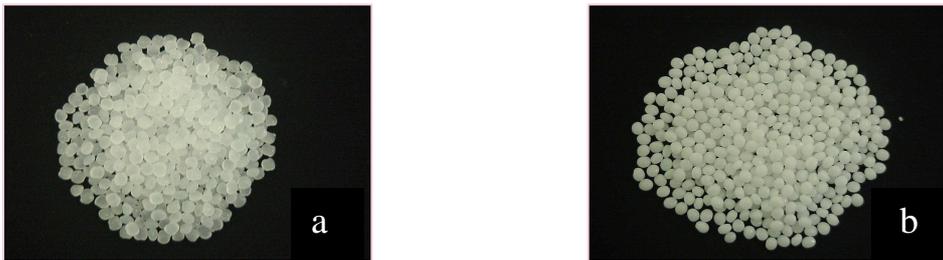


Figura 4.1. Ilustração dos *pellets* obtidos por extrusão. (a) PCL/PEBD, (b)PCL/PEBD/ECa.

4.2. Obtenção dos corpos-de-prova

Alguns dos corpos-de-prova moldados segundo a ASTM D-638 podem ser visualizados na Figura 4.2.

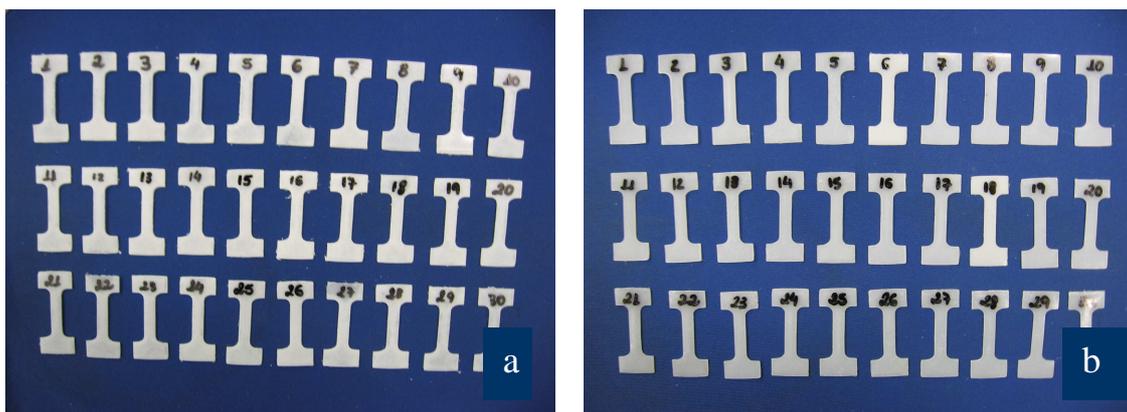


Figura 4.2. Ilustração dos corpos-de-prova. (a) PCL/PEBD, (b) PCL/PEBD/ECa.

4.3. Índice de Fluidez

A ASTM D-1238-99 [83] estabelece as condições necessárias para a determinação do índice de fluidez (IF) dos polímeros em estudo. Assim, as temperaturas utilizadas para a determinação do IF da PCL (100/0) e para a blenda 75/25 (PCL/PEBD), com e sem ECa foram de 125 °C, e para as formulações restantes, de 190 °C. Portanto, como os diferentes tipos de materiais exigiram diferentes temperaturas de ensaio, os resultados foram interpretados sob o aspecto da influência da incorporação do ECa nas diferentes composições.

A Figura 4.3 apresenta os resultados médios do IF da PCL, do PEBD e suas blendas com e sem a adição do ECa, sem envelhecimento térmico. Não houve variação do IF para o PEBD com a adição do ECa, passando por um aumento da fluidez do material com o aumento da quantidade de PCL, até a formulação 50/50. Porém, o ECa reduziu significativamente a fluidez da PCL e da blenda 75/25. A blenda contendo 25 % de PCL e a própria PCL mostraram-se menos homogêneas quanto a variação dessa propriedade e a redução do IF indica que o ECa modifica o comportamento da PCL, causando uma possível alteração na estrutura nas cadeias dos polímeros, dificultando a sua fluidez. Segundo Brunner e Poltersdorf [89], este resultado pode ser explicado em função da presença de oxigênio na extrusora e da auto-oxidação decorrente deste fato.

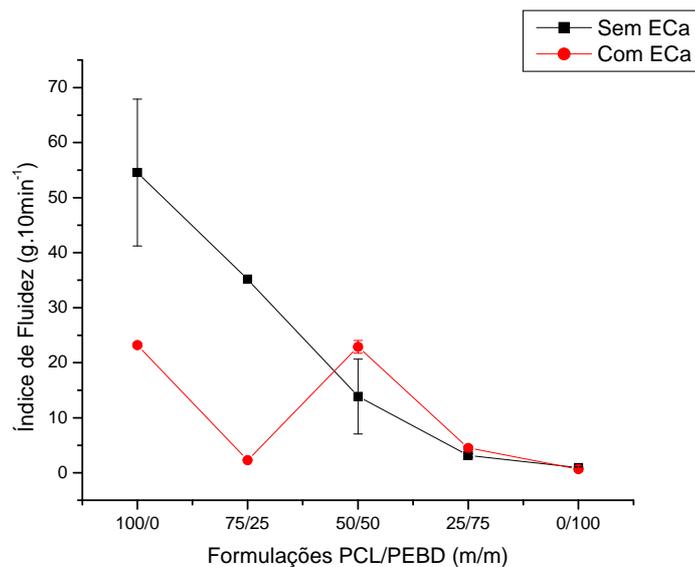


Figura 4.3 – Índice de fluidez da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.

A Figura 4.4 apresenta os resultados médios do IF da PCL, do PEBD e suas blendas com e sem a adição do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias. O envelhecimento térmico aumentou o índice de fluidez da PCL e das blendas 75/25 e 50/50, com e sem ECa. Quanto à incorporação do ECa, este diminuiu o índice de fluidez da PCL e suas blendas com PEBD, com exceção da blenda 25/75 e do PEBD puro. Este comportamento pode ser justificado por ligações cruzadas das cadeias que, ao se degradarem sob o efeito da temperatura, se reorganizam e conferem uma maior viscosidade ao material. As reações que promovem a formação de ligações cruzadas e o rompimento das cadeias, segundo Brunner e Poltersdorf [89], podem resultar da energia introduzida durante o processamento e da presença de oxigênio [51]. O início da reação depende da presença de energia mecânica e térmica. As demais reações desencadeiam-se, por sua vez, de modo autocatalítico; metais podem atuar como catalisadores. O aumento da viscosidade dos polímeros e blendas aditivados com ECa mostra a ação da auto-oxidação, que provoca um aumento da massa molar da resina através da formação de ligações cruzadas. A ocorrência de quebra de cadeias pela ação de radicais, que ocorre simultaneamente, embora minimizada sob as condições e processamento, produz cadeias poliméricas menores. Sob maiores taxas de cisalhamento, tais cadeias

poliméricas atuam como agentes lubrificantes e conduzem a maiores quedas dos valores de viscosidade.

Não houve variação na propriedade de fluidez do PEBD puro e da blenda 25/75. As análises de índice de fluidez foram realizadas mais de uma vez, a fim de investigar o comportamento desta blenda, o qual poderia ser justificado caso houvesse presença de água no material analisado. Para que esta possibilidade fosse verificada, as amostras dos polímeros puros e da blenda em questão foram secas em estufa antes da realização das análises. Estas não sofreram variação.

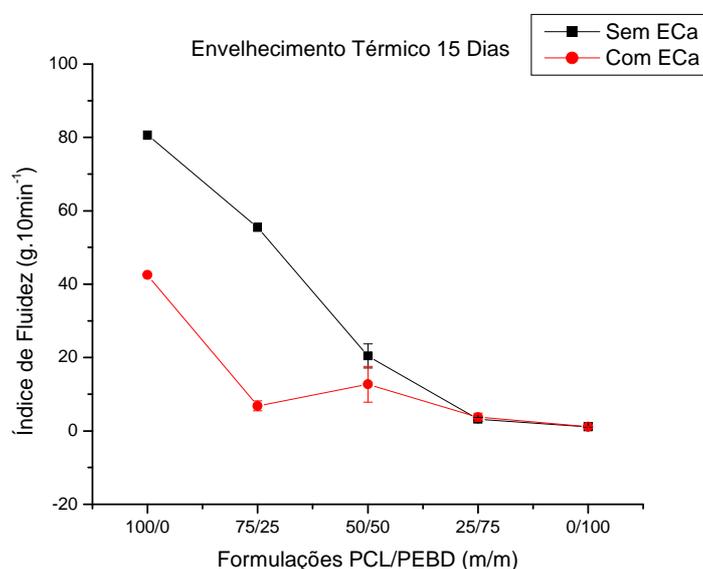


Figura 4.4 – Índice de fluidez da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

A Figura 4.5 apresenta os resultados médios do IF da PCL, do PEBD e suas blendas com e sem a adição do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias. O tempo de envelhecimento reduziu o índice de fluidez dos polímeros puros e suas blendas. Considerando o tempo de envelhecimento térmico pode-se inferir que as ramificações nas moléculas dos polímeros passam a ter efeito secundário frente à degradação já ocorrida, uma vez que, sob tais condições, há poucas moléculas que não tenham sofrido algum tipo de dano. Os átomos de carbono terciário são os pontos mais sensíveis e, deste fato, decorre que os primeiros pontos das longas cadeias poliméricas a sofrerem

ruptura são as suas ramificações. Isso significa que seu número de ramificações e sua massa molecular média diminuem. Logo, pode-se considerar o rompimento das cadeias poliméricas como sendo a causa da queda da viscosidade. A incorporação do ECa também conferiu maior viscosidade aos polímeros. A provável causa para este comportamento pode ser uma recombinação das pequenas cadeias poliméricas. Dessa forma, o efeito lubrificante antes proporcionado, agora fica nitidamente restringido, ocasionando uma provável reticulação das cadeias [89]. O PEBD não apresentou variação no índice de fluidez.

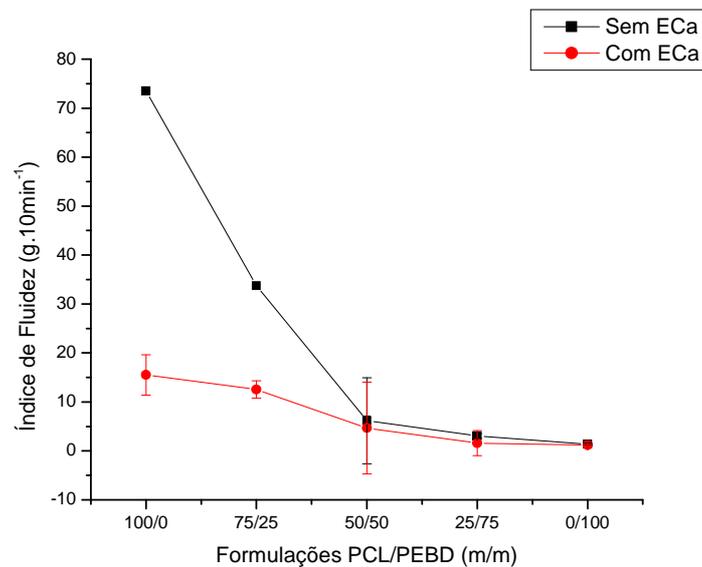


Figura 4.5 – Índice de fluidez da PCL, PEBD e suas blends com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

4.4. Propriedades mecânicas

As Figuras 4.6 - 4.11 apresentam os respectivos valores médios da tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade dos polímeros puros e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico, antes e após envelhecimento em solo simulado. As Figuras ilustram os valores obtidos após cada mês de envelhecimento.

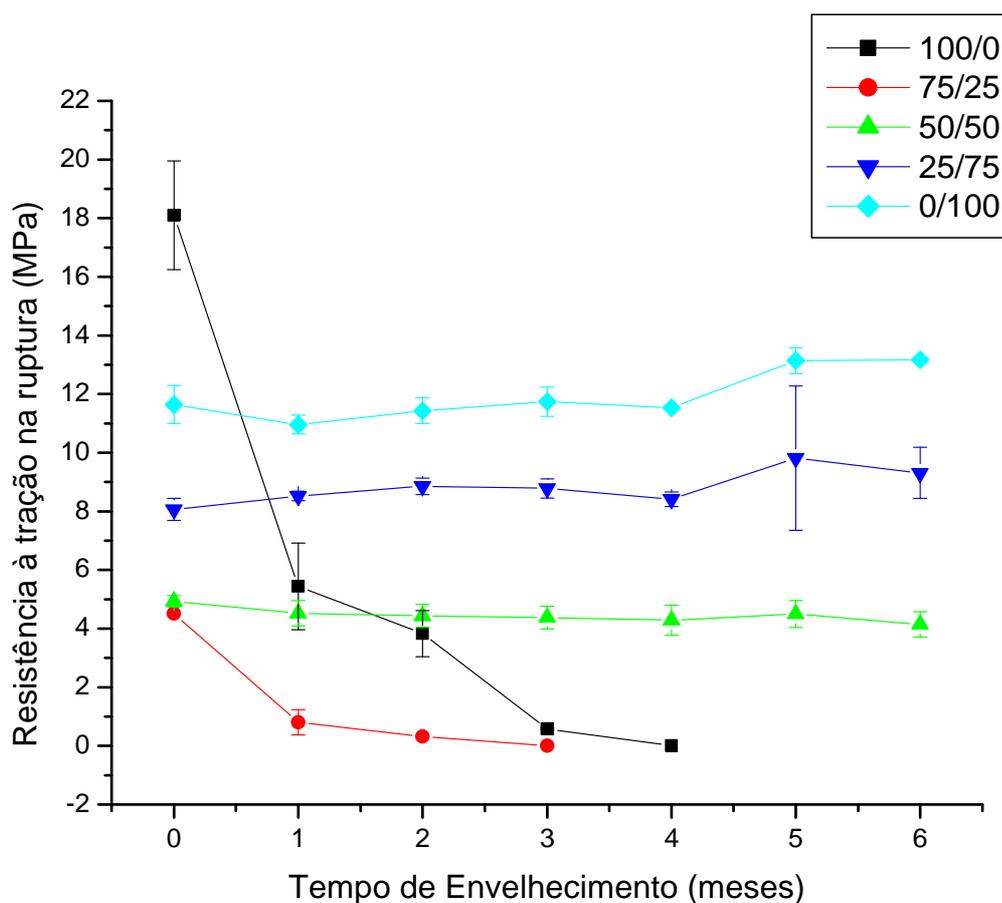


Figura 4.6 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação de ECa, sem envelhecimento térmico.

A PCL apresentou resistência à tração na ruptura inicial superior à do PEBD, porém, após o primeiro mês em que os polímeros foram submetidos ao envelhecimento

em solo simulado esse comportamento foi alterado, conforme mostra a Figura 4.7. A PCL é um polímero sabidamente biodegradável [3,90] e, após ter sido enterrada, provavelmente a ação dos microorganismos e a ocorrência da hidrólise inicial tenha causado a redução de suas propriedades, enquanto que o PEBD manteve suas características iniciais ao longo de quatro meses. No quinto e sexto meses, o PEBD apresentou um leve aumento nessa propriedade.

A adição de 25% de PEBD na matriz da PCL causou significativa redução na resistência mecânica, quando comparada à dos polímeros puros, provavelmente devido à fraca interação interfacial entre os polímeros. A blenda 50/50 também apresentou esse mesmo comportamento, embora tenha apresentado resistências superiores à blenda 75/25. A blenda 25/75 foi a que apresentou menores reduções, quando comparada aos polímeros puros.

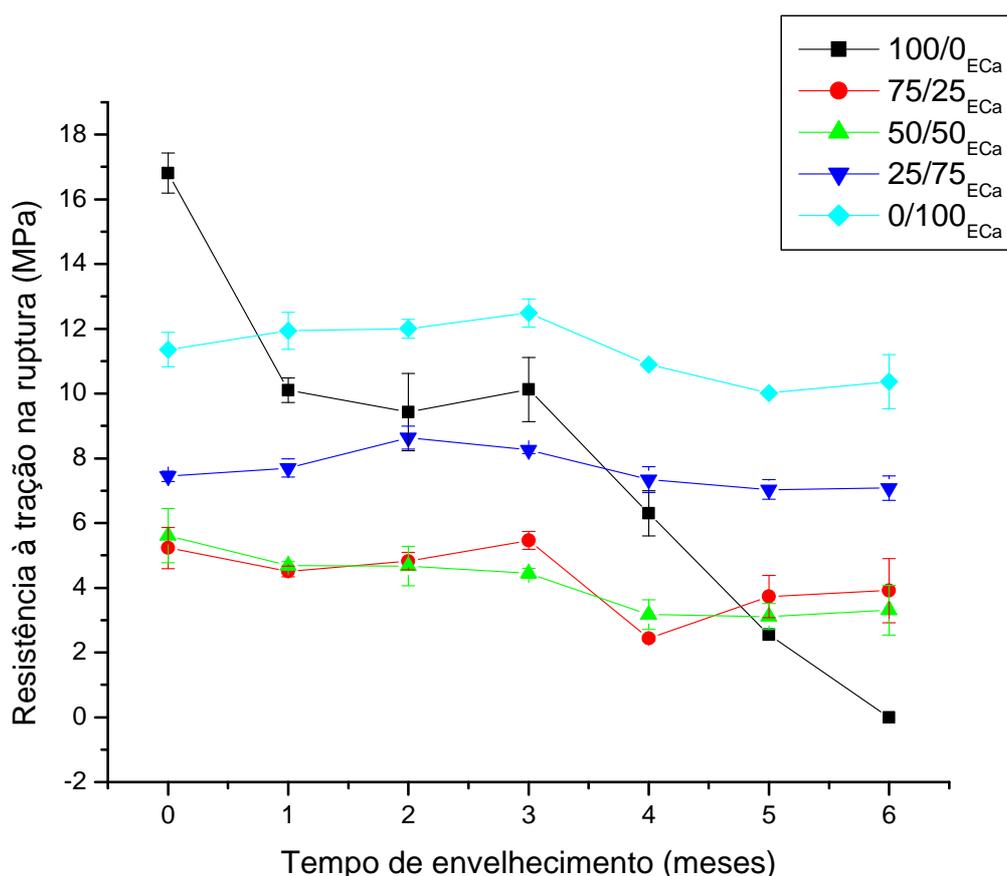


Figura 4.7 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação de ECa, sem envelhecimento térmico.

A adição do ECa à PCL não alterou significativamente a sua resistência. Entretanto, após o envelhecimento em solo simulado, teve um efeito contrário à sua biodegradação, isto é, o ECa inibiu a biodegradação da PCL pura, observada pelo aumento das resistências à tração ao longo do período investigado. Esse efeito foi bastante significativo, uma vez que a PCL pura apresentou resistência nula aos quatro meses de envelhecimento em solo simulado, e a adição do ECa aumentou esse tempo para seis meses. Esse fato pode ter ocorrido devido ao aumento da cristalinidade da PCL [50], conforme análises térmicas por meio do DSC, apresentadas adiante. Esse efeito da adição do ECa também foi observado com a blenda 75/25.

Com relação ao PEBD, a adição do ECa não alterou significativamente a resistência do polímero puro, mas, a partir do quarto mês de envelhecimento em solo simulado, passou a apresentar redução significativa na resistência à tração, evidenciando a degradação do polímero, atribuída à cisão das cadeias [50]. O mesmo ocorreu com as blendas contendo maiores teores de PEBD, isto é, reduziu as suas resistências. Isso indica que o ECa atua sensivelmente no PEBD, favorecendo a sua degradação. Resultados semelhantes foram observados por Roy e colaboradores [50].

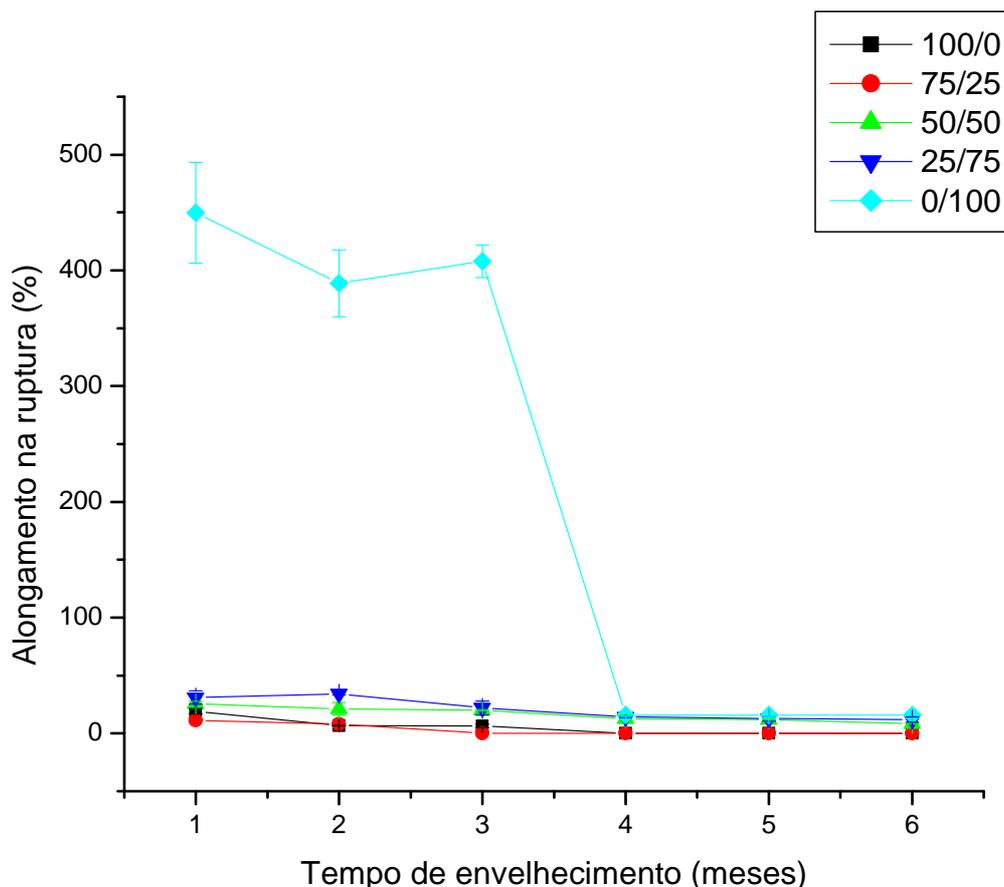


Figura 4.8 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico.

O PEBD apresentou alongamento na ruptura inicial significativamente superior ao alongamento na ruptura da PCL e as blendas mostraram comportamento mais próximo ao da PCL, com tendências ao aumento do alongamento com o aumento da incorporação do teor de PEBD nas blendas, conforme ilustra a Figura 4.8.

Ocorreu um aumento do alongamento na ruptura do PEBD no primeiro mês de envelhecimento em solo simulado, com posterior redução e estabilização de valores até o quarto mês de envelhecimento em solo simulado, apresentando uma queda drástica nessa propriedade após esse período, o que indica também possíveis alterações na sua estrutura. Após a queda ocorrida no quarto mês, houve uma estabilização desses valores. Esse comportamento também foi observado com as blendas contendo maiores teores de PEBD (25/75 e 50/50). A blenda 75/25 foi que apresentou menores

alongamentos durante o envelhecimento em solo simulado, com alongamento nulo já no terceiro mês de envelhecimento. Não foi possível a realização dos ensaios dessa blenda a partir do terceiro mês, devido ao seu avançado estado de biodegradação. O comportamento de menor alongamento das blendas possivelmente também tenha sido resultante da fraca interação interfacial entre a PCL e o PEBD, observada nas MEV e da imiscibilidade dos mesmos.

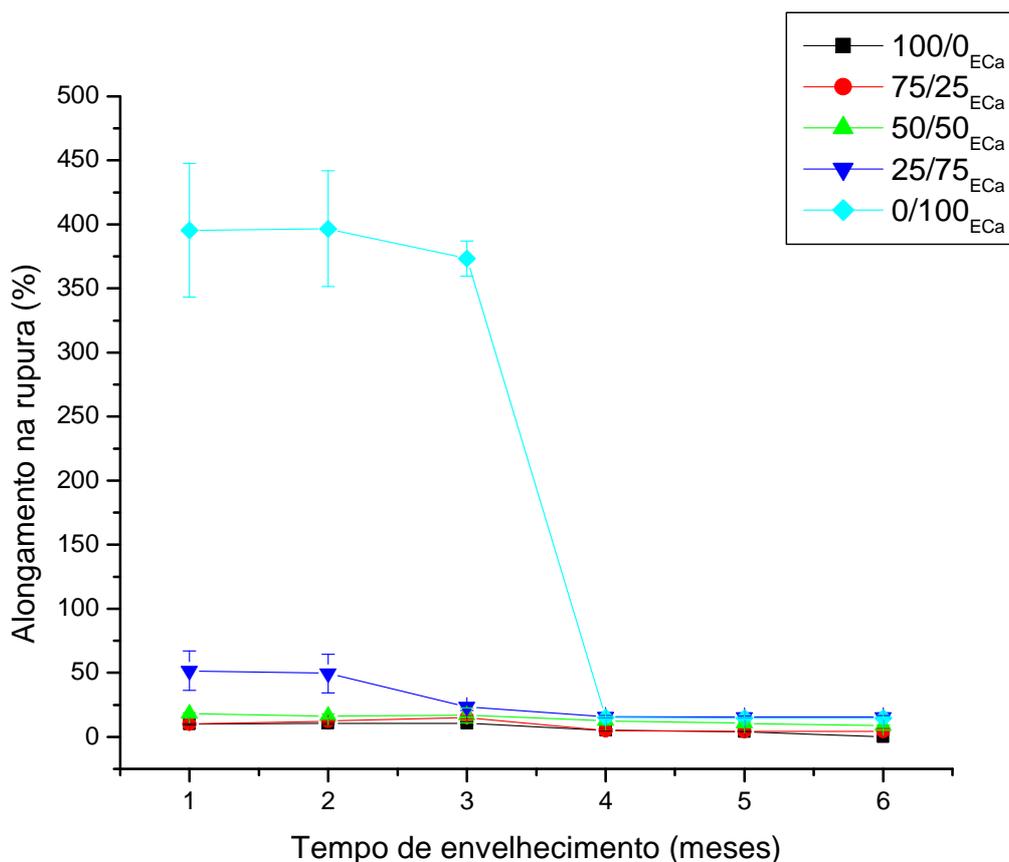


Figura 4.9 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação de ECa, sem envelhecimento térmico.

A incorporação do ECa seguiu o mesmo comportamento dos mesmos materiais, promovendo, entretanto, um aumento do tempo de duração da PCL e da blenda 75/25 (Figura 4.9). Possivelmente as alterações dos arranjos estruturais com o aumento da cristalinidade causada nesses materiais pela adição do ECa tenha dificultado a ação dos

microrganismos presentes no solo simulado, uma vez que as regiões amorfas dos polímeros facilitam a ocorrência da hidrólise para posterior ataque dos microrganismos.

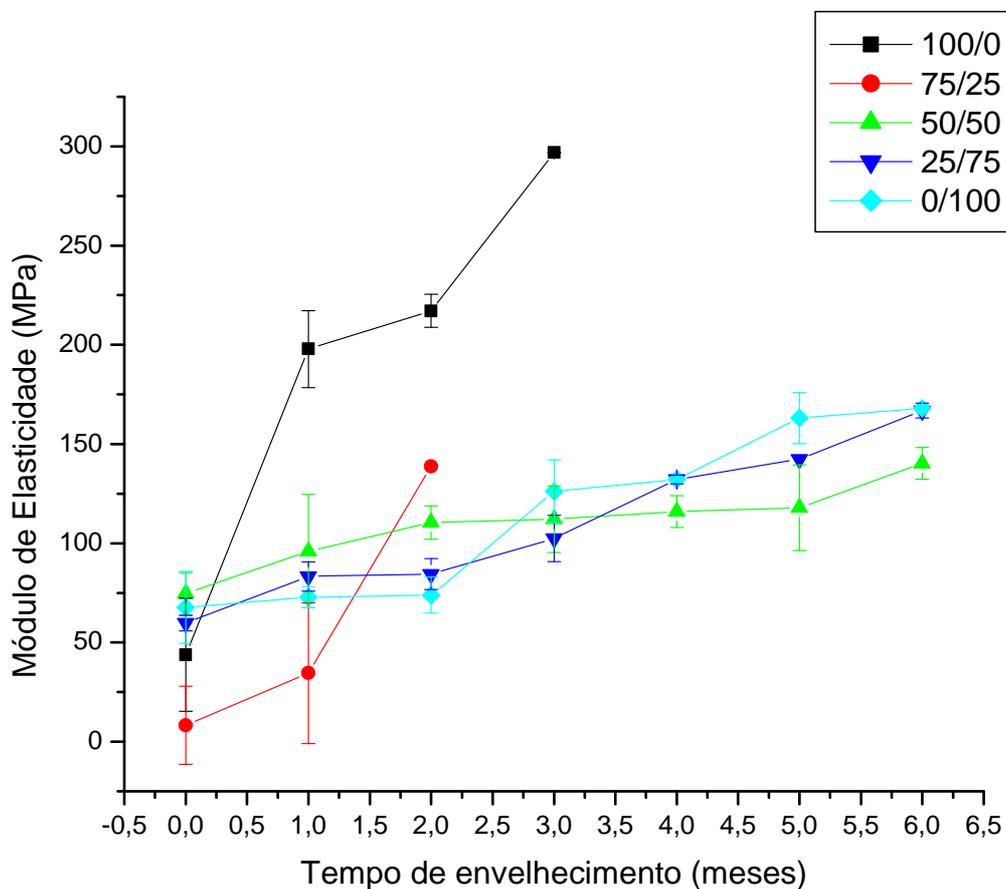


Figura 4.10 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação de ECa, sem envelhecimento térmico.

Os polímeros sem a adição do ECa apresentaram módulo de elasticidade similares, com exceção da blenda 75/25, com módulo bem inferior às demais formulações. Entretanto, com o passar do tempo de envelhecimento dos polímeros em solo simulado, observou-se um aumento dessa propriedade, indicando um aumento na rigidez [50] dos materiais (Figura 4.10).

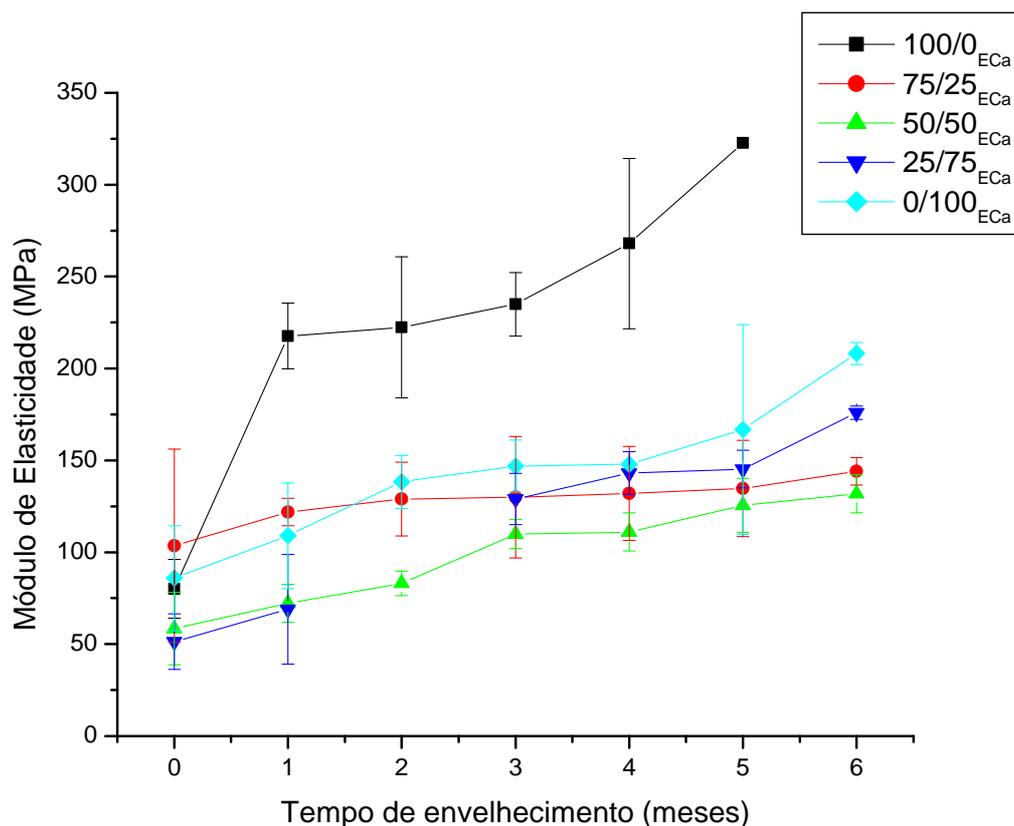


Figura 4.11 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blends com a incorporação de ECa, sem envelhecimento térmico.

A adição do ECa aumentou ainda a rigidez inicial da PCL, do PEBD e, significativamente da blendagem 75/25. Com o passar do tempo de envelhecimento em solo simulado, a adição do ECa também teve efeito de aumento dessa rigidez. Esse fato pode ter ocorrido devido a possíveis reticulações causadas pela adição do ECa nos polímeros (Figura 4.11).

As Figuras 4.12 – 4.17 apresentam os respectivos valores médios da tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade dos polímeros puros e suas blends com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

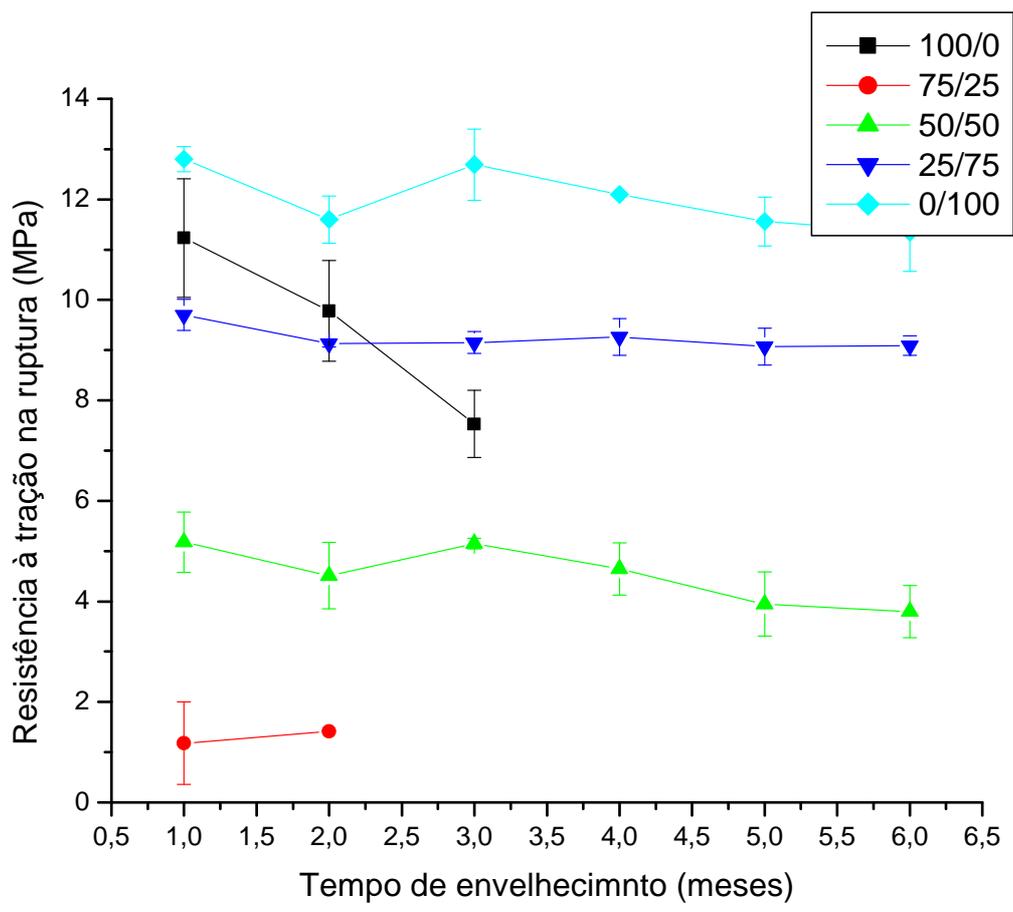


Figura 4.12 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação de ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

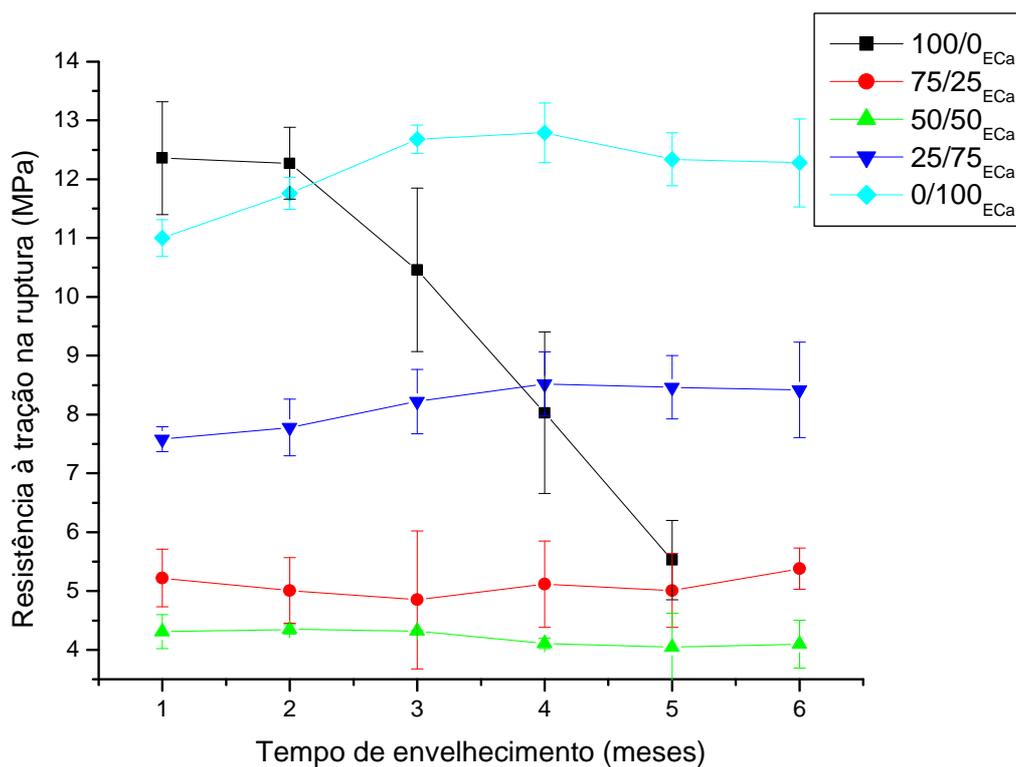


Figura 4.13 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação de ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

O envelhecimento térmico durante 15 dias reduziu a resistência a tração na ruptura da blenda 75/25, degradando-a de modo a impossibilitar a realização do ensaio após três meses de envelhecimento em solo simulado. Também reduziu essa propriedade inicial do PEBD, mas manteve a uniformidade dos valores no decorrer do tempo de envelhecimento térmico, com exceção da PCL, que apresentou redução de resistência a tração na ruptura causada pela biodegradação do polímero (Figuras 4.12 e 4.13). Resultados semelhantes foram observados por Roy *et al* [50].

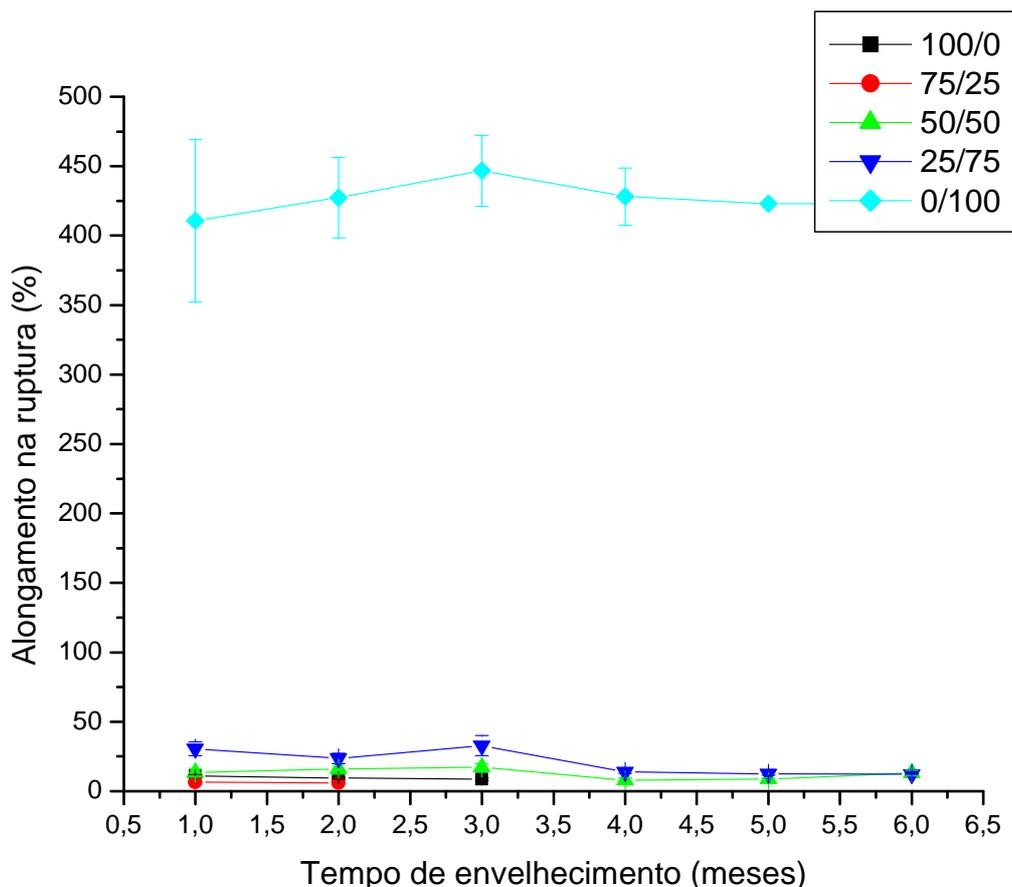


Figura 4.14 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

O envelhecimento térmico durante 15 dias promoveu redução do alongamento inicial do PEBD e das blendas 25/75, 50/50 e 75/25 (Figura 4.14). Entretanto, o maior efeito do envelhecimento térmico durante 15 dias observado no alongamento foi para o PEBD puro, aumentando os valores do alongamento do PEBD e mantendo-o estável também após o terceiro mês de envelhecimento em solo simulado, diferentemente do comportamento observado das amostras sem o envelhecimento térmico (Figuras 4.8 e 4.9). Após o envelhecimento térmico de 15 dias, o ECa possibilitou a realização dos ensaios da PCL somente até o quinto mês, diferentemente das amostras não envelhecidas (Figura 4.15).

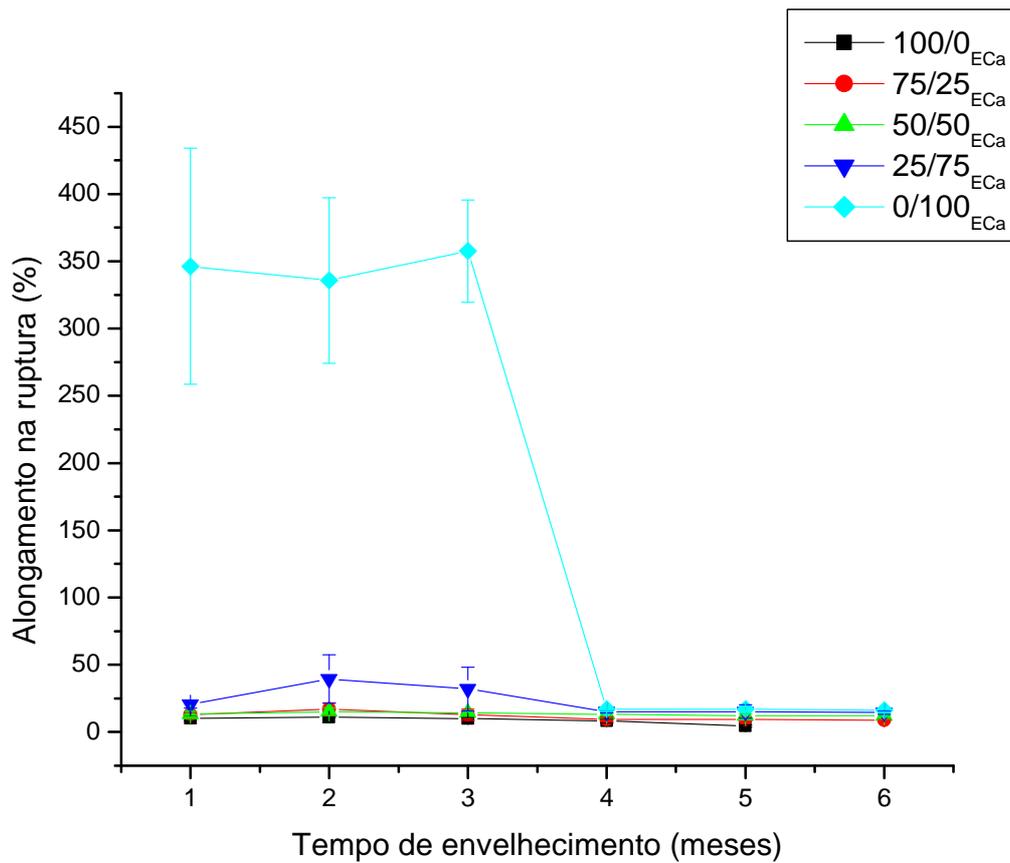


Figura 4.15 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blends com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

Segundo Roy e colaboradores [50], a diminuição no alongamento ocorre basicamente devido ao aumento do grau de ligações cruzadas por ocasião do envelhecimento térmico, o qual finalmente leva à um enrijecimento das amostras.

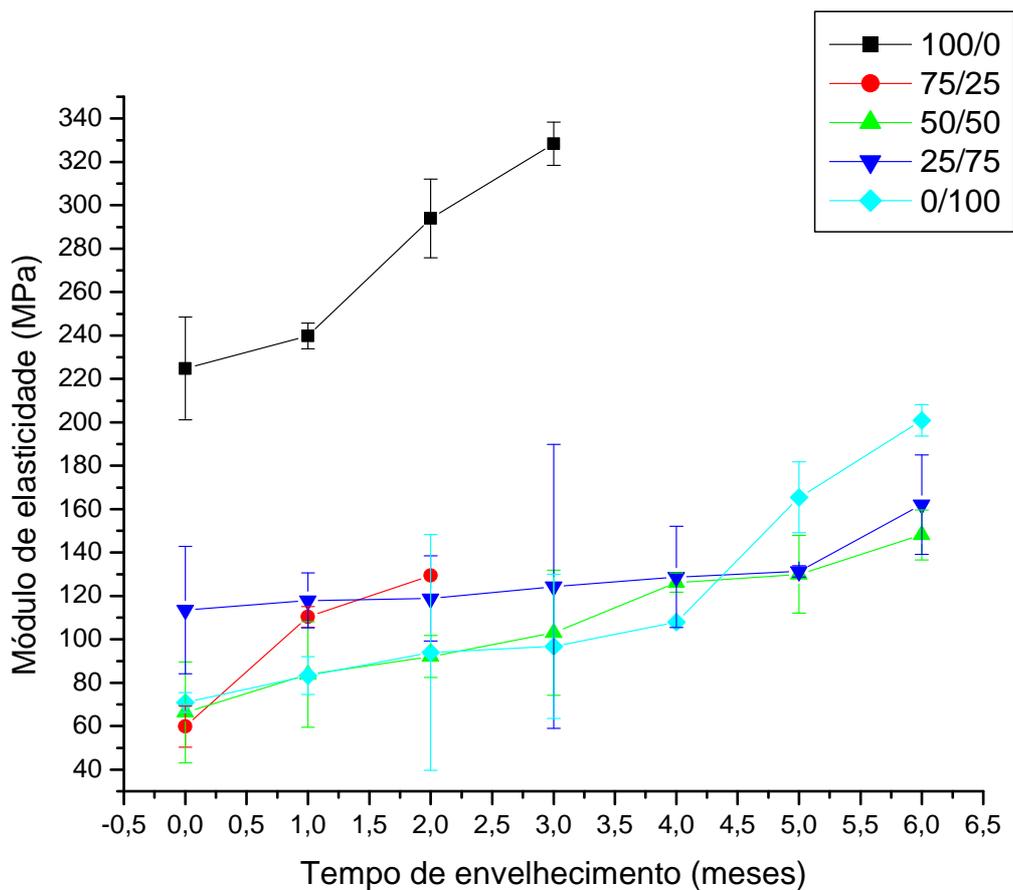


Figura 4.16 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

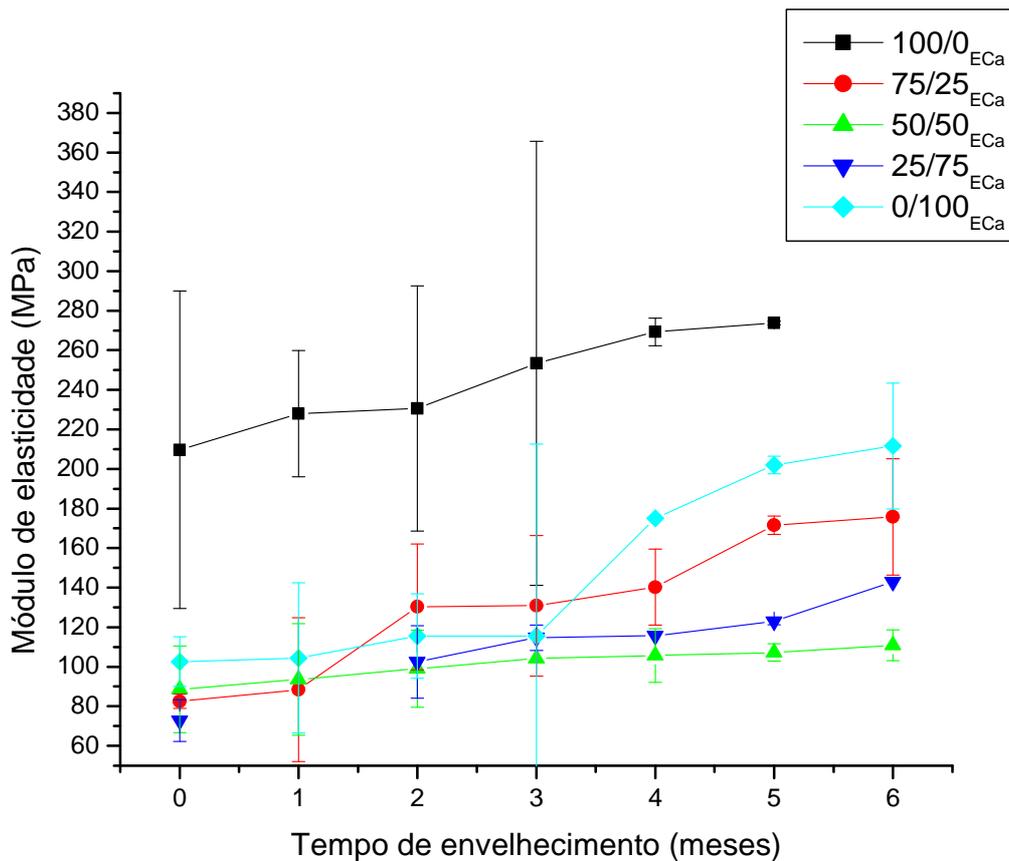


Figura 4.17 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias.

O envelhecimento térmico durante 15 dias aumentou significativamente a rigidez inicial da PCL sem e com ECa (Figura 4.16). Esse mesmo efeito foi observado para a blenda 75/25. Aqui também observou-se aumento do módulo de elasticidade com o aumento do tempo de envelhecimento em solo simulado. Conforme a Figura 4.17, o ECa manteve-se praticamente estável no quarto e quinto mês de envelhecimento em solo simulado, diferentemente do comportamento observado sem o envelhecimento térmico (Figura 4.11).

As Figuras 4.18 – 4.23 apresentam os respectivos valores médios da tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade dos polímeros puros e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

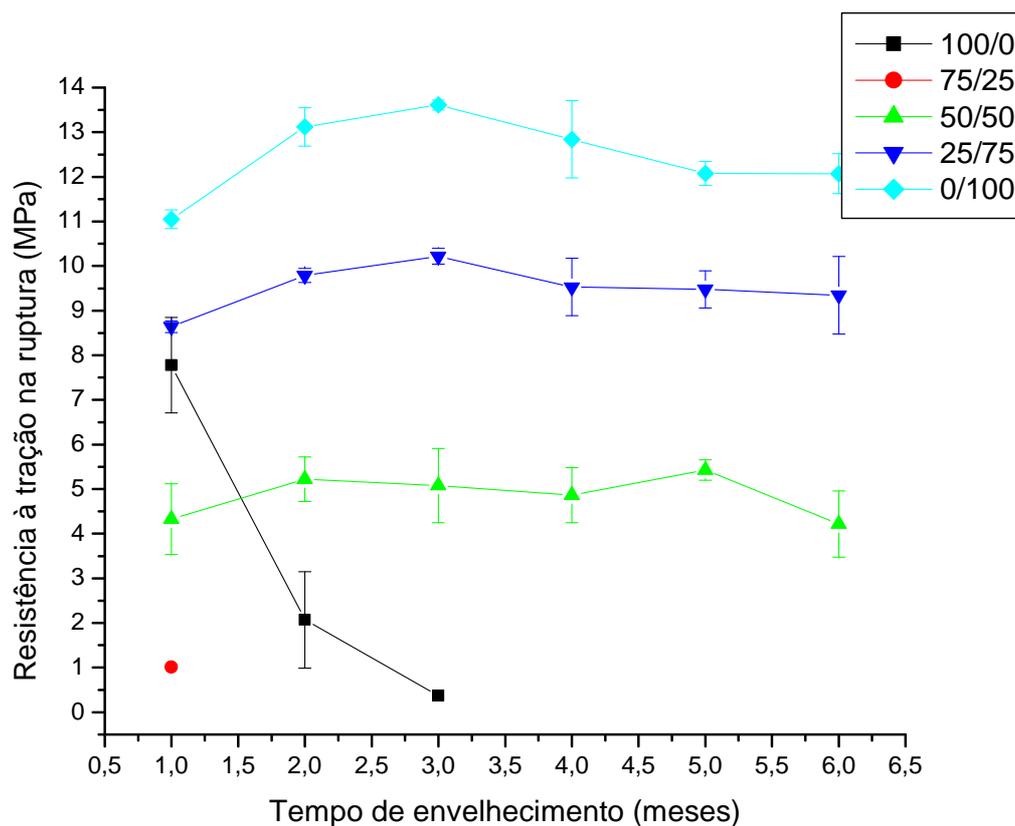


Figura 4.18 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

O envelhecimento térmico durante 30 dias não alterou significativamente a resistência à tração na ruptura da maioria dos polímeros estudados (Figura 4.18). Entretanto, um efeito significativo foi observado para a blenda 75/25, na qual não foi possível a realização dos ensaios mecânicos após o primeiro mês de envelhecimento em solo simulado, indicativo de avançado processo de degradação da blenda. O mesmo ocorreu com a PCL pura, que, neste caso a dificuldade da realização dos ensaios ocorreu após o terceiro mês de envelhecimento em solo simulado. Estas formulações apresentaram resultados até o terceiro e quarto meses, para as amostras 75/25 e 100/0, respectivamente. Isto indica que houve efeito de acelerador do processo de biodegradação das mesmas.

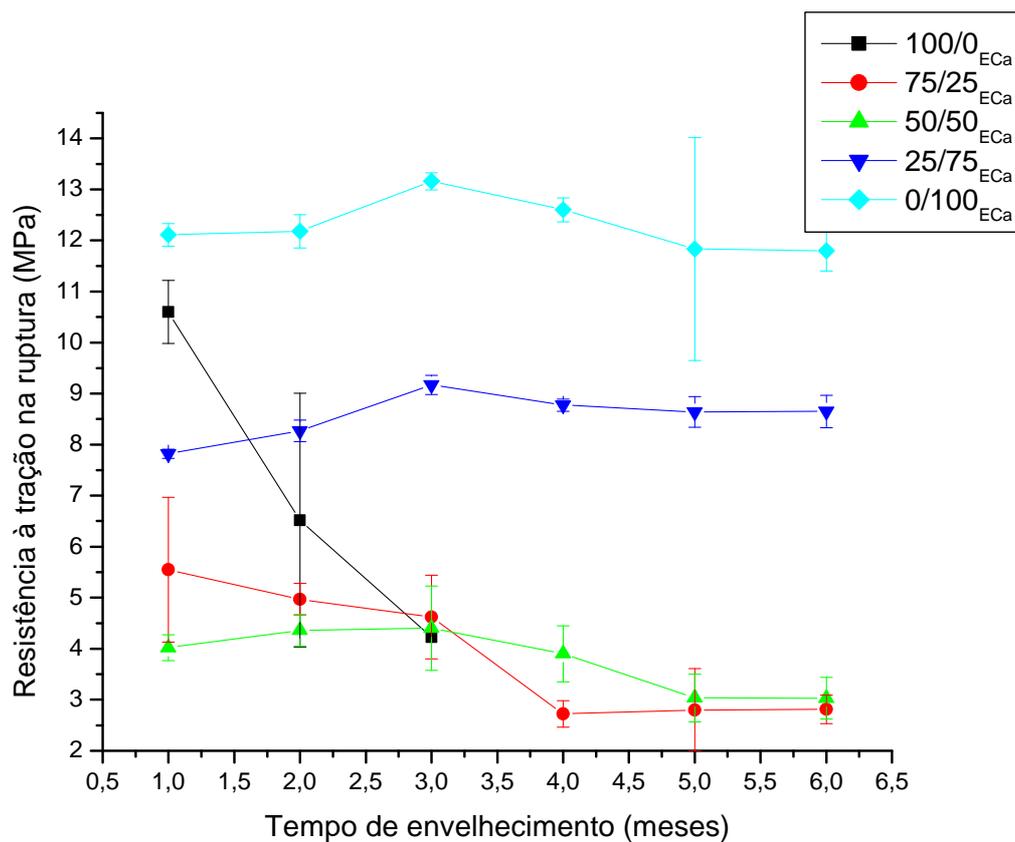


Figura 4.19 – Resistência à tração na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

O efeito do envelhecimento térmico durante 30 dias, com a adição do ECa no PEBD foi o de retardador da queda da resistência mecânica, que permaneceu praticamente constante a partir do quarto mês (Figura 4.19).

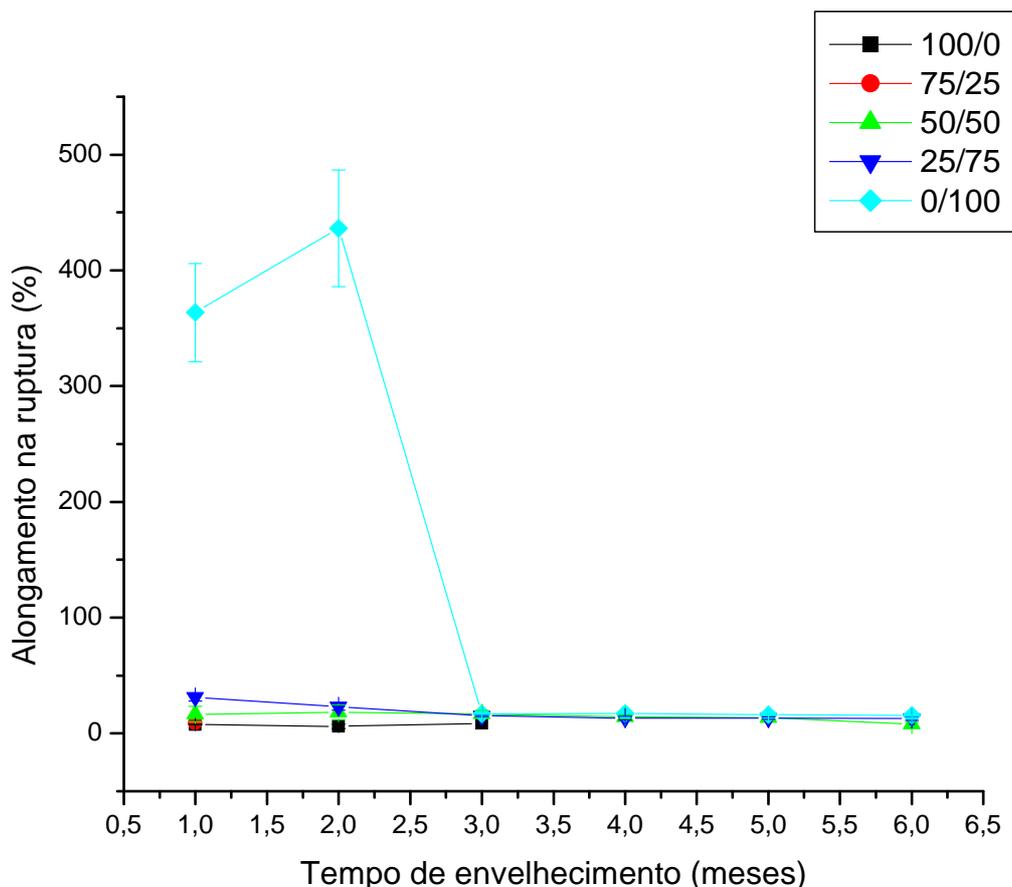


Figura 4.20 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

O envelhecimento térmico durante 30 dias aumentou o alongamento inicial do PEBD, porém, reduziu significativamente essa resistência no terceiro mês de envelhecimento em solo simulado, mantendo a estabilidade de resistência a partir desse tempo de envelhecimento (Figura 4.20). O mesmo ocorreu com o PEBD aditivado com o ECa, com tempo de queda brusca no alongamento a partir desse mesmo período de envelhecimento em solo simulado. Entretanto, a PCL ainda apresentou alongamento com três meses de envelhecimento térmico durante 30 dias (Figura 4.21).

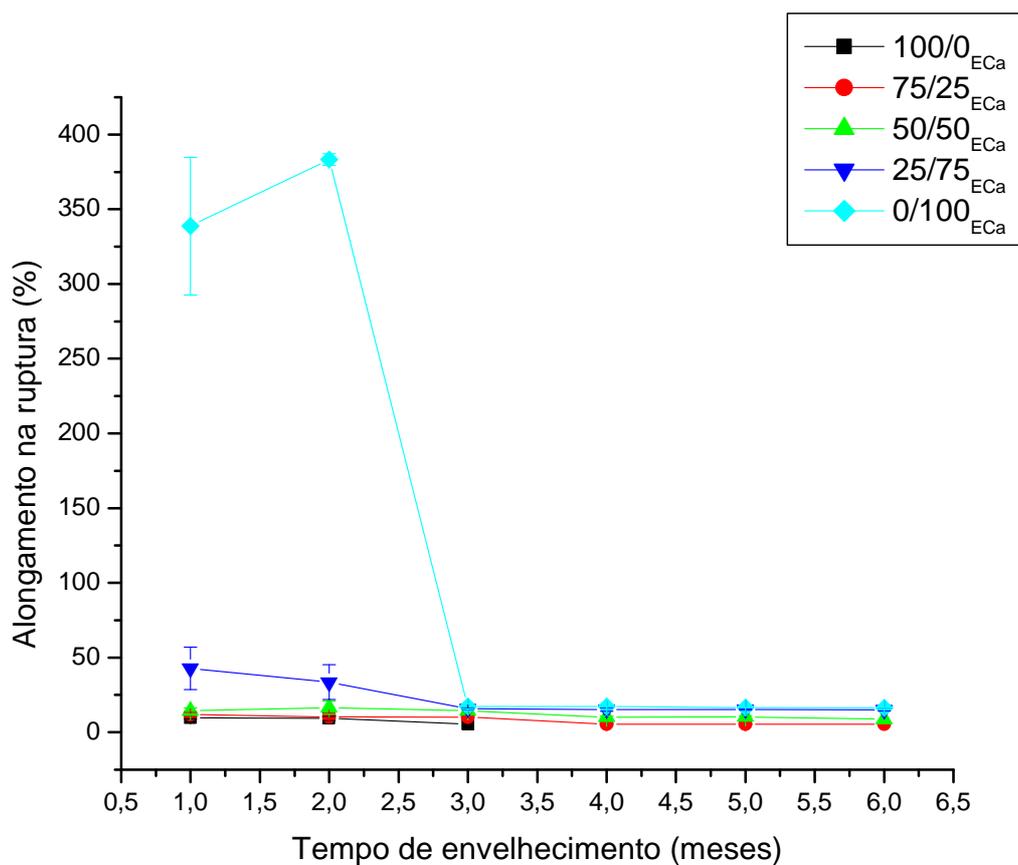


Figura 4.21 – Alongamento na ruptura da PCL, PEBD e suas blends com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

A blenda 25/75 teve o seu alongamento inicial aumentado com o envelhecimento térmico, mas, a partir do primeiro mês de envelhecimento em solo simulado foi possível identificar a redução dessa propriedade para essa blenda.

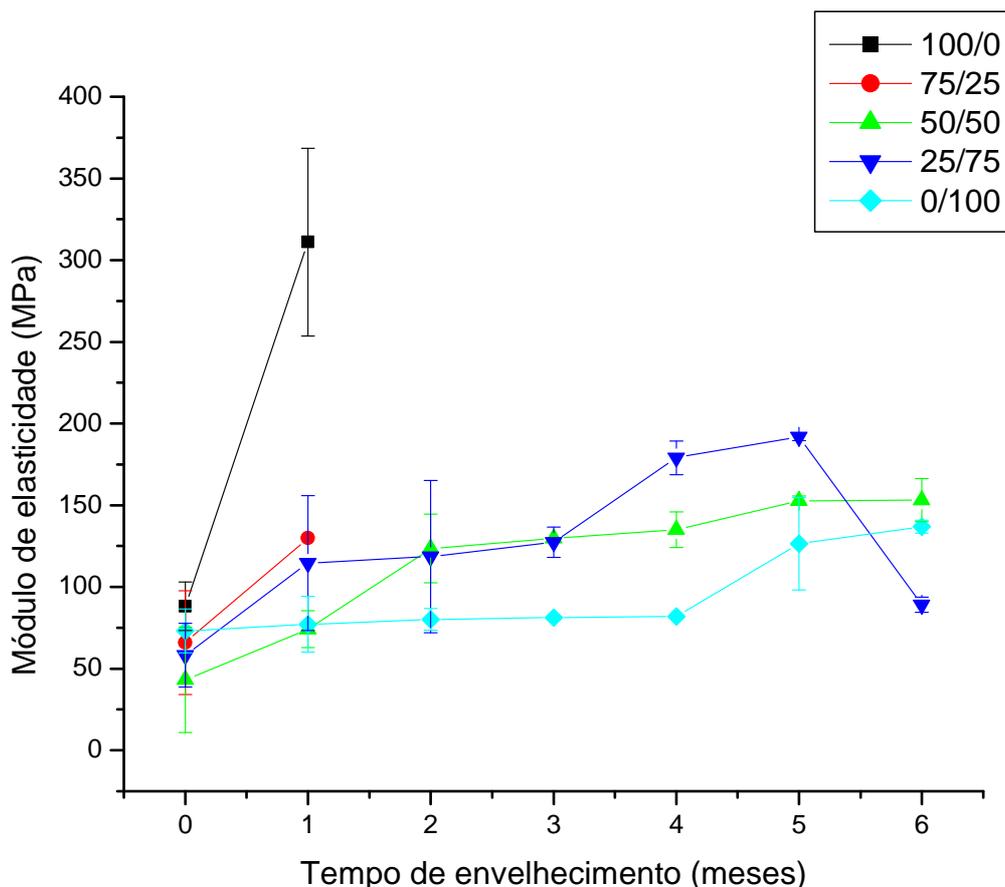


Figura 4.22 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

O envelhecimento térmico durante 30 dias aumentou significativamente a rigidez inicial do PEBD com adição do ECa, provavelmente causada pelo aumento da reticulação do PEBD (Figura 4.23). A partir do quinto mês de envelhecimento em solo simulado é possível identificar um aumento ainda maior do módulo de elasticidade desse polímero. Entretanto, observou-se também que o envelhecimento térmico reduziu significativamente a rigidez do PEBD, em todos os períodos de envelhecimento em solo simulado.

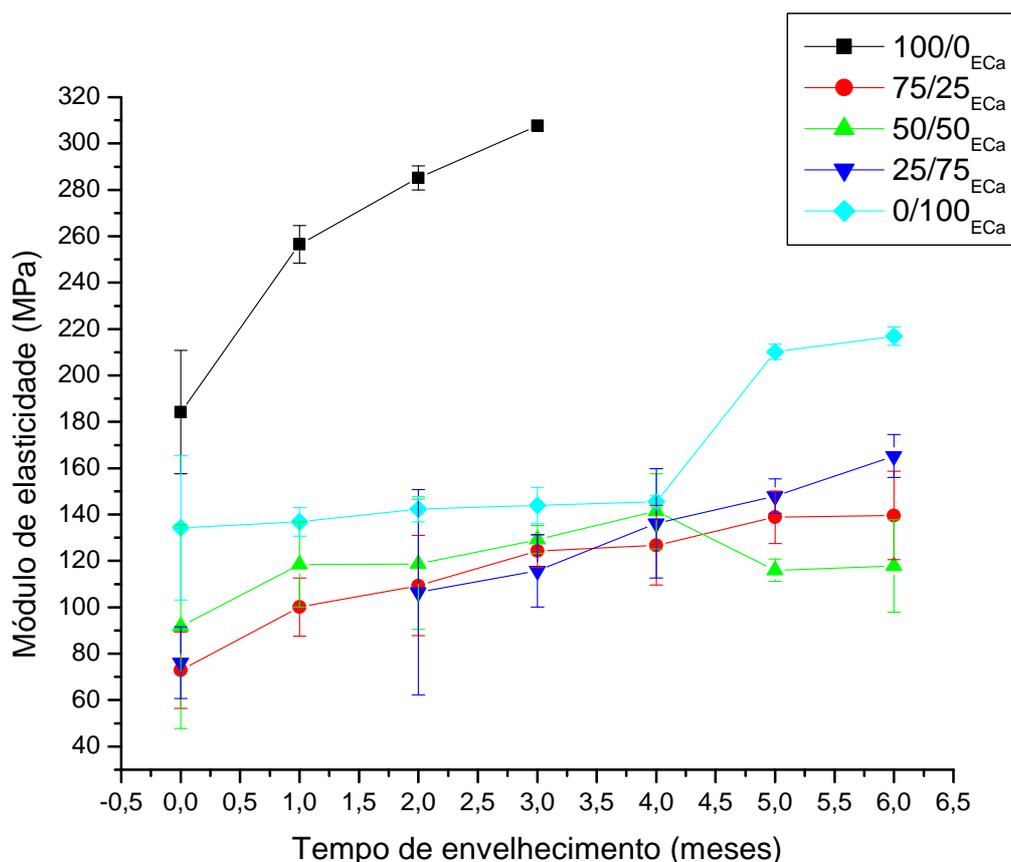


Figura 4.23 – Módulo de elasticidade da PCL, PEBD e suas blendas com a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias.

Trabalhos de Chiellini *et al* [91] apontam aumento inicial das propriedades mecânicas de PEBD, seguidas por acelerada diminuição da integridade do filme após envelhecimento, como resultado da fragmentação das cadeias poliméricas. O aumento inicial da resistência à tração na ruptura foi acompanhado por um comportamento análogo, atribuído à efeitos de plastificação decorrente da fração de baixa massa molar, produzida no primeiro estágio da degradação termo-oxidativa da matriz polimérica.

4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela 4.1 apresenta as temperaturas de fusão e cristalinidade das amostras sem envelhecimento térmico.

Tabela 4.1 – Temperaturas de fusão (Tf °C) e cristalinidade dos polímeros sem envelhecimento térmico

Formulação PCL/PEBD (massa %)	Temperatura de fusão (°C)				Cristalinidade (%)			
	PCL		PEBD		PCL		PEBD	
	Sem ECa	Com ECa	Sem ECa	Com ECa	Sem ECa	Com ECa	Sem ECa	Com ECa
100/0	56,6	57,0	–	–	44,8	58,4	–	–
75/25	57,0	55,8	111,7	111,7	54,6	21,3	14,3	72,2
50/50	56,4	56,6	111,3	111,8	44,8	42,6	29,2	26,9
25/75	56,5	56,4	112,7	112,6	16,1	27,5	28,6	32,5
0/100	–	–	111,9	111,6	–	–	32,1	33,4

O valor da Tf da PCL pura (56,66°C) é significativamente inferior à do PEBD puro (111,96°C) e a incorporação do PEBD à PCL aumentou a Tf somente para a blenda 75/25. Entretanto, não houve variação significativa na Tf da PCL com a incorporação de 50 e 75 % de PEBD, mas, de modo contrário, apresentou uma leve redução na Tf da PCL. A manutenção do afastamento da Tf da PCL com a Tf do PEBD indica que as blendas são imiscíveis.

A incorporação do ECa promoveu um leve aumento na Tf da PCL pura. Porém, não apresentou variação significativa com a incorporação do PEBD, ora reduzindo, ora aumentando o valor da Tf da PCL nas blendas.

A blenda 25/75 apresentou um leve aumento na Tf do PEBD, quando comparado ao PEBD puro, em ambas condições, mantendo-se sem e com a adição do ECa.

A PCL apresentou maior cristalinidade quando comparada ao PEBD e a blenda 75/25 apresentou cristalinidade ainda maiores, o que significa uma maior organização das cadeias da PCL com a incorporação de 25% de PEBD. Entretanto, observa-se uma

significativa redução da cristalinidade da PCL nas blendas contendo 75% de PEBD, provavelmente causada pela quantidade insuficiente de PCL na blenda para promover a reorganização das suas cadeias. Segundo Khabbaz et al [92], a redução na cristalinidade da blenda se deve à disrupção da ordem cristalina.

A adição do ECa nas blendas aumentou significativamente a organização da PCL pura, resultando no aumento de sua cristalinidade, mas reduziu expressivamente a cristalinidade da PCL na blenda 75/25.

Com relação ao PEBD, a adição do ECa aumentou a sua cristalinidade nas blendas 75/25 e 25/75, auxiliando na reorganização de suas cadeias.

Observou-se que a incorporação do ECa aumentou a cristalinidade dos polímeros puros, enquanto a da blenda foi reduzida. O aumento do valor da cristalinidade dos polímeros reduz a probabilidade de ocorrência da biodegradação dos polímeros, uma vez que a biodegradação ocorre mais facilmente nas regiões amorfas dos polímeros.

A Tabela 4.2 apresenta as temperaturas de fusão e cristalinidade das amostras com envelhecimento térmico de 30 dias.

Tabela 4.2 – Temperaturas de fusão (Tf °C) e cristalinidade dos polímeros com envelhecimento térmico de 30 dias

Formulação PCL/PEBD (massa %)	Temperatura de fusão (°C)				Cristalinidade (%)			
	PCL		PEBD		PCL		PEBD	
	Sem ECa	Com ECa	Sem ECa	Com ECa	Sem ECa	Com ECa	Sem ECa	Com ECa
100/0	56,9	57,6	–	–	47,9	53,2	–	–
50/50	56,7	56,8	112,5	112,4	33,9	48,9	33,6	31,1
0/100	–	–	113,0	113,0	–	–	34,1	37,1

O envelhecimento térmico não alterou significativamente a Tf da PCL e das blendas 50/50, mas aumentou levemente a Tf do PEBD. Além disso, aumentou significativamente a cristalinidade da PCL pura e da blenda 50/50 (Tabela 4.2). Quanto a cristalinidade do PEBD, esta também aumentou com o envelhecimento térmico, tanto nas blendas 50/50, quanto no PEBD puro.

A incorporação do ECa aumentou ainda mais a cristalinidade da PCL com 30 dias de envelhecimento térmico, o que pode dificultar ainda mais a biodegradação da PCL. O mesmo comportamento ocorreu com o PEBD puro.

Segundo Khabbaz *et al* [92], o aumento da cristalinidade ocorre provavelmente devido à cisão das moléculas das regiões amorfas. A criação de novas ligações intermoleculares polares, devido à presença de grupos carbonila também podem levar a este efeito.

A Figura 4.24 apresenta as curvas típicas dos polímeros puros e de suas blendas, sem envelhecimento térmico e sem a incorporação de ECa, sob aquecimento.

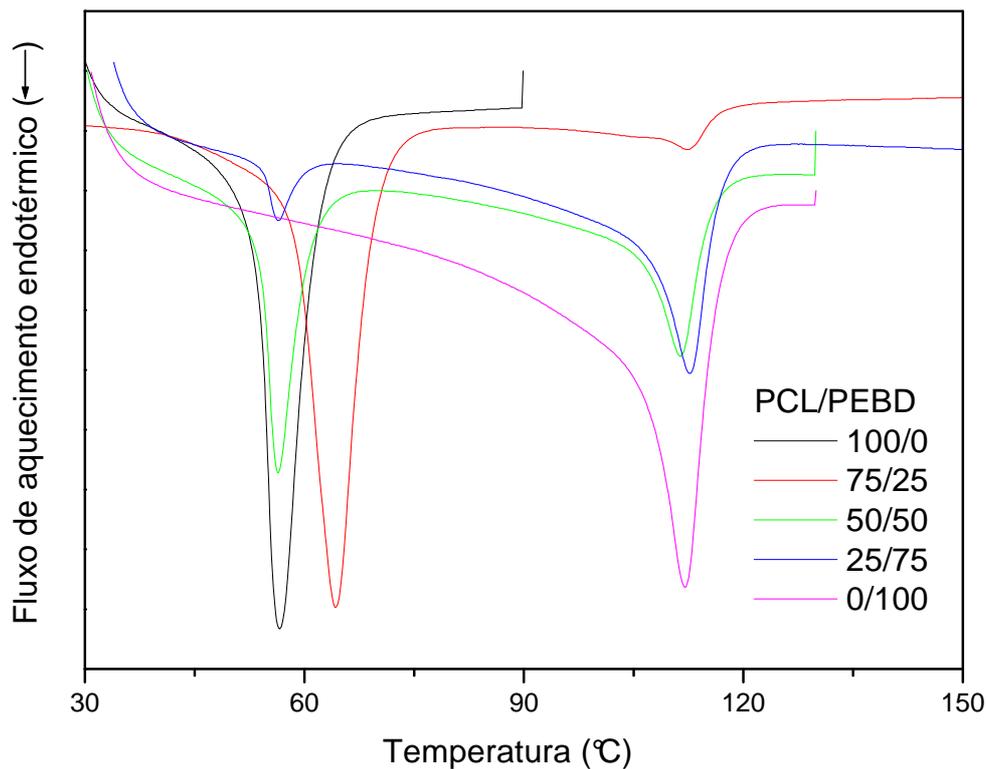


Figura 4.24 – Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e das blendas de PCL/PEBD, sem envelhecimento térmico, sob aquecimento.

As curvas características dos polímeros em estudo ilustradas na Figura 4.24 mostram que os polímeros puros apresentam temperaturas de fusão bastante distintas e que as blendas não mostram a aproximação das T_f dos diferentes polímeros, o que caracteriza a imiscibilidade dos polímeros.

De acordo com Khabbaz *et al* [92], diferenças no formato das curvas, a posição dos diferentes picos e a temperatura de fusão são relacionadas à distribuição de espessura, perfeição de cristais lamelares e fases de agregação.

A Figura 4.25 ilustra as curvas típicas dos polímeros puros e de suas blendas aditivadas com ECa, sem envelhecimento térmico, sob aquecimento.

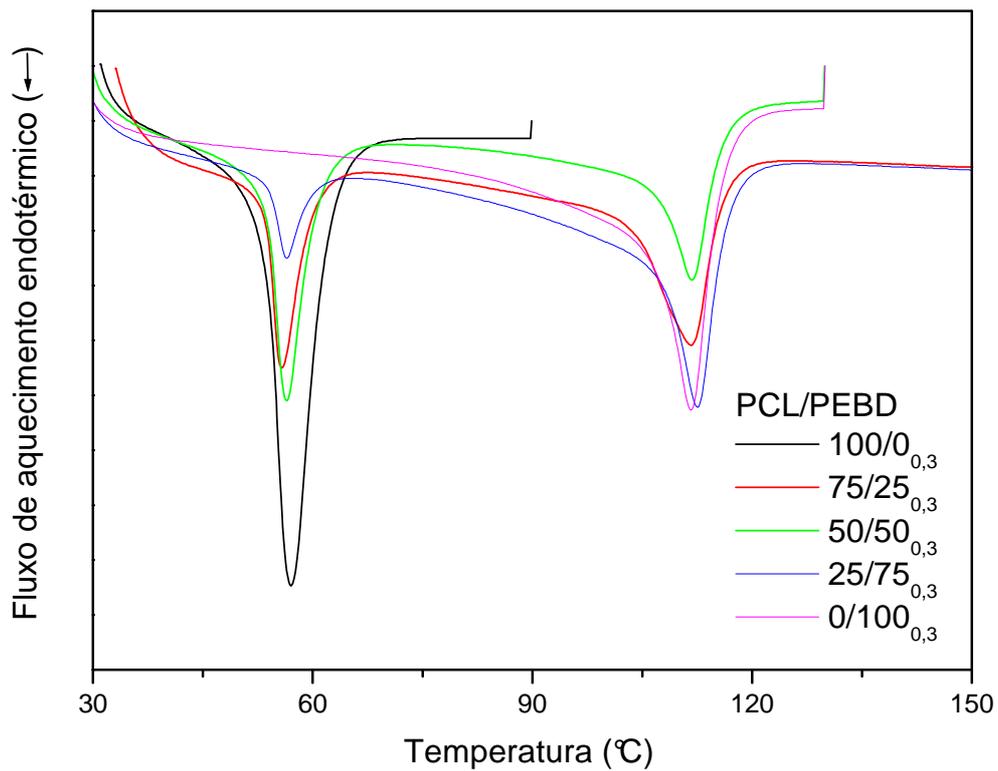


Figura 4.25 – Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e das blends de PCL/PEBD, aditivados com ECa, sem envelhecimento térmico, sob aquecimento.

De forma análoga, a incorporação do ECa manteve o distanciamento das T_f dos polímeros, conforme ilustra a Figura 4.25.

A Figura 4.26 ilustra as curvas típicas dos polímeros puros e da blenda 50/50, após envelhecimento térmico de 30 dias, sob aquecimento.

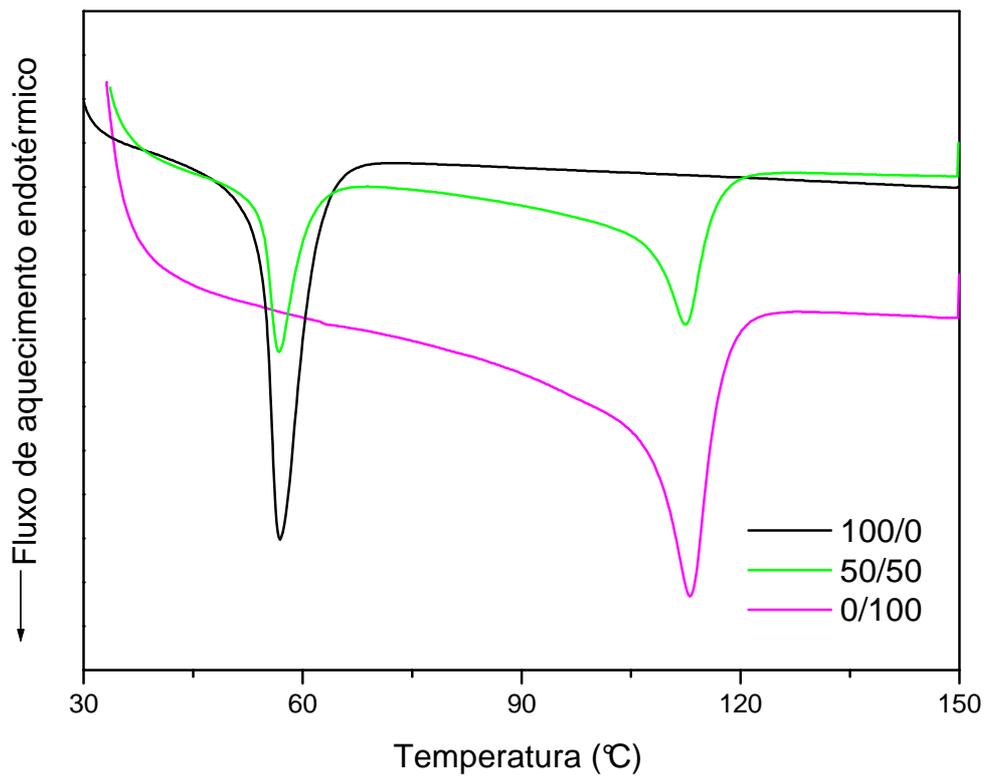


Figura 4.26 – Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e da blenda 50/50 de PCL/PEBD, com envelhecimento térmico de 30 dias, sob aquecimento.

A Figura 4.27 ilustra as curvas típicas dos polímeros puros e da blenda 50/50, aditivados com ECa, após envelhecimento térmico de 30 dias, sob aquecimento.

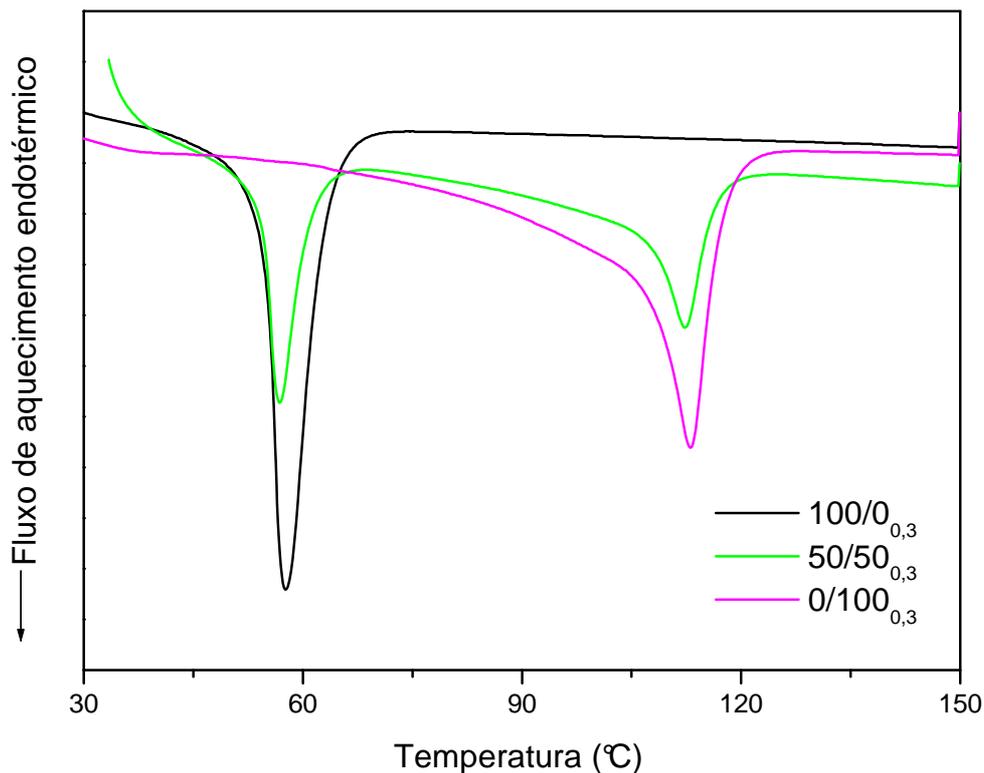


Figura 4.27 – Curvas DSC ilustrando os picos de fusão dos polímeros puros e da blenda 50/50 de PCL/PEBD, aditivados com ECa, após envelhecimento térmico de 30 dias, sob aquecimento.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 apresentam as MEV dos materiais antes de serem submetidos ao envelhecimento em solo simulado, possibilitando a avaliação das morfologias com e sem a incorporação do ECa.

A Figura 4.28 apresenta a MEV inicial dos polímeros puros e suas blends com e sem a adição do ECa, sem envelhecimento térmico. O PEBD (Figura 4.28 (i) e (j)) apresenta morfologia mais uniforme e homogênea que a da PCL (Figura 4.28 (a) e (b)). Essa morfologia mais homogênea e uniforme do PEBD pode ter influenciado na maior resistência à tração do PEBD em relação à PCL, conforme ilustra a Figura 4.28 (a). Da mesma forma, o índice de fluidez da PCL (Figura 4.3), mostrou-se maior do que a do PEBD, que apresentou morfologia mais compacta, homogênea e uniforme que a da PCL, diminuindo a sua fluidez, quando comparado à da PCL.

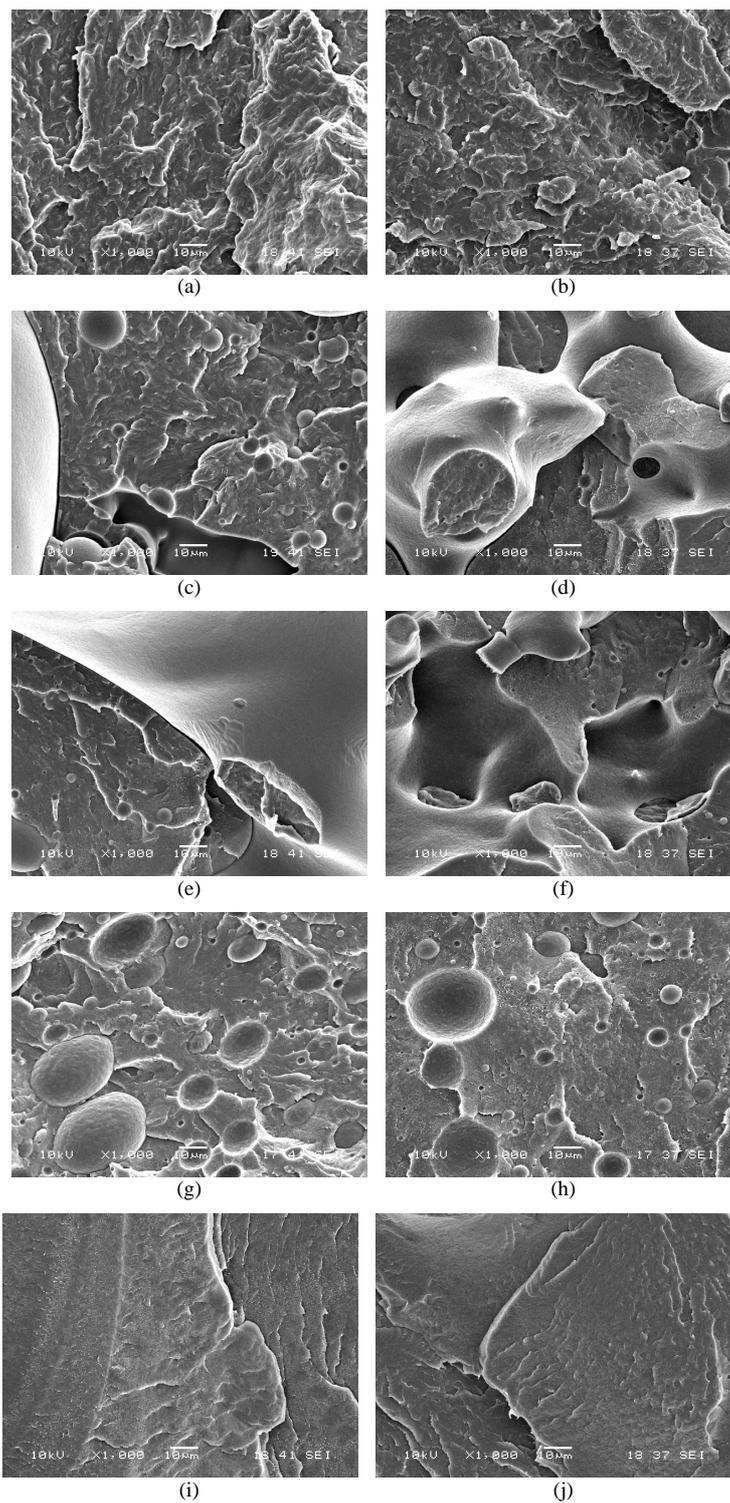


Figura 4.28 – MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico. (a) 100/0 ; (b) 100/0_{E_{Ca}0,3}; (c) 75/25; (d) 75/25_{E_{Ca}0,3}; (e) 50/50; (f) 50/50_{E_{Ca}0,3}; (g) 25/75; (h) 25/75_{E_{Ca}0,3}; (i) 0/100; (j) 0/100_{E_{Ca}0,3}. (Aumento de 1.000 X)

Todas as formulações das blendas apresentadas nesse estudo apresentaram nítida separação de fases, indicando que os polímeros são imiscíveis e a adição do ECa às blendas não modificou esse comportamento. Essa morfologia também corrobora com os valores de T_f dos polímeros puros e de suas blendas, conforme discutido nas análises térmicas por meio do DSC. As MEVs das blendas (Figura 4.28 (c)-(h)) mostram fraca adesão interfacial nas separações das fases dos polímeros, também evidenciada pelas cavidades mostradas na Figura 4.28 (g), provavelmente resultante da PCL destacada da matriz de PEBD, na blenda 25/75. A adição do ECa não alterou esse comportamento (Figura 4.28 (h)). Essa fraca adesão interfacial pode ter auxiliado na redução das propriedades de resistência à tração das blendas, quando comparadas aos materiais puros.

A Figura 4.29 apresenta a MEV inicial dos polímeros puros e suas blendas com e sem a adição do ECa, envelhecidos termicamente por 15 dias, previamente ao envelhecimento em solo simulado.

Não foi observada significativa variação na morfologia dos polímeros envelhecidos termicamente por 15 dias (Figura 4.29), quando comparados aos polímeros originais (Figura 4.28). Neste caso, manteve-se o comportamento de imiscibilidade da PCL com relação ao PEBD e fraca interação interfacial entre os mesmos.

A Figura 4.30 apresenta a MEV inicial dos polímeros puros e suas blendas com e sem a adição do ECa, envelhecidos termicamente por 30 dias.

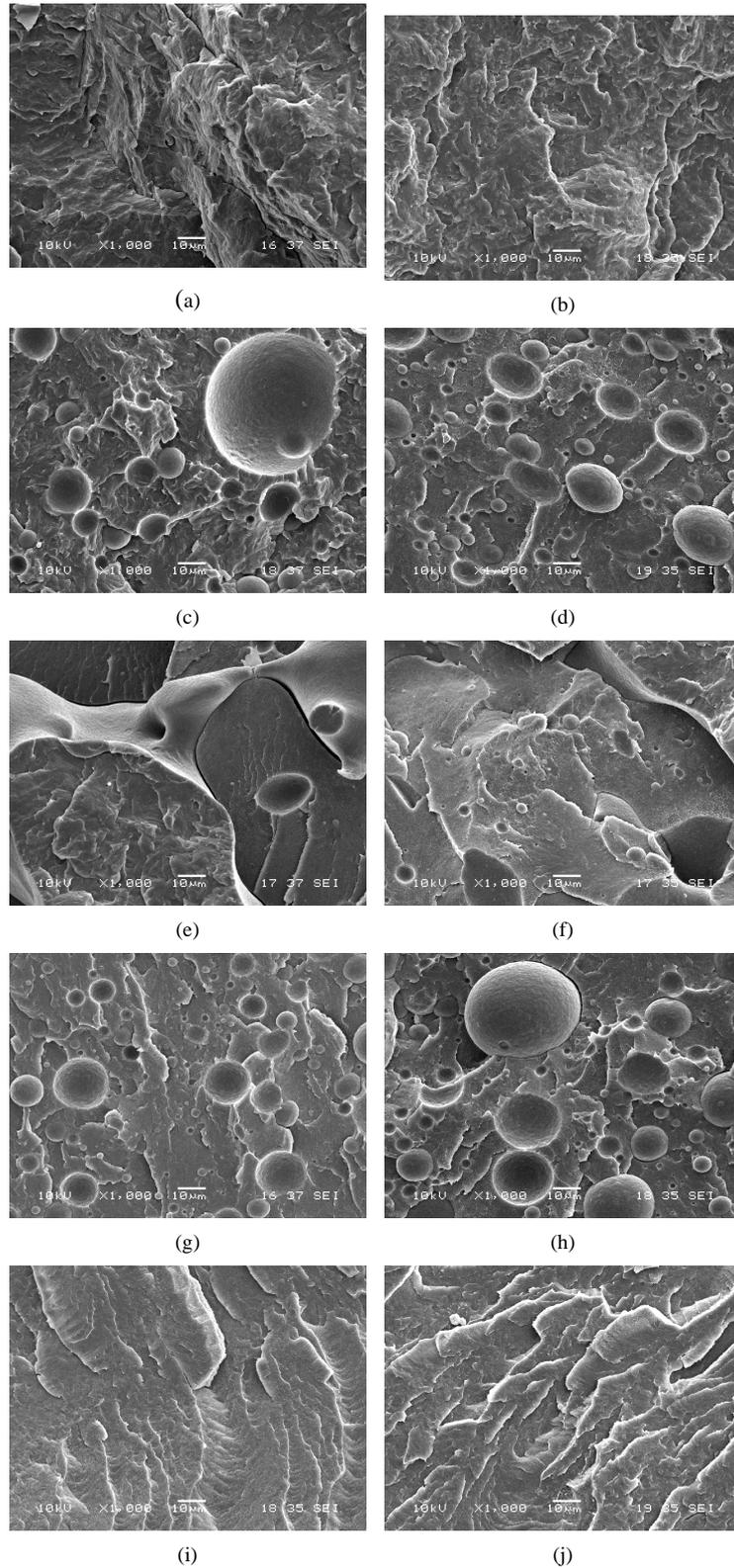


Figura 4.29 – MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do Eca, com envelhecimento térmico de 15 dias. (a) 100/0 ; (b) 100/0_{Eca0,3}; (c) 75/25; (d) 75/25_{Eca0,3}; (e) 50/50; (f) 50/50_{Eca0,3}; (g) 25/75; (h) 25/75_{Eca0,3}; (i) 0/100; (j) 0/100_{Eca0,3}. (Aumento de 1.000X)

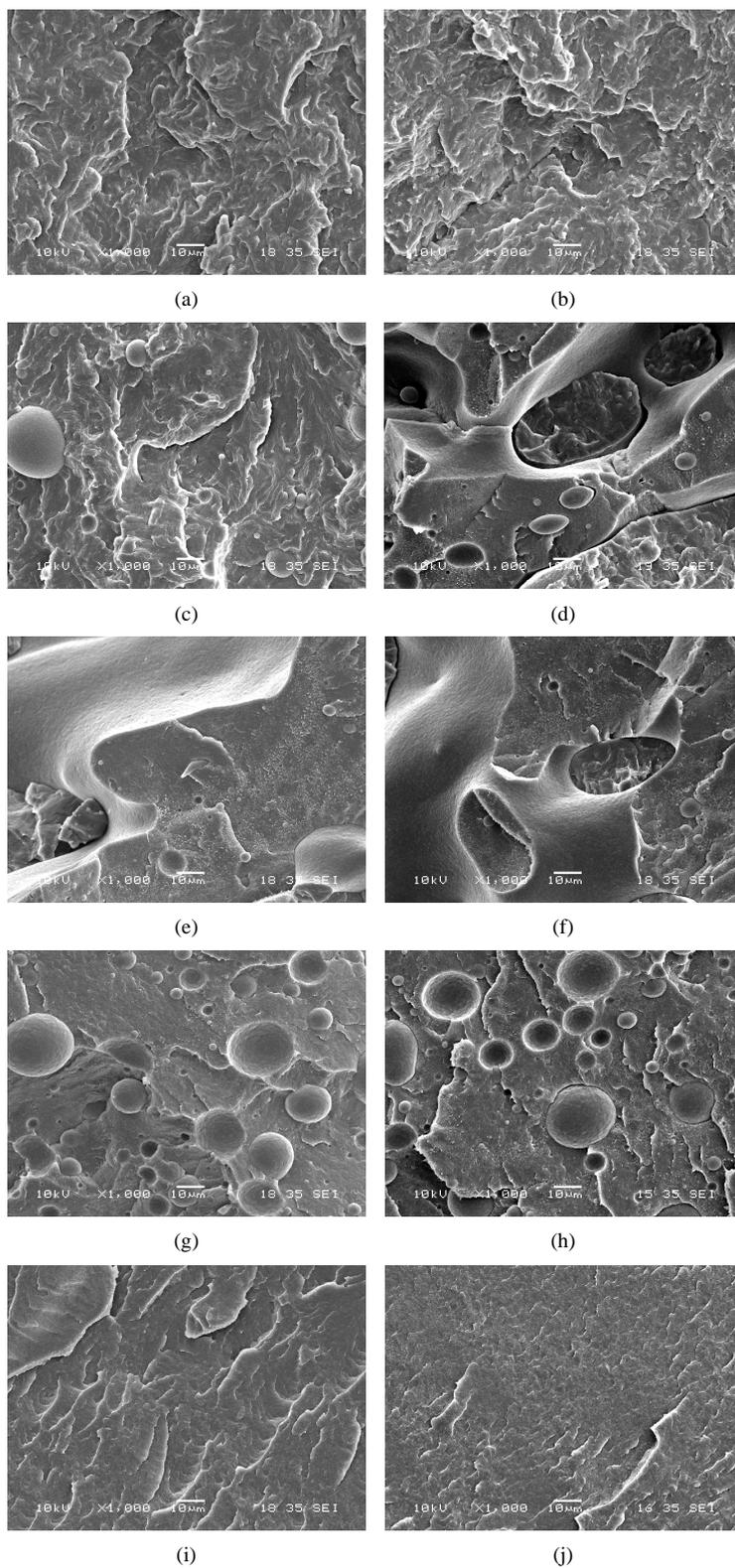


Figura 4.30 – MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias. (a) 100/0 ; (b) 100/0_{E_{Ca}0,3}; (c) 75/25; (d) 75/25_{E_{Ca}0,3}; (e) 50/50; (f) 50/50_{E_{Ca}0,3}; (g) 25/75; (h) 25/75_{E_{Ca}0,3}; (i) 0/100; (j) 0/100_{E_{Ca}0,3}. (Aumento de 1.000 X)

O envelhecimento térmico durante 30 dias não modificou significativamente a morfologia inicial dos polímeros, como mostrado na Figura 4.30.

As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 apresentam as MEV das amostras após o envelhecimento em solo simulado.

A Figura 4.31 apresenta as morfologias da PCL, PEBD e suas blendas, com e sem a adição do ECa, não-envelhecidos termicamente, com 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

A Figura 4.32 apresenta as morfologias da PCL, PEBD e suas blendas, com e sem a adição do ECa, envelhecidas termicamente por 15 dias, com 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

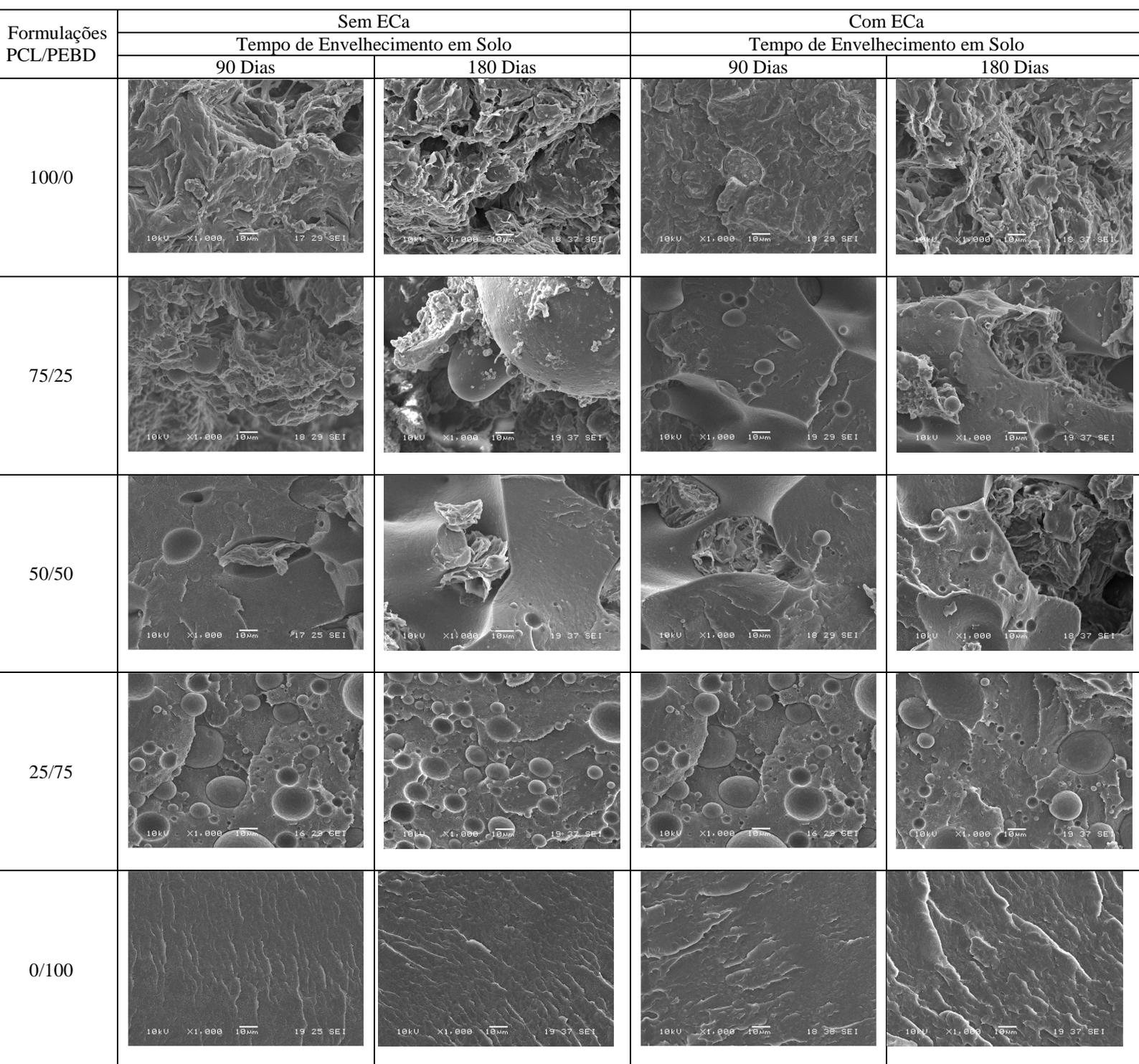


Figura 4.31 – MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do ECa, não-envelhecidos termicamente, após 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado (Aumento de 1.000 X).

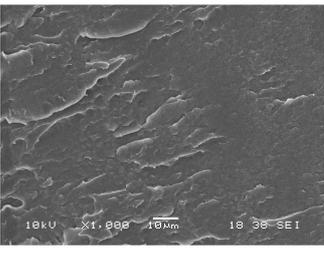
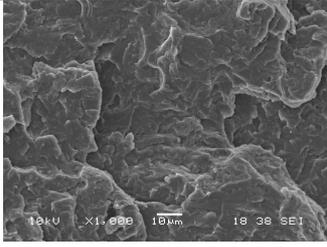
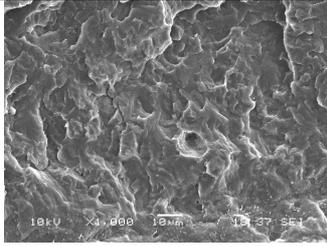
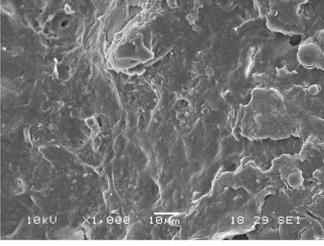
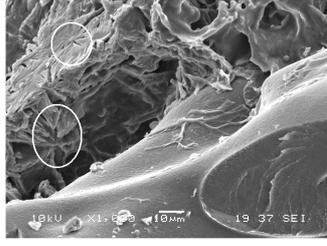
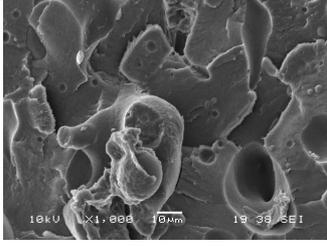
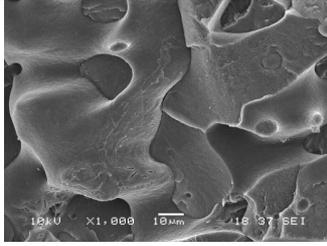
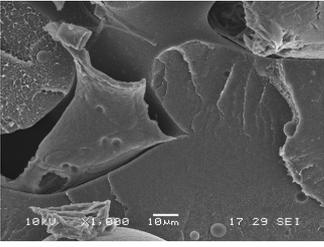
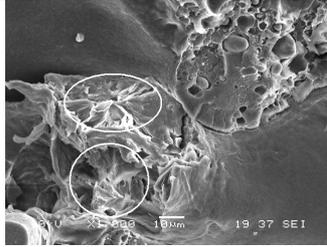
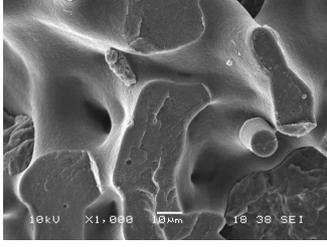
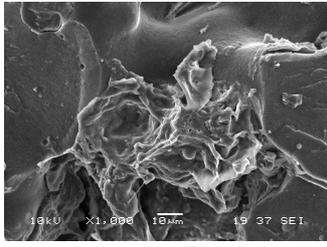
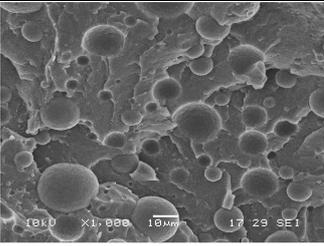
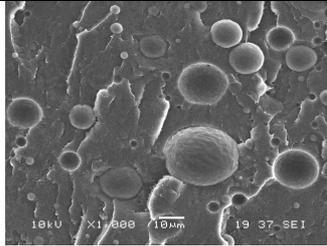
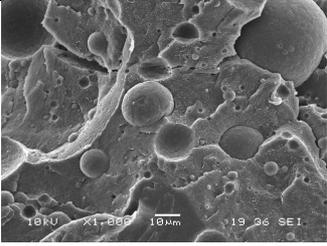
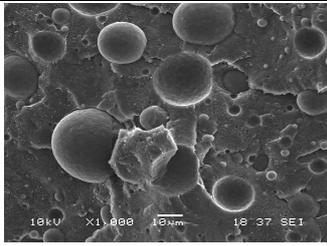
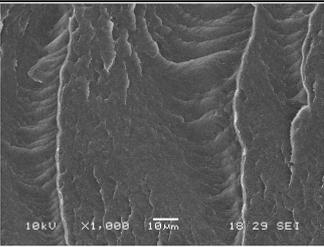
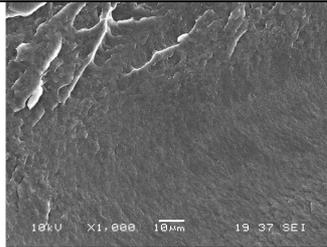
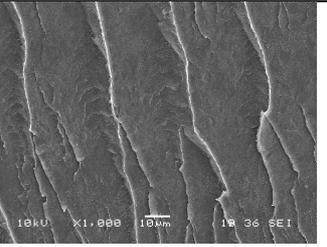
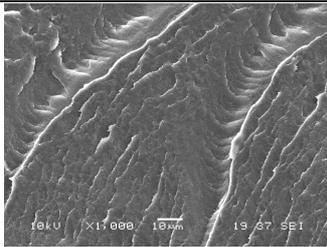
Formulações PCL/PEBD	Sem ECa		Com ECa	
	Tempo de Envelhecimento em Solo (Dias)		Tempo de Envelhecimento em Solo (Dias)	
	90	180	90	180
100/0		Totalmente degradada		
75/25				
50/50				
25/75				
0/100				

Figura 4.32 – MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do ECa, envelhecidas termicamente por 15 dias, após 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado (Aumento de 1.000 X).

As blendas 75/25 e 50/50 com ECa evidenciam a ocorrência de esferulitos característicos da morfologia cristalina da PCL, enquanto o PEBD ainda se manteve com as características morfológicas iniciais. Neste caso, possivelmente tenha ocorrido a biodegradação das regiões amorfas da PCL, restando ainda, as regiões típicas cristalinas, conforme Detalhe A, ilustrado na Figura 4.32.

A Figura 4.33 apresenta as morfologias da PCL, PEBD e suas blendas, com e sem a adição do ECa, envelhecidas termicamente por 30 dias, com 90 e 180 dias de envelhecimento em solo simulado.

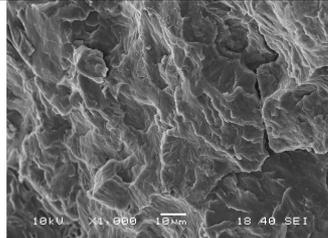
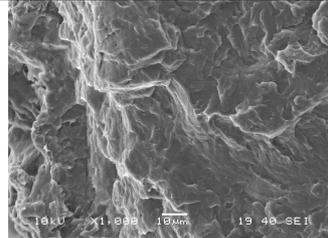
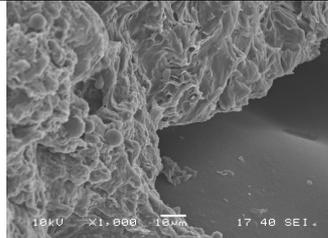
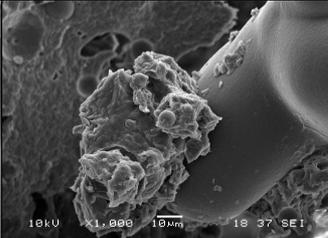
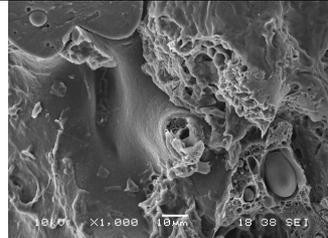
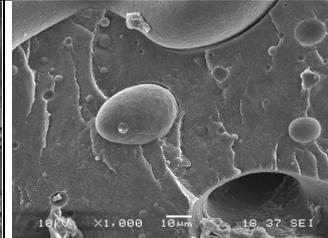
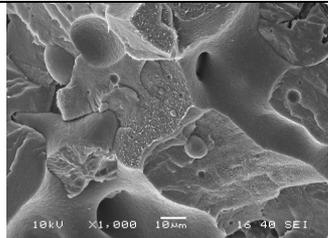
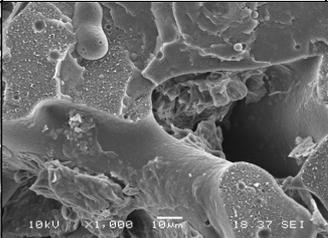
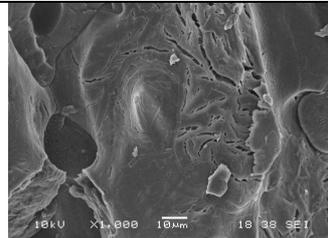
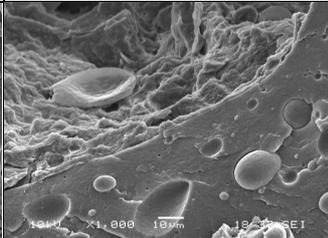
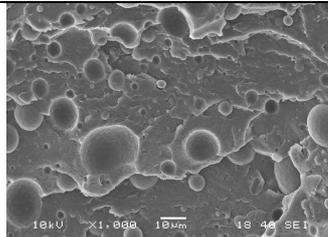
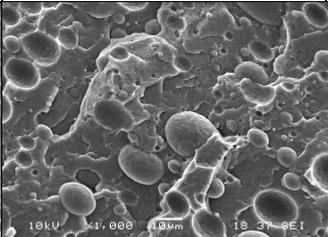
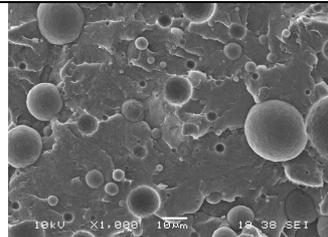
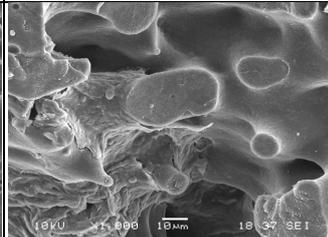
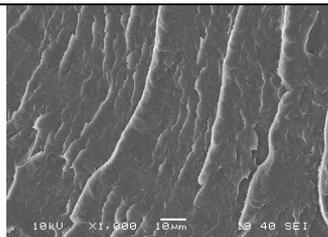
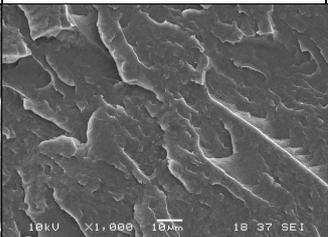
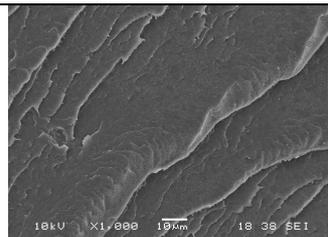
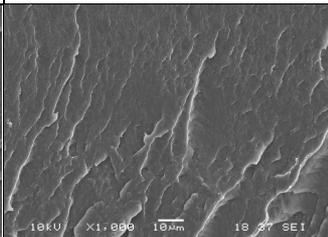
Formul. PCL/PEBD	Sem ECa		Com ECa	
	Tempo de Envelhecimento em Solo		Tempo de Envelhecimento em Solo	
	90 Dias	180 Dias	90 Dias	180 Dias
100/0		Totalmente degradada		Totalmente degradada
75/25				
50/50				
25/75				
0/100				

Figura 4.33 – MEV da PCL, PEBD e PCL/PEBD com e sem a incorporação do ECa, envelhecidas termicamente por 30 dias, após 30 e 60 dias de envelhecimento em solo simulado (Aumento de 1.000 X).

Os polímeros envelhecidos termicamente durante 30 dias apresentaram mudanças morfológicas significativas após 180 dias de envelhecimento em solo

simulado (Figura 4.33). Nesse caso, observou-se a biodegradação característica da PCL, com a formação de cavidades significativas. Esta morfologia cavernosa, possivelmente tenha atuado positivamente na biodegradação do PEBD, tornando-o mais suscetível à ação dos microorganismos.

4.7. Degradação enzimática

A Figura 4.34 ilustra os percentuais de massa retida durante o envelhecimento dos polímeros sob a ação das enzimas lípase. A PCL pura degradou-se quase que totalmente durante as 96 horas de envelhecimento na presença da enzima lípase. Esse resultado já era esperado, visto que a lípase apresenta a sua especificidade quanto a PCL [93]. Da mesma forma, a blenda 75/25 PCL/PEBD, cuja formulação apresenta maior teor de PCL, também apresentou maior degradação que as outras formulações, mostrando comportamento similar ao da PCL. Na seqüência das formulações sem a adição do ECa, a blenda 50/50 teve degradação superior à blenda 25/75, cuja massa retida se manteve praticamente igual ao do PEBD, que, não apresentou degradação significativa na presença da lípase, como era esperado, visto que a lípase tem a especificidade pautada na PCL, um polímero sabidamente biodegradável.

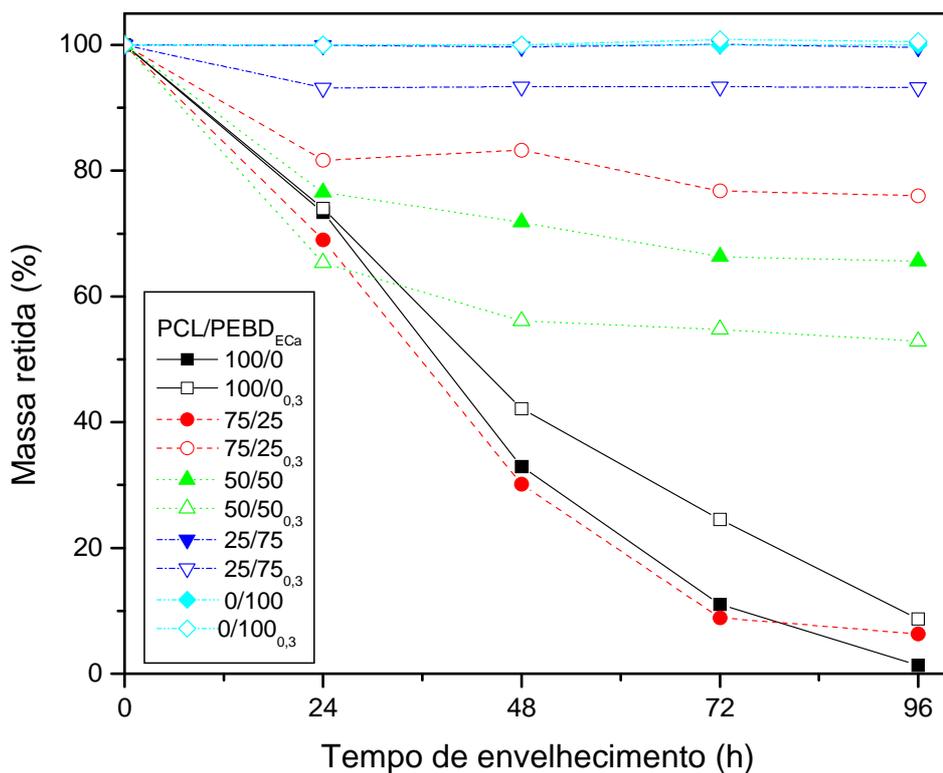


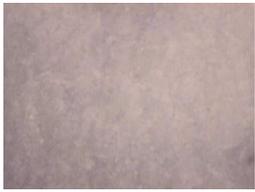
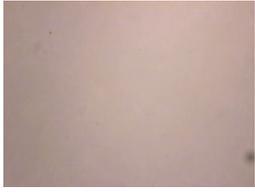
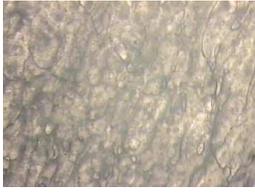
Figura 4.34 – Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa submetidas à degradação enzimática.

Quanto à ação da adição do ECa aos polímeros, o ECa retardou a degradação da PCL e, principalmente da blenda 75/25 PCL/PEBD, mas acelerou a degradação das blendas 50/50 e 25/75 PCL/PEBD. Quando ao PEBD puro, não houve variação significativa de sua perda de massa com a adição do ECa.

A Tabela 4.3 apresenta as microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a adição de ECa e sem envelhecimento térmico, submetidas à degradação enzimática. As amostras de PCL e das blendas 75/25 PCL/PEBD foram as que apresentaram maior perda de massa, e conseqüentemente mostraram-se com maiores buracos provocados pelas ações das enzimas lípase e a adição de ECa reduziu o volume de falhas e fissuras em ambas as amostras.

A blenda 50/50_{ECa0,3} mostrou maiores tendências à degradação que a blenda 50/50 sem a adição do ECa.

Tabela 4.3 – Microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas sem e com a adição de Eca, sem envelhecimento térmico (Aumento de 50X)

Formulações PCL/PEBD	Sem ECa		Com ECa	
	Inicial	Após 72 h de envelhecimento em enzima	Inicial	Após 72 h de envelhecimento em enzima
100/0				
75/25				
50/50				
25/75				
0/100				

4.8. Biodegradação em solo simulado

4.8.1. Análises do solo simulado

A Tabela 4.4 apresenta os resultados do pH, o percentual de umidade, as porcentagens de matéria orgânica, de carbono e nitrogênio total, obtidos por meio da análise do solo simulado.

Tabela 4.4. Resultados de análise do solo simulado utilizado no ensaio de biodegradação

pH	%Umidade	%Matéria Orgânica	%Carbono total	%Nitrogênio Total	Relação C/N
8,2	37,6	17,7	9,8	0,7%	12,5

Os parâmetros químicos do solo como pH, umidade, porcentagem de matéria orgânica, de carbono e de nitrogênio são importantes, visto que constituem um meio ou substrato para o desenvolvimento e crescimento de vários tipos de microrganismos. Todos os parâmetros analisados mostraram-se adequados ao desenvolvimento e crescimento de microrganismos como fungos e bactérias e a relação C/N está de acordo com a ASTM D-5988-96 [94].

4.8.2. Avaliação da biodegradação em solo simulado

As Figuras 4.35, 4.36 e 4.37 apresentam a biodegradabilidade (perda de massa) dos polímeros puros e suas blendas, com e sem ECa, sem envelhecimento térmico e com envelhecimento térmico de 15 e 30 dias.

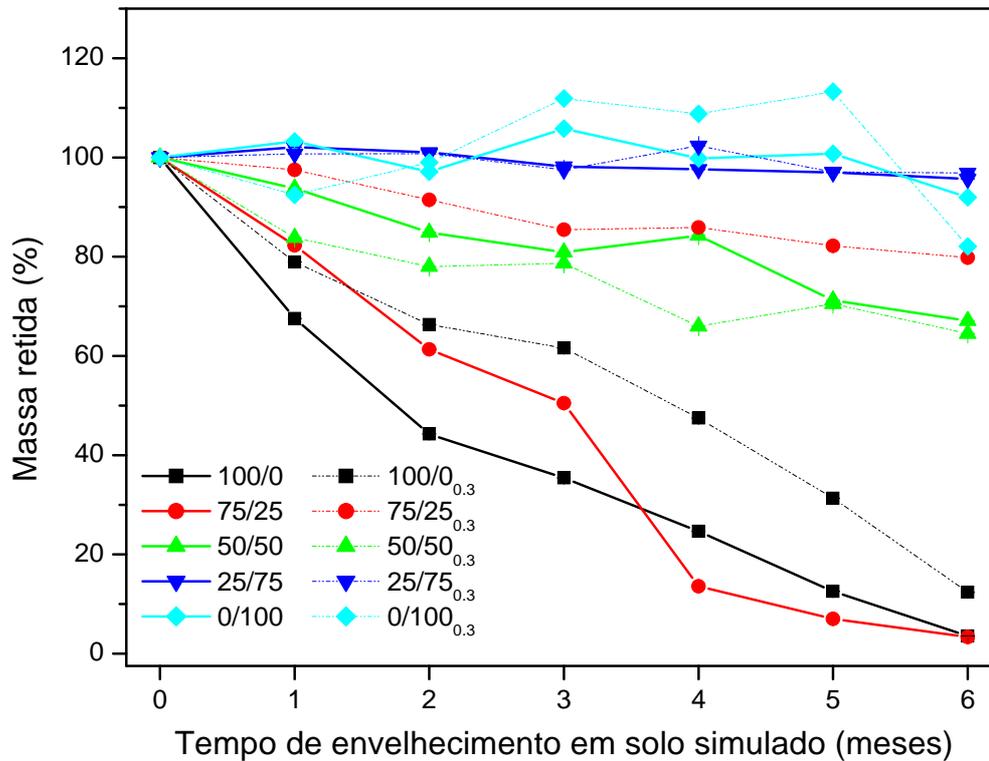


Figura 4.35 – Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, sem envelhecimento térmico, submetidas à biodegradação em solo simulado.

Os resultados apresentados na Figura 4.35 demonstram a elevada taxa de biodegradabilidade da PCL, com e sem a incorporação do ECa. A blenda 75/25 apresentou comportamento similar à da PCL pura, provavelmente devido à morfologia apresentada por esta blenda (Figura 4.28(c)). Esta morfologia parece ter favorecido a degradação do PEBD adicionado à PCL, uma vez que apresentou total perda de massa em 6 meses. Efeito contrário é observado na blenda 75/25/0,3%_{ECa}, que perdeu aproximadamente 20% de sua massa após 6 meses de envelhecimento em solo simulado. Este comportamento foi também observado nas demais blendas aditivadas com ECa. O aditivo promove a reticulação das cadeias poliméricas, o que confere maior rigidez às blendas, elevando suas propriedades mecânicas e conferindo biodegradabilidade mais lenta [89]. Este resultado pode ainda ser corroborado pelo

aumento da cristalinidade da PCL e a redução da mesma na blenda 75/25 (Tabelas 4.2 e 4.3)

O PEBD puro perdeu 8% de sua massa ao final do ensaio e a incorporação do ECa, como esperado, promoveu maior biodegradabilidade ao polímero, que perdeu aproximadamente 20% de sua massa.

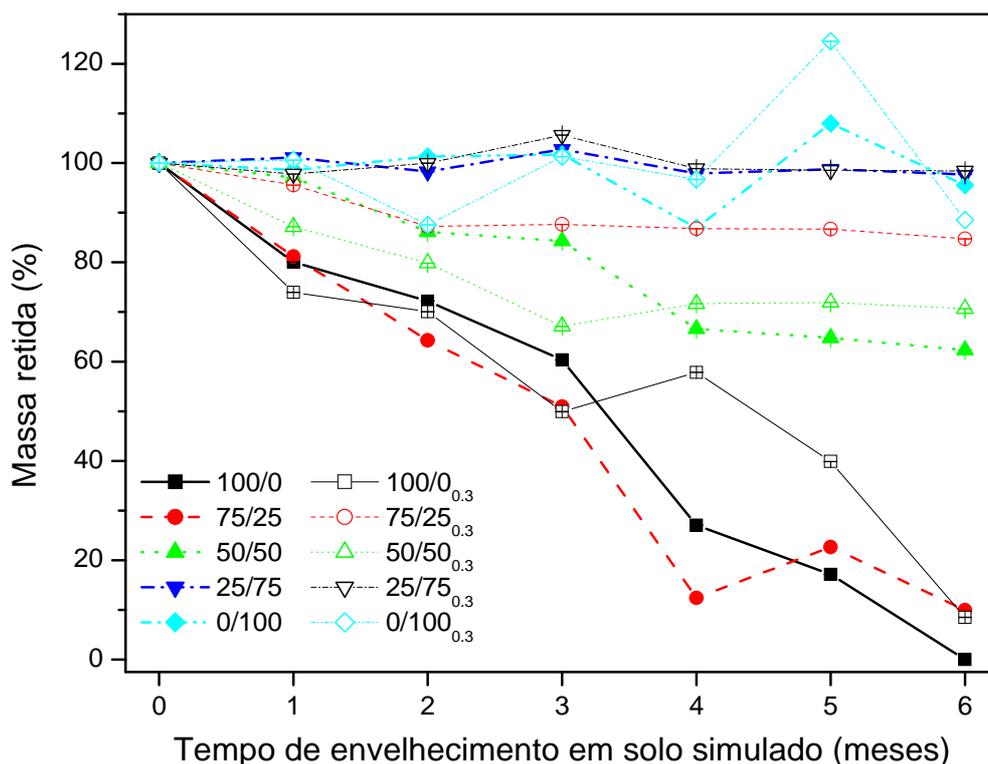


Figura 4.36 – Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 15 dias, submetidas à biodegradação em solo simulado.

Os resultados observados após o envelhecimento em solo simulado das blendas envelhecidas por 15 dias (Figura 4.36) apontam comportamento similar àquele apresentado pelos polímeros não-envelhecidos termicamente. A PCL manteve sua elevada biodegradabilidade e a incorporação do ECa promoveu maior rigidez às blendas e menor taxa de biodegradabilidade. Isto pode ser observado com o aumento da cristalinidade da PCL nas blendas. Cabe ressaltar que a biodegradabilidade é favorecida

nas regiões amorfas das cadeias poliméricas. Isso explica o comportamento apresentado pelos polímeros com adição de ECa.

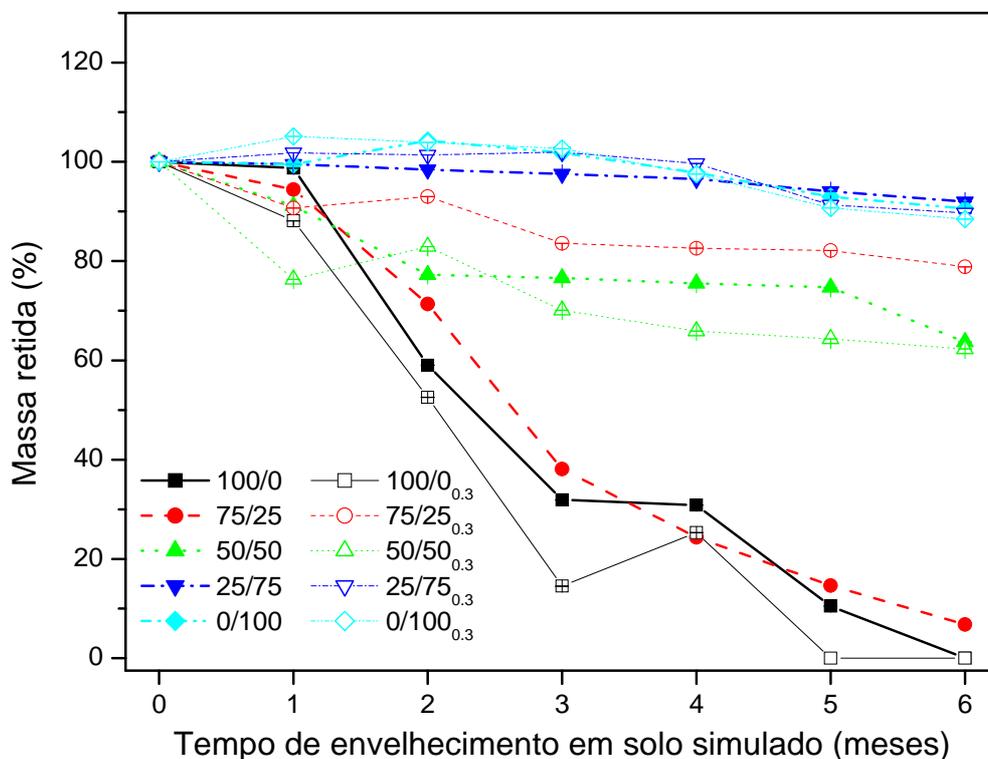


Figura 4.37 – Massa retida da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a incorporação do ECa, com envelhecimento térmico de 30 dias, submetidas à biodegradação em solo simulado.

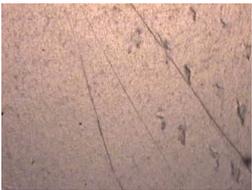
Os resultados apresentados na Figura 4.37 demonstram maior efetividade do envelhecimento térmico por 30 dias, em relação ao de 15 dias (Figura 4.36). Este comportamento era esperado, pois quando submetido a ação do calor o ECa confere oxidação às cadeias poliméricas, via radicais livres, o que proporcionou maior biodegradabilidade aos polímeros e blendas aditivados com o agente pró-oxidante.

As blendas 75/25 e 50/50 com ECa evidenciam a ocorrência de esferulitos característicos da morfologia cristalina da PCL, enquanto o PEBD ainda se manteve com as características morfológicas iniciais. Neste caso, possivelmente tenha ocorrido a

biodegradação das regiões amorfas da PCL, restando ainda, as regiões típicas cristalinas, conforme Detalhe A, ilustrado na Figura 4.32.

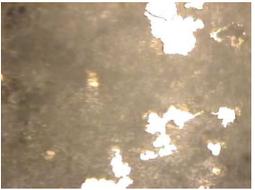
A Tabela 4.5 apresenta as microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a adição de ECa e sem envelhecimento térmico, submetidas à degradação em solo simulado.

Tabela 4.5 – Microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas sem e com a adição de ECa, sem envelhecimento térmico (Aumento de 50X)

Formulações	Sem ECa		Com ECa	
	Inicial	Após 180 dias	Inicial	Após 180 dias
100/0				
75/25				
50/50				
25/75				
0/100				

A Tabela 4.6 apresenta as microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas com e sem a adição de ECa envelhecidas termicamente por 15 dias e submetidas à degradação em solo simulado.

Tabela 4.6 – Microscopias ópticas da PCL, PEBD e suas blendas sem e com a adição de ECa, envelhecidas termicamente por 15 dias (Aumento de 50X)

Formulações	Sem ECa		Com ECa	
	Inicial	Após 180 dias	Inicial	Após 180 dias
100/0				
75/25				
50/50				
25/75				
0/100				

4.9. Avaliação de efeitos ecotoxicológicos

As análises de germinação e crescimento de plantas permitiram a verificação da ausência de efeitos ecotoxicológicos decorrentes da utilização do aditivo pró-oxidante Eca.

Foram semeadas 8 sementes de cada espécie vegetal, cujo desenvolvimento foi observado durante 15 dias. Este período foi suficiente para que houvesse o crescimento das espécies e o desenvolvimento da raiz e caule das mesmas (Figuras 4.38 à 4.48).

A Figura 4.38 apresenta os valores das massas apresentados pelas diferentes espécies cultivadas em solo virgem, ou seja, em solo simulado preparado seguindo as mesmas condições do solo utilizado no envelhecimento das amostras, porém sem contato com estas. Como pode-se observar, o feijão, por ser um vegetal de maior porte, obteve maior massa que os outros vegetais (Figura 4.39).

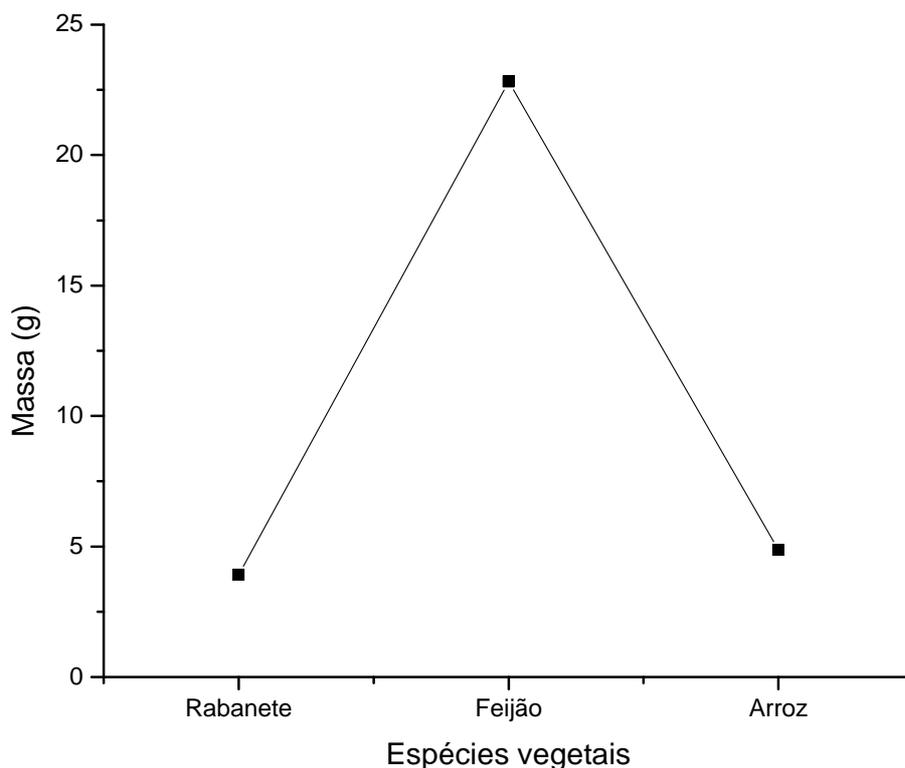


Figura 4.38 – Comparação das massas das espécies vegetais cultivadas em solo virgem.



Figura 4.39 – Comparação das massas das espécies vegetais cultivadas em solo virgem.

As Figuras 4.40, 4.41 e 4.42 apresentam, respectivamente, os valores de massa das mudas de rabanete, feijão e arroz, cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras sem envelhecimento térmico.

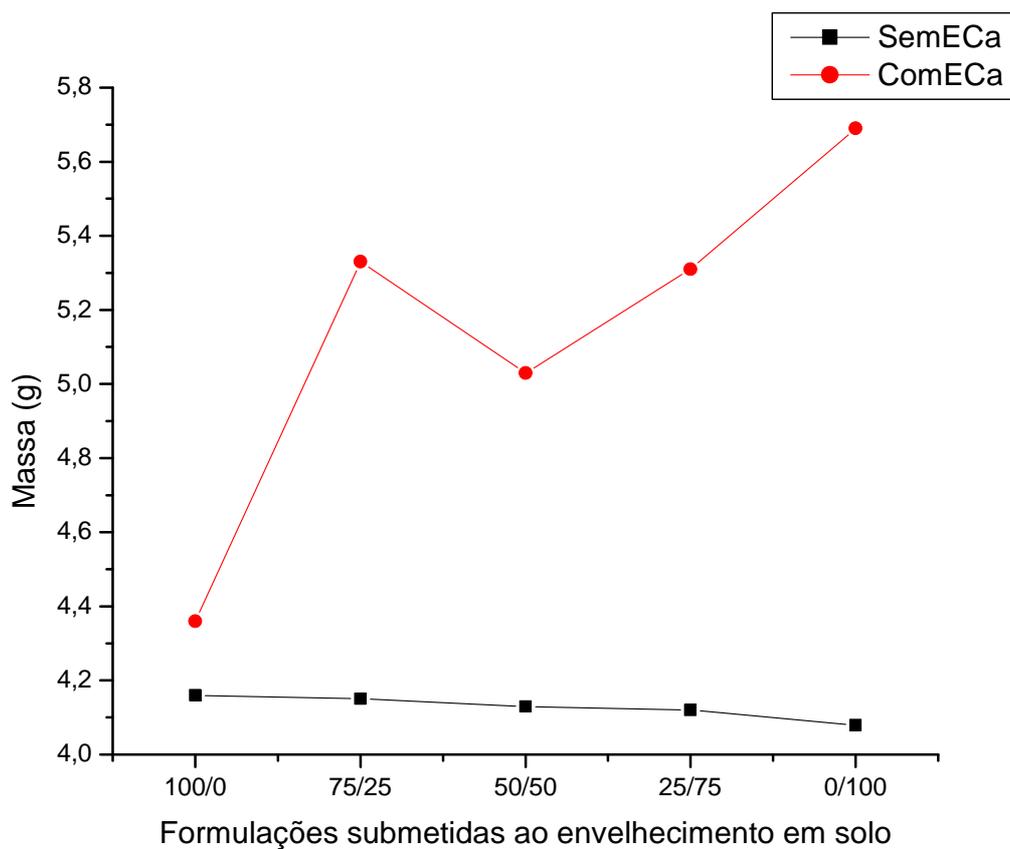


Figura 4.40 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras não envelhecidas termicamente.

De acordo com a Figura 4.40, as mudas cultivadas no solo proveniente do envelhecimento das amostras com adição de ECa apresentaram maior massa em relação às cultivadas em solo sem contato com o aditivo. Isso pode ser justificado devido aos efeitos benéficos do Cálcio para os vegetais.

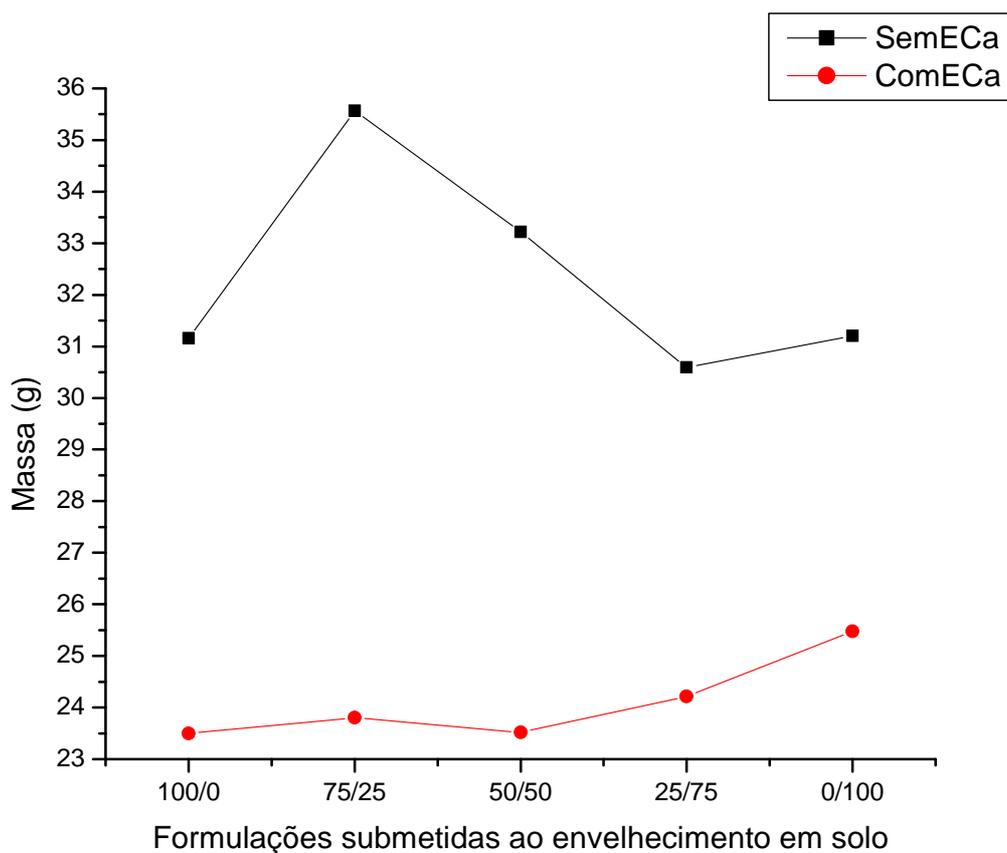


Figura 4.41 – Massas das mudas de feijão cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras não envelhecidas termicamente.

De acordo com a Figura 4.41, as mudas cultivadas no solo proveniente do envelhecimento das amostras com adição de ECa apresentaram menor massa em relação àquelas cultivadas em solo sem contato com o aditivo. Esta variação não é significativa e não implica em efeitos ecotoxicológicos, uma vez que a planta apresentou-se em perfeito desenvolvimento.

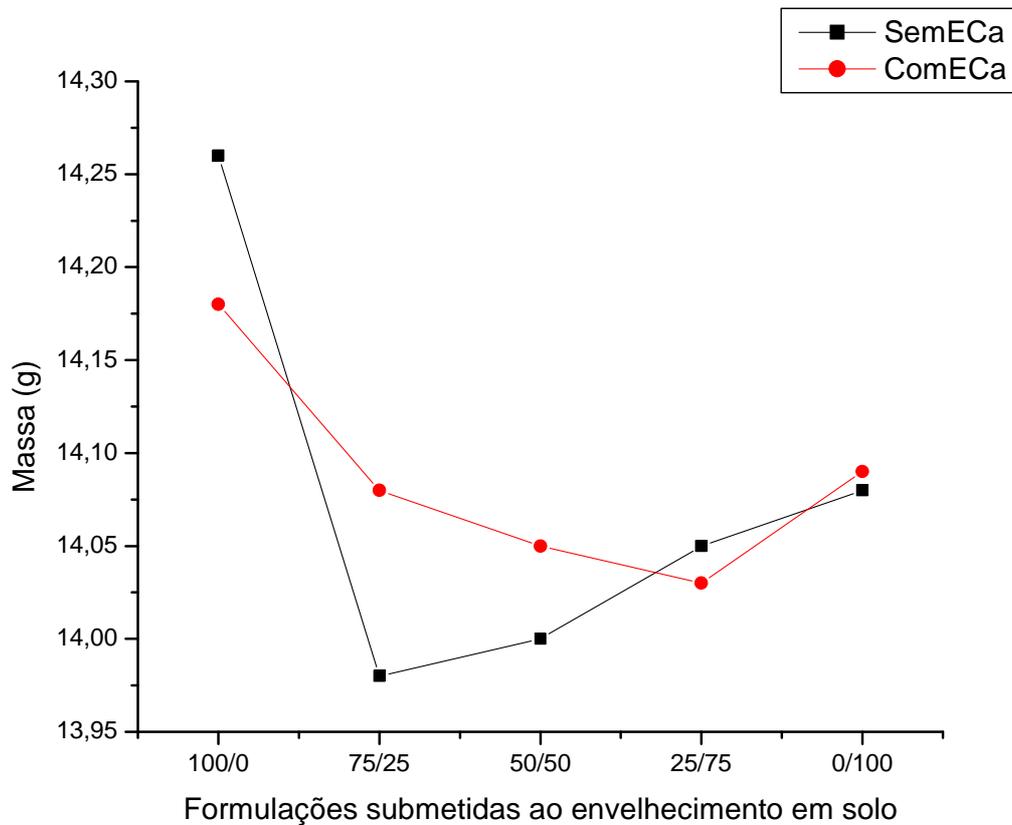


Figura 4.42 – Massas das mudas de arroz cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras não envelhecidas termicamente.

Os valores de massa apresentados pelas mudas de arroz cultivadas em solo com e sem contato com o ECa, não apresentaram variação significativa.

As Figuras 4.43, 4.44 e 4.45 apresentam, respectivamente, os valores de massa das mudas de rabanete, feijão e arroz, cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.

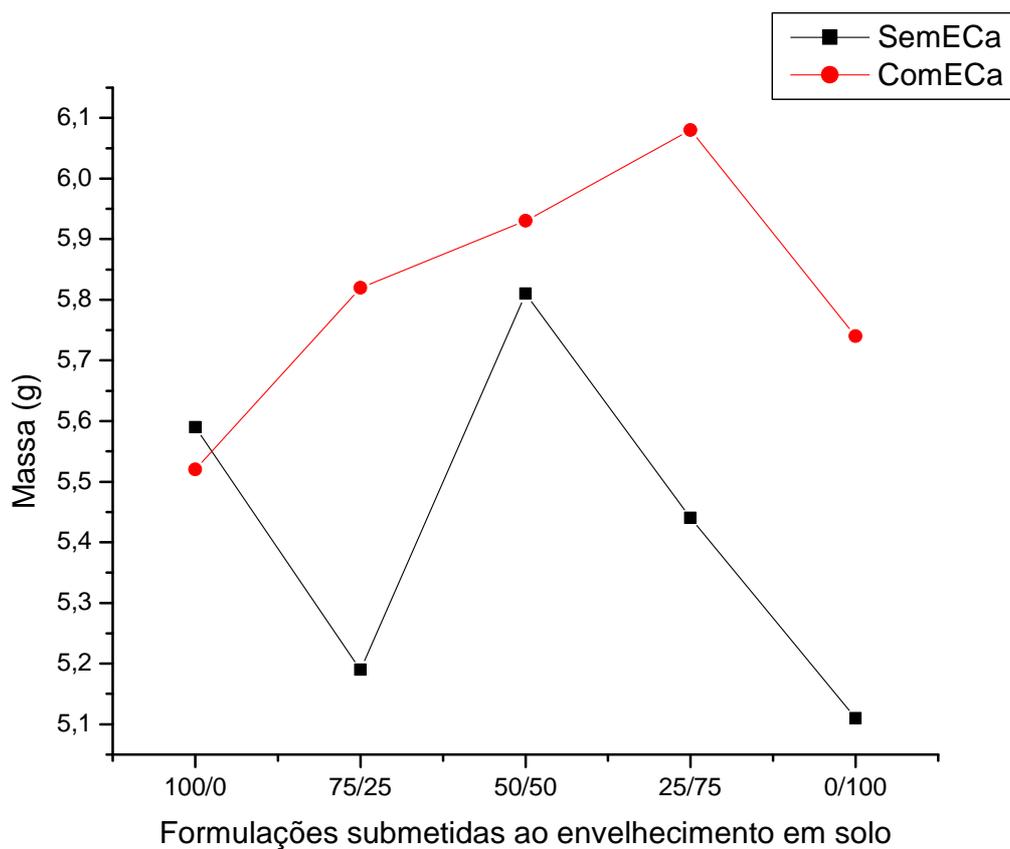


Figura 4.43 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.

De acordo com a Figura 4.43, as mudas cultivadas no solo proveniente do envelhecimento das amostras com adição de ECa apresentaram maior massa em relação às aquelas cultivadas em solo sem contato com o aditivo. Isso pode ser justificado devido aos efeitos benéficos do Cálcio para os vegetais.

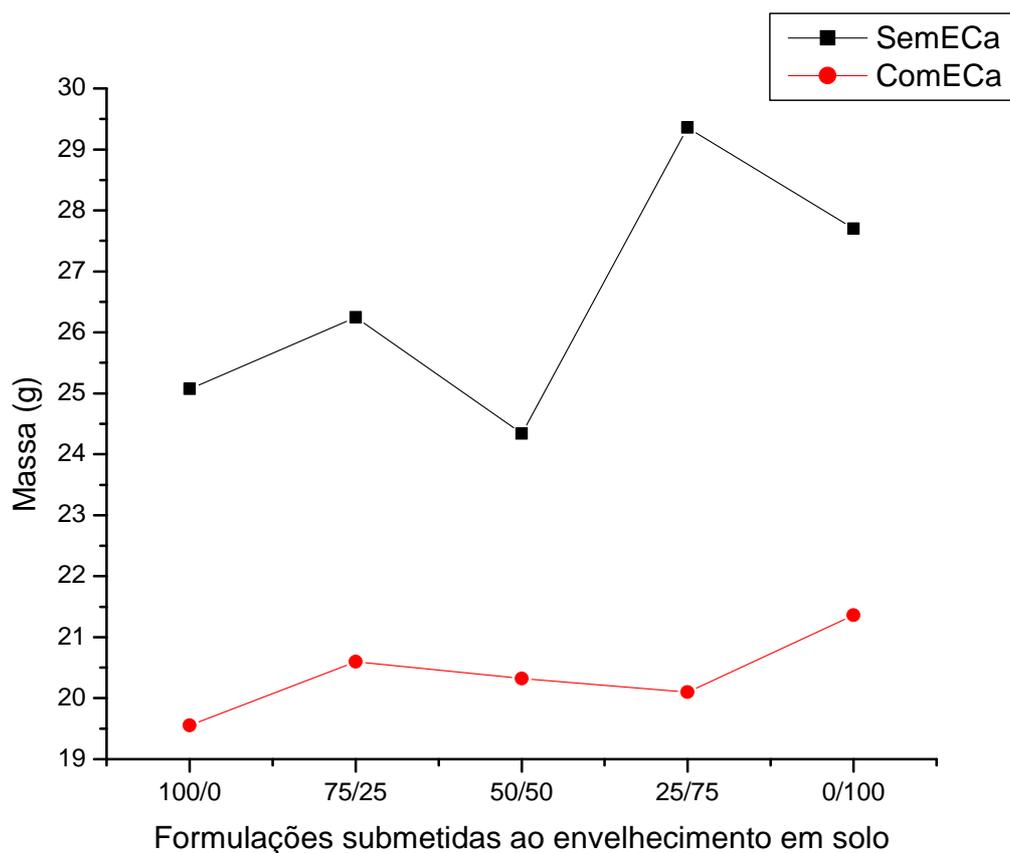


Figura 4.44 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.

Os resultados ilustrados na Figura 4.44 são semelhantes àqueles apresentados na Figura 4.41.

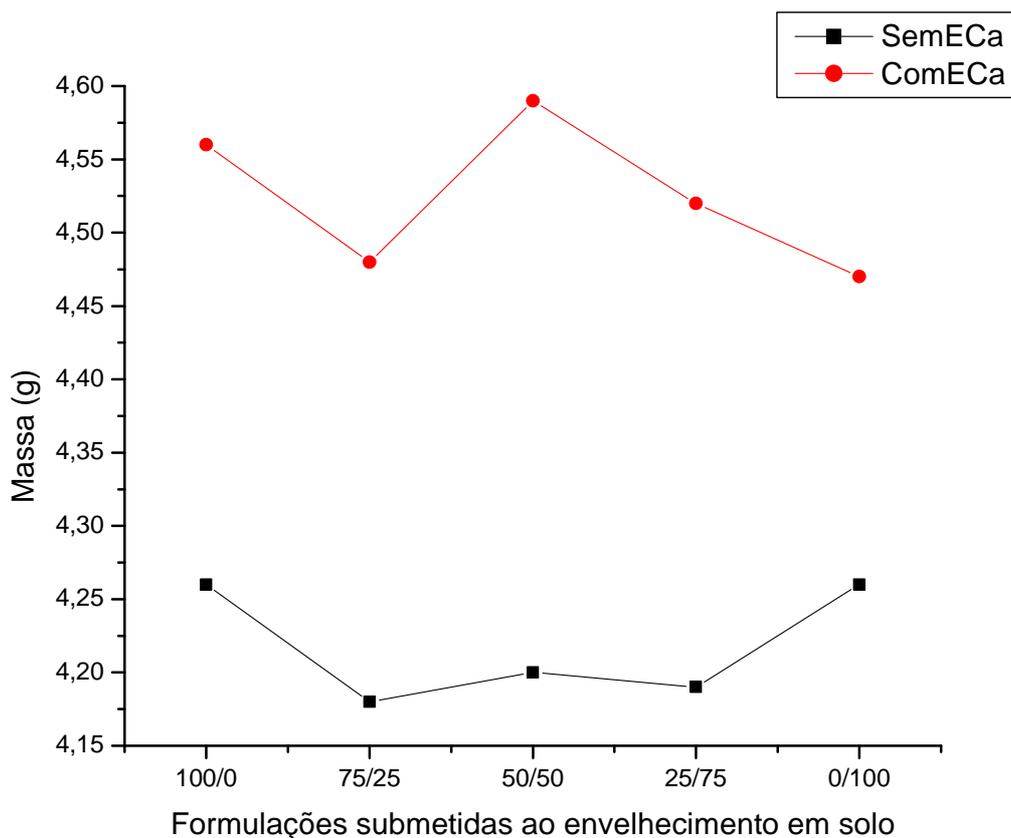


Figura 4.45 – Massas das mudas de arroz cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 15 dias.

Os resultados apresentados na Figura 4.45 demonstram que, devido ao envelhecimento térmico de 15 dias, é provável que o ECa tenha sido liberado em maior quantidade nestas amostras de solo, proporcionando um efeito benéfico relacionado ao desenvolvimento do arroz.

As Figuras 4.46, 4.47 e 4.48 apresentam, respectivamente, os valores de massa das mudas de rabanete, feijão e arroz, cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.

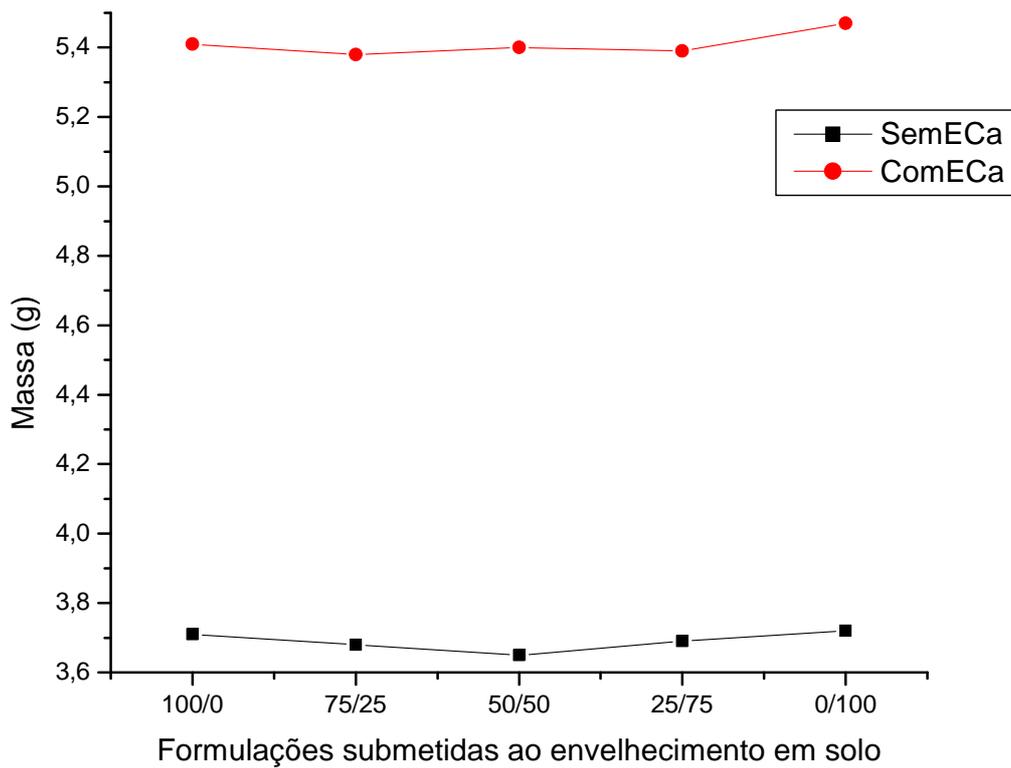


Figura 4.46 – Massas das mudas de rabanete cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.

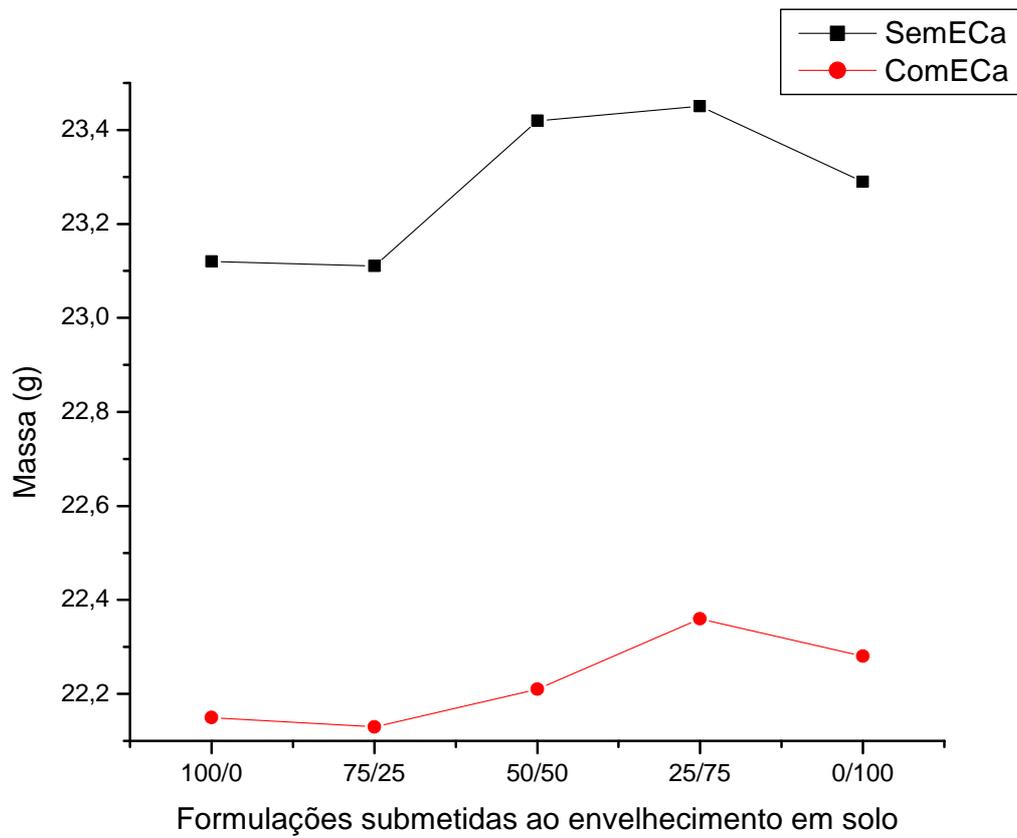


Figura 4.47 – Massas das mudas de feijão cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.

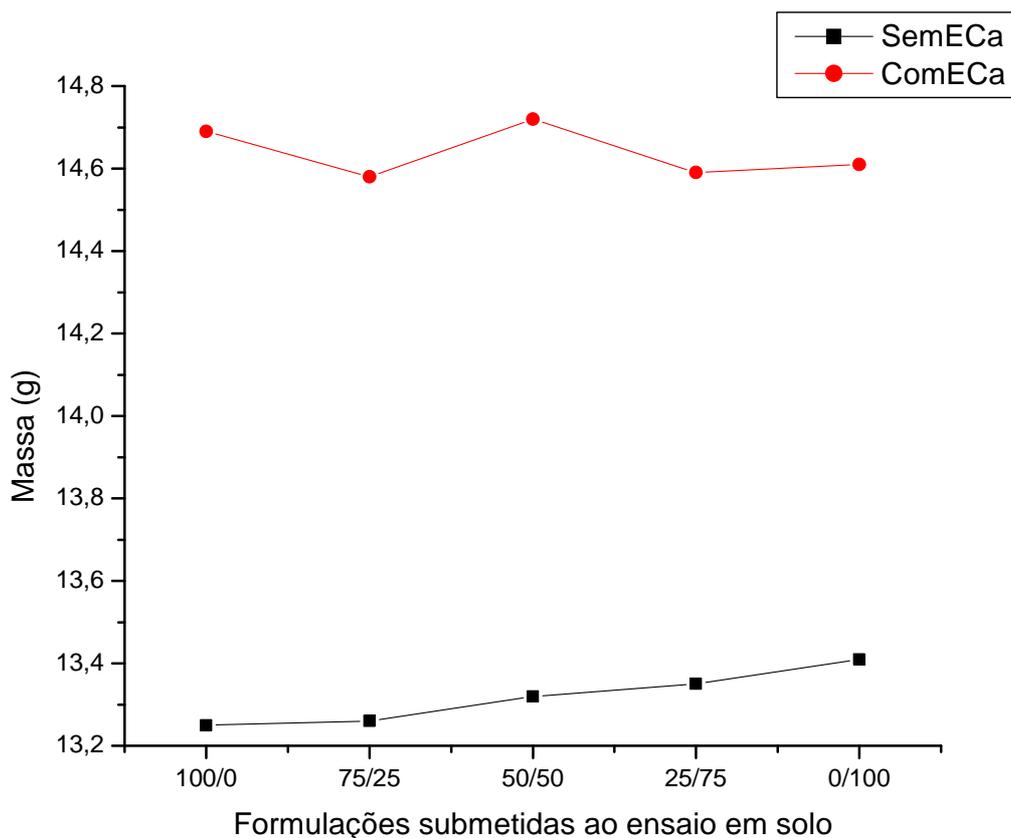


Figura 4.48 – Massas das mudas de feijão cultivadas em solo simulado proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48 demonstram que o solo proveniente do envelhecimento das amostras envelhecidas termicamente por 30 dias conferem o desenvolvimento de plantas com maior massa, provavelmente devido ao efeitos benéficos do Ca às plantas. Com respaldo bibliográfico, investigações foram realizadas com o intuito de confirmar a ausência de efeitos ecotoxicológicos provenientes do ECa.

A verificação da ausência de tais efeitos foi possível com base no protocolo disponível na norma OECD 2008 [63].

Com base na norma, desenvolvimento caulinar e radicular das espécies analisadas foram observados

De acordo com as Figuras 4.38 à 4.48, as espécies cultivadas em todas as amostras de solo não apresentaram grande variação em sua massa, o que evidencia o desenvolvimento normal apresentado por tais espécies [63].

Dentro dos contextos morfológicos e fisiológicos, todos os aspectos característicos de um bom desenvolvimento vegetal foram observados.

Foram observados ainda, movimentos em relação aos raios solares, tanto nas folhas, quanto no caule. Tais fenômenos são denominados rastreamento solar (efeito observado na Figura 4.49) e fototropismo. Este último caracteriza o movimento do caule em direção à luz solar, enquanto o rastreamento solar, denominado tecnicamente de heliotropismo, caracteriza o movimento foliar das plantas [88].



Figura 4.49 – Evidência de fototropismo apresentado por mudas de rabanete.

Uma observação importante é a ausência de dormência, ou seja, a alternância de períodos de crescimento e períodos e períodos de repouso que permitem à planta

sobreviver sob condições de escassez hídricas, bem como em temperaturas extremamente baixas ou elevadas. A dormência é uma condição especial de parada de crescimento, no qual toda planta, ou algumas estruturas como sementes, só retornam o crescimento através de sinais ambientais especiais [88].

Estas e outras observações, como coloração, integridade morfológica, ausência de parasitas, deformidades e doenças, permitem afirmar que o ECa não causou efeitos indesejados sobre o crescimento e desenvolvimento das espécies vegetais.

Segundo Raven *et al* [88], o cálcio, presente no aditivo pró-oxidante estudado, apresenta um papel importante no desenvolvimento, crescimento e nutrição das espécies vegetais, além de desempenhar funções sobre a curvatura ascendente da parte aérea, e na curvatura descendente das raízes do vegetal.

4.10. Análises de resíduos metálicos por espectrometria de absorção atômica

As análises de espectrometria de absorção atômica permitiram quantificar a quantidade de cálcio, em massa, presentes nas amostras poliméricas e também liberadas por estas no solo simulado, após ensaio de biodegradação.

Os valores determinados (Tabela 4.7) evidenciam a liberação do elemento Ca, presente inicialmente nos polímeros individuais e suas blendas. Após biodegradação em solo simulado, foi possível quantificar o teor liberado em solo e correlacioná-lo aos resultados de ecotoxicidade (Item 4.9).

As análises permitem afirmar que o ECa não apresenta risco de ecotoxicidade ao solo ou mesmo às espécies vegetais cultivadas na presença do elemento estudado, uma vez que a presença do mesmo foi confirmada pelas análises de espectrometria de absorção atômica e seu efeito ecotoxicológico foi avaliado negativamente por meio do crescimento e desenvolvimento de plantas terrestres.

Tabela 4.7 – Teores de Ca presentes em solo simulado, após biodegradação de diferentes amostras poliméricas

Amostra	Teor de Ca (g/kg)
SOLO VIRGEM	2,64
Solo 100/0/0,3%	3,58
Solo 100/0/0,3% 30 DIAS	2,62
SOLO 75/25/0,3%	3,21
SOLO 75/25/0,3% 30 DIAS	2,70
Solo 25/75/0,3%	2,72
Solo 25/75/0,3% 30 DIAS	2,80
Solo 0/100/0,3%	3,06
Solo 0/100/0,3% 30 DIAS	2,79

5. Conclusões

Os resultados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho permitem concluir que:

1.) A adição do ECa alterou significativamente o índice de fluidez da PCL e da blenda 75/25, mas não alterou o comportamento das outras formulações.

2.) O comportamento mecânico de resistência à tração não teve alteração significativa com a adição do ECa e os polímeros se mostraram incompatíveis de acordo com essa propriedade.

3.) A MEV mostrou fraca interação interfacial entre os polímeros PCL E PEBD, bem como a imiscibilidade dos mesmos, sendo que também não houve alteração significativa da morfologia dos materiais com a adição do ECa.

4.) A enzima lipase mostrou a sua especificidade sobre a PCL, e a adição do ECa retardou a degradação da PCL e da blenda 75/25 PCL/PEBD, porém acelerou a degradação das blendas 50/50 e 25/75.

5.) As análises de biodegradação em solo simulado demonstram claramente a elevada biodegradabilidade da PCL em relação ao PEBD.

6.) Quanto à incorporação do ECa, este reduziu a biodegradabilidade das blendas, uma vez que promove a reticulação das cadeias poliméricas, conferindo uma maior rigidez às blendas.

7.) Em relação ao envelhecimento térmico, este conferiu biodegradabilidade ao PEBD aditivado com ECa. Este comportamento é justificado pela oxidação decorrente do efeito da temperatura.

8.) O ECa possibilitou o crescimento e o desenvolvimento das espécies vegetais analisadas, o que permite inferir que não houve efeito ecotoxicológico promovido pelo aditivo quando em contato com o solo. Os resultados das análises de germinação e

crescimento de plantas permitem correlacionar a utilização do aditivo ECa à uma tecnologia inofensiva ao meio ambiente.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Com o intuito de dar continuidade ao trabalho realizado durante o curso de Mestrado, algumas sugestões são apresentadas:

- Avaliar a biodegradabilidade dos materiais utilizados neste trabalho em ambiente marinho. Para isso contamos com a parceria do Centro de Biologia Marinha da Universidade de São Paulo (CEBIMar – USP – São Sebastião, SP);
- Preparar filmes dos materiais utilizados e avaliar as propriedades de resistência ao rasgo, perfuração e vapor de água, como verificação da viabilidade de aplicação em embalagens de alimentos. Para isso contamos com a parceria do Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA – ITAL - Campinas, SP);

7. Referências bibliográficas

-
1. CALLISTER, W.D.Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
 2. PRADELLA, J.G.C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Centro de gestão e estudos estratégicos, 2006 (relatório técnico).
 3. ROSA, Dom S; PANTANO FILHO, Rua **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Bragança Paulista: Mara, 2003.
 4. DORST, J. **Antes que a Natureza Morra: por uma ecologia política**. São Paulo: Edgar Blücher, 1973.
 5. RIBEIRO, R.A.C. **Elementos para a elaboração do plano de coleta seletiva de resíduos orgânicos para a compostagem/vermicompostagem: estudo de caso: Tijucas do Sul**. 2004. 57 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Paraná.
 6. ROSA, D. S.; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11 (2), p.82-88, 2001.
 7. BRAGANÇA, F. C. **Desenvolvimento de blendas de Poli(ϵ -caprolactona) e Acetato de Celulose e suas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação**. 2003. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco, Itatiba.
 8. CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Prog. Polym. Sci**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.
 9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia, Standard ASTM D-833, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.03, 1993.

10. DIN 103.2

11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia, Standard Specification for degradable plastics : ASTM D-20 (1996), **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.03, 1993.

12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Specification for Compostable Plastics: ASTM D 6400-04-99, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.03, 1993.

13. MARTEN, E.; MÜLLER, R-J.; DECKWER, W-D. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. I – Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, 80, p.485-501, 2003.

14. GAN, Z. et al. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(DL-lactide) blends in phosphate buffer solution. **Polymer**, 40, p.2859-2862, 1999.

15. VASCONCELOS, Y. **Plástico de açúcar**: produto brasileiro é aperfeiçoado e ganha espaço no mercado internacional. São Paulo: 2002. Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=1967&bd=1&pg=1&lg=>>>. Acesso em: 13, Ago, 2007.

16. PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JUNIOR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16 , n.3, p.174-181, 2006.

17. HAGE, E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos**. Módulo 7: blendas poliméricas, ABPol: São Carlos, 2001.

18. PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymers blends**, vol.1, Academic Press, New York, 1978.

19. GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. E. **O Plástico**. 4ª ed. São Paulo: Érica, 1986.

-
20. MEIER, M. M. et al. **Efeito Plastificante da Poli Caprolactona Triol em Filmes de Acetato de Celulose e Ácido Poli Acrílico.** Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, 2003.
21. PAUL, D. R. **Polymer Blends.** San Diego, 1978.
22. MEIER, M. M.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. **Estudo da interação entre acetato de celulose e poli(caprolactona triol).** Sulmat, 2004.
23. VOGELSANGER, N. et al. **Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxibutirato)/Poli(ε-caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade.** **Materials Research**, 6 (3), p.359-365, 2003.
24. ROSA, D. S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. **Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos.** **Revista de Ciência & Tecnologia**, 15, p.75-80, 2000.
25. CHEN, D. R.; BEI, J. Z.; WANG, S. G. **Polycaprolactone microparticles and their biodegradation.** **Polymer Degradation and Stability**, 67,p. 455-459, 2000.
26. SIVALINGAM, G.; CHATTOPADHYAY, S.; MADRAS, G. **Enzymatic degradation of poly (ε-caprolactone), poly (vinyl acetate) and their blends by lipases.** **Chemical Engineering Science**, 58 , p.2911-2919, 2003.
27. YE, W. et al. **In vitro degradation of poly(caprolactone), poly(lactide) and their block copolymers: influence of composition, temperature and morphology.** **Reactive & Functional Polymers**, 32,p. 161-168, 1997.
28. CHIellini, E.; SOLARO, R. **Biodegradable Polymeric Materials.** **Advanced Materials**, 8 (4), p. 305-313, 1996.
29. MATZINOS, P. et al. **Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends.** **European Polymer Journal**, 38, p.1713-1720, 2002.

-
30. BILLMEYER JR, F.W. **Textbook of Polymer Science**. 3^a ed. New York: Wiley-Interscience, 1976.
31. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13 (1), p. 1-13, 2003.
32. RAGHAVAN, D. Characterization of Biodegradable Plastics. **Polym. Plast. Technol. Eng.** 34 (1).p.41-63, 1995.
33. ZUCHOWASKA, D. et al. **Polym. Degrad. Stab.** , 64, 339-346, 1999.
34. RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo:Artliber, 2000.
35. VASILE, C.; SEYMOUR, R.B. **Handbook of polyolefins: synthesis and properties**. New York: M. Dekker,1993.
36. CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1556-1562, 2006.
37. COOKE, T. F. **J. Polym. Polym. Eng.** 9, p.171, 1990.
38. BRIASSOULIS, D.; ARISTOPOULOU, A.; BONORA, M.; VERLODT, I. **Biosyst. Eng.**, 88, p. 131-143, 2004.
39. KIM, M. N.; LEE, A. R.; LEE, K. H.; CHIN, I. J.; YOON, J. S. **Eur Polym J.** 35, p. 1153-1158, 1999.
40. KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A.-C. **J. Appl Polym Sci.**, 79, p. 2309-2316, 2001.
41. KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. **Chemosphere**, 2006, in press.

-
42. JAKUBOWICZ, I. **Polymer Degradation and Stability**, 80, p. 39-43, 2003.
43. KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. **Chemosphere**, 2006, in press.
44. OSAWA, Z.; TSUMURI, K. **Polymer Degradation and Stability**, 26, p. 151-160, 1989.
45. OSAWA, Z.; KOBAYASHI, K.; KAYANO, E. **Polymer Degradation and Stability**, 11, p. 63-73, 1985.
46. GORGHIU, L.M.; JIPA, S.; ZAHARESCU, T.; SETNESCU, R.; MIHALCEA, I. **Polymer Degradation and Stability**, 19, p. 315-322, 1987.
47. ALBERTSSON, A-C; KARLSSON, S. **Polymer Degradation and Stability**, 45, p. 97-103, 1993.
48. LUZURIAGA, S.; KOVÁROVÁ, J.; FORTELNÝ, I. **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1226-1232, 2006.
49. ROY, P.K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHATTERJEE, S.N.; CHOUDHARY, V. Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidant. **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1791-1799, 2006.
50. ROY, P.K.; SUREKHA P.; RAJAGOPAL, C.; CHATTERJEE, S.N.; CHOUDHARY, V. **Polymer Degradation and Stability**, 90, p. 577-585, 2005.
51. ROY, P.K.; SUREKHA P.; RAJAGOPAL, C.; CHATTERJEE, S.N.; CHOUDHARY, V. **Polymer Degradation and Stability**, 2005, in press.
52. DAVID, C.; TROJAN, M.; DARO, A. DEMARTEAU, W. **Polymer Degradation and Stability**, 37, p. 233-245, 1992.

-
53. SCOTT, G. **Polymer Degradation and Stability**, 29, p. 135-154, 1990.
54. RABEK, J. F. **Polymer photodegradation**. London: Chapman & Hall, 1995.
55. TAYLOR, L. J.; TOBIAS, J. W. **Journal Appl Polymer Science**, 26, p. 2917-2926, 1981.
56. GEUSKENS, G.; KABAMBA, M. S. **Polymer degradation and Stability**, 19, p. 315-322, 1987.
57. LIN, Y. **Journal Appl Polymer Science**, 63, p. 811-818, 1997.
58. JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; PETERSEN, H. **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1556-1562, 2006.
59. WEILAND, M.; DARO, A.; DAVID, C. **Polymer Degradation and Stability**, 48, p. 275-289, 1995.
60. ARNAUD, R.; DABIN, P.; LEMAIRE, J.; AL-MALAIKA, S.; CHOHAN, S.; COKER, M.; SCOTT, G.; FAUVE, A.; MAAROUFI, A. **Polymer Degradation and Stability**, 46, p. 211-224, 1994.
- 61 Resolução n. 105. **Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com Alimentos**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 19 de maio de 1999.
62. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation** - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. DIN EN 13432:2000
63. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline for testing of chemicals. Terrestrial Plants, Growth Test**. OECD:208, 1984.

-
64. SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 10 (1), p.24-30, 2000.
65. HUANG, S.J. Biodegradable polymer. *In Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering*, 2, 221-243, 1985.
66. AUGUSTA, J.; MULLER, R.J.; WIDDECKE, H. **Chem.-Ing.-Tech.** 64, 410-415, 1992.
67. BRANDL, H.; PÜCHNER, P. **Biodegradation**. 2, 237-243, 1992.
68. URSTADT, S. et al. **J. Environ. Polym. Degrad.** 3, 121-131, 1995.
69. ALLEN, L.A. et al. **J. Environ. Polym. Degrad.** 2, 237-244, 1994.
70. MATAVULJ, M.; MOLITORIS, H.P. **Fems Microbiol. Rev.** 103, 323-332, 1992.
71. TILSTRA, L., JOHNSONBAUGH, D. J. *Environ. Polym. Degrad.* 1, 247-255, 1993.
72. DE BAERE, L.; DEWILDE, B.; TILLINGER, R. **Biodegradable and Polymers**, Elsevier, Amsterdam, 232-330, 1994.
73. YAMADA-ONODERA, K., MUKUMOTO, H., KATSUYAYA, Y., SAIGANJI, A., TANI, Y., 2001. *Polym. Degrad. Stabil.* 72, 323–327.
74. ALBERTSSON, A.C., BANHIDI, Z.G., 1980. *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 655–1671.
75. ALBERTSON, A. C., ANDERSSON S. O., KARLSSON, S., 1987. *Polym. Degrad. Stabil.* 18, 73–87.
76. ALBERTSSON, A.C., BARENSTEDT, C., KARLSSON, S., LINDBERG, T., 1995. *Polymer* 36, 3075–3083.
77. LANG, S., PHILP, J.C., 1998. *Anton Leeuw Int. J. G* 74, 59–70.

-
78. ARNAUD, R. ; DABIN, P. ; LEMAIRE, J. ; AL-MALAIKA, S. ; CHOHAN, S. ; COKER, M.; SCOTT, G.; FAUVE, A.; MAAROUFI, A, Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**. 46, 211–224, 1994.
79. KOUTNY, M.; SANCELME, M.; DABIN, C.; PICHON, N.; DELORT, A.-M.; LEMAIRE, J. Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, 91, 1495-1503, 1996.
80. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Specification for Polyethylene Plastics Extrusion Materials For Wire and Cable. ASTM D-1248-00, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08. 01, 2000.
81. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer: ASTM D-1238-04, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08. 01, 2004.
82. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Method for Tensile Properties of Plastics: ASTM D-1505
83. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer : ASTM D-1238-04, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.01, 2004.
84. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Method for Tensile Properties of Plastics: ASTM D-638-99, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08.01, 1999.
- 85 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**; Wiley–Interscience: New York, 1975.

-
86. WANG, J.; CHENG, M.K.; MI, Y., Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly(caprolactone)/poly(4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and C-13 solid state NMR. **Polymer** , 43, p 1357-1364, 2002.
87. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS, Rio de Janeiro. Fertilizante – Determinação de nitrogênio total – Método da Liga de Raney: MB-1167, 1991.
88. RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. **Biologia vegetal**. 5^a ed.; Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.
89. BRUNNER, POLTERSDORF, B. Como o processamento altera as propriedades dos materiais termoplásticos. **Plástico Industrial**, 30, novembro, 1999.
90. CALIL, M.R.; GABOARDI, F.; BARDI, M.A.G.; REZENDE, M.L.; ROSA, D.S. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and α -amilase. **Polymer Testing**, 26 (2), p. 257-261, 2007.
91. CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, 81, p. 341-351, 2003.
92. KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A-C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, 63, p. 127-138, 1999.
93. REZENDE, Maira de Lourdes; GUEDES, Cristina das Graças Fassina; ROSA, Derval dos Santos. Avaliação da pró-oxidação de blendas de PCL/PEBD. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 9, 2007, Campina Grande, 2007.
94. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting: ASTM D 5899-96, **Annual Book of ASTM Standards**, v. 08, 2003.

8. Glossário

Gênero – Táxon ou categoria taxionômica, nos sistemas de classificação dos seres vivos, que engloba diversas espécies afins. Diversos gêneros aparentados podem se reunir para formar uma Família.

Bactérias – Microrganismos da Divisão Schizophyta; denominação dada aos organismos unicelulares procariotos. Mostram-se em número incontável no ar, na água, nos objetos, nas superfícies e no interior dos organismos, vivendo como comensais, saprófitas, mutualistas ou como parasitas.

Fungos – Denominação geral que se dá a qualquer integrante do Reino Fungi. Pertencem a este Reino os bolores e os cogumelos.

Microrganismo – Qualquer organismo de dimensões muito pequena, visível apenas com o recurso da microscopia.

Meio de cultura – material artificialmente preparado e mantido em recipiente especial para nele se promover a reprodução de determinada cepa de microrganismo.

Aminoácidos – Substâncias provenientes da introdução de, pelo menos, um radical NH_2 (Amina) em substituição a um átomo de hidrogênio na molécula de um ácido carboxílico (ácido orgânico).

Vias catabólicas – Vias da segunda fase do metabolismo (posterior ao anabolismo), que consiste em sucessivas reações enzimáticas de oxidação da matéria anteriormente assimilada, visando a liberação de energia nela contida. Da degradação dessas moléculas, resultam os catabólitos ou excretas, produtos tóxicos eliminados.

Heterotróficos – Designação dada aos seres que, sendo incapazes de obter sua própria matéria à custa de substâncias inorgânicas do meio, procuram-na em organismos de outras espécies ou na matéria putrefata, em decomposição no ambiente.

Ecotoxicidade – Efeitos causados por substâncias tóxicas ou venenosas e que, inoculada em outro ser vivo ou vegetal, pode provocar danos de gravidade variável.

Algas – Vasto grupo de microrganismos inferiores, de estrutura simples, clorofilada e autótrofa. Desenvolvem-se no solo, sobre troncos, na água doce ou salgada, em regiões frias e nos desertos.

Leveduras – Fungos que se apresentam sob a forma de minúsculos globos microscópicos. Provocam fermentação.

Enzima – Proteínas que atuam como catalisadores de reações químicas; proteína segregada por elementos celulares que agem, à maneira de catalisador, por mecanismo de contato, promovendo reações importantes intra e extracelulares. Desencadeiam oxidações, reduções, hidrólises, sínteses, etc.

Fungos filamentosos – Que possuem filamentos, ou células sem limites muito nítidos, chamadas hifas, que se entrelaçam, formando um falso tecido.

Pool – fundo reserva, variedades.

Exógenas – Aquilo que provém de fora. Diz-se dos fatores ou substâncias oriundos do meio ambiente e que penetram e atuam no organismo.

Hidrólise – Toda reação química de decomposição ou quebra de uma molécula em outras pela ação da água; dissociação das macromoléculas em moléculas menores (ou seus monômeros) em face de reações com moléculas de água sob a ação catalisadora de enzimas especiais chamadas hidrolise.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)