

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

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS NAS  
PROPRIEDADES DE FILMES DE COPOLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO**

**PATRICIA NEGRINI SIQUEIRA POVEDA**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na área de  
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

**Orientador:**

**Dr. Leonardo Gondim de Andrade e  
Silva**

**SÃO PAULO**

**2008**

Dedico este trabalho aos meus pais Alfredo e Gina, ao meu marido Regis, e minhas filhas Amanda e Maria Eduarda.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, pelo apoio e paciência na orientação deste trabalho, indicando as características de um estudo científico.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck, da Escola Politécnica, pela contribuição na análise de dados referentes aos ensaios de polímeros.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Wang Shui, da Escola Politécnica, pelo auxílio na interpretação de imagens coletadas no ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Derval Rosa, da Universidade São Francisco, pelo apoio nos ensaios de biodegradabilidade em seu laboratório.

Ao MSc. Djalma Batista Dias pela ajuda nos ensaios de grau de reticulação.

À MSc. Ana Carolina Ribeiro Gomes pela assistência na interpretação de dados de análise térmica.

À Marina Priscila Kadooka e Fernando Negrini Siqueira pelo auxílio no tratamento de imagens e gráficos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pela oportunidade de realização deste trabalho bem como pelo enriquecimento pessoal e intelectual alcançado pela convivência com os profissionais altamente gabaritados deste Instituto.

À BASF S.A., na pessoa do engenheiro Júlio Harada, pelo incentivo inicial ao projeto, apoio na pesquisa e fornecimento de matéria-prima.

À Polietilenos União, por meio dos engenheiros Mauro Azanha e Eliomar Ricardo Pimenta, pelo apoio na preparação dos filmes, ensaios mecânicos e térmicos.

À SPP Agaprint, unidade Resinas, em especial ao Sr. Amarildo Bazan, pela liberação para realização das atividades pertinentes ao mestrado, abalizando a importância do trabalho científico.

A todos os colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram para a construção deste projeto.

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original”*

**Albert Einstein**

# **ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE COPOLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO**

**Patrícia Negrini Siqueira Poveda**

## **RESUMO**

Os plásticos biodegradáveis e os plásticos “verdes” são uma nova tendência mundial. Neste trabalho foi estudado o efeito da radiação por feixe de elétrons mediante a resistência à tração e alongamento na ruptura, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), grau de reticulação e biodegradabilidade de filmes produzidos com copoliéster alifático aromático e sua blenda com amido de milho (Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>). Foram realizadas medidas em ambas as direções de orientação molecular (direção da máquina e direção transversal) para os testes mecânicos. Observou-se que a radiação causou um aumento na resistência à tração na ruptura dos filmes da blenda com amido de milho quando doses de 10kGy e 40kGy foram aplicadas. Uma diminuição significativa do alongamento na ruptura dos filmes produzidos com a blenda de amido de milho foi observada em doses de 10kGy e 40kGy. Não foram encontradas mudanças importantes nas propriedades de tensão dos filmes de copoliéster alifático aromático. Não foram observadas alterações estruturais visíveis das amostras (reticulação ou degradação) por meio de microscopia eletrônica de varredura. O FT-IR identificou os picos característicos de cada grupo funcional envolvido, em particular, copoliéster e amido de milho, contudo, não foram encontradas bandas de oxidação das amostras. No ensaio de DSC, não foram identificadas mudanças na temperatura de fusão das amostras irradiadas de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> quando comparadas às amostras de referência, entretanto, foi verificada uma diminuição na entalpia de fusão das amostras de Ecobras<sup>®</sup> após irradiação. O material Ecobras<sup>®</sup> apresentou reticulação quando submetido às doses de 10kGy e 40kGy. O material Ecoflex<sup>®</sup> não apresentou reticulação quando submetido a estas doses. A biodegradabilidade dos materiais foi avaliada partindo de dois métodos de

ensaio: solo simulado e enzimático. Em ambos os métodos, as amostras irradiadas apresentaram biodegradação mais rápida do que as de referência não irradiadas.

# **STUDY OF THE ELECTRON BEAM IRRADIATION EFFECT ON SOME PROPERTIES OF AROMATIC ALIPHATIC COPOLYESTER FILMS**

**Patricia Negrini Siqueira Poveda**

## **ABSTRACT**

Biodegradable and green plastics are the new tendency in the world. The effect of the electron beam irradiation in aromatic aliphatic copolyester and the blend with corn starch films (Ecoflex<sup>®</sup> and Ecobras<sup>®</sup>) were studied by tensile strength at break, elongation at break, Scanning Electronic Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), crosslinking degree and biodegradability. The measurements in both, the machine direction and the transverse direction were made for mechanical tests. It was found that, the electron irradiation caused an increase in the strength at break of the blend with corn starch film, when doses of up to 10kGy were applied. A significant decrease of the elongation at break of the blend with corn starch was observed at doses of 10kGy and 40kGy. It was not found important change in tensile properties for aromatic aliphatic copolyester. Structural changes of the samples (crosslinking or degradation) by SEM were not observed. The FT-IR identified the characteristic peaks of each involved functional group (copolyester and corn starch). However, it was not found bands of oxidation of the samples. In the DSC, changes in the melting temperature of the irradiated Ecoflex<sup>®</sup> and Ecobras<sup>®</sup> samples, was not identified when compared with the samples of reference. However, it was verified a reduction in the melting enthalpy of the Ecobras<sup>®</sup> samples after irradiation. The Ecobras<sup>®</sup> material presented crosslinking, when submitted to doses of 10kGy and 40kGy. The Ecoflex<sup>®</sup> material did not present crosslinking when submitted to these doses. The biodegradability of the materials was evaluated by two methods of test: soil simulated and enzymatic. In both methods, the irradiated samples presented faster biodegradation than the references not irradiated.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	13
1.1 Objetivo .....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Definições segundo ABNT NBR 15448-1 .....	15
2.2 Definições segundo ASTM D 6400, baseada na norma ASTM D 883 .....	15
2.3 Definições segundo Plastivida (PLASTIVIDA, 2008) .....	16
2.4 Ecoflex® .....	17
2.5 Ecobras® .....	17
2.6 Amido de milho .....	18
2.7 Avaliação de ciclo de vida (ACV) .....	19
2.8 Degradação de polímeros .....	21
2.8.1 Degradação por macroorganismos .....	22
2.8.2 Fotodegradação .....	22
2.8.3 Degradação química.....	22
2.8.4 Degradação abiótica.....	22
2.8.5 Degradação microbiológica .....	22
2.9 Degradação de polímeros ambientalmente degradáveis (PADs) .....	23
2.10 Biodegradabilidade .....	24
2.11 Irradiação por feixe de elétrons .....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Matéria-prima utilizada .....	27
3.2 Métodos .....	28
3.2.1 Extrusão .....	28
3.2.2 Extrusão de filme .....	30
3.2.3 Irradiação por feixe de elétrons .....	330
3.2.4 Resistência à tração .....	34
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	37
3.2.7 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	38
3.2.8 Grau de reticulação .....	39
3.2.9 Ensaio de biodegradabilidade.....	42

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1 Tensão na ruptura (TR).....	44
4.2 Alongamento na ruptura (AR) .....	45
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	45
4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	50
4.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	52
4.6 Grau de reticulação (GR) .....	54
4.7 Ensaios de biodegradabilidade .....	55
5 CONCLUSÕES .....	57
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

## LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Parâmetros de processamento de extrusão e granulação do material Ecobras <sup>®</sup>	31
Tabela 2	Parâmetros de processamento de extrusão de filmes Ecoflex <sup>®</sup>	32
Tabela 3	Parâmetros de processamento de extrusão de filmes Ecobras <sup>®</sup>	32
Tabela 4	Amostras não irradiadas e irradiadas com diferentes doses	34
Tabela 5	Resultados dos ensaios de tensão na ruptura (TR) das amostras Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> (não irradiadas e irradiadas a diferentes doses)	44
Tabela 6	Resultados dos ensaios de alongamento na ruptura (AR) das amostras Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> (não irradiadas e irradiadas a diferentes doses)	45
Tabela 7	Grau de reticulação (GR) para filmes de Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses)	54

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Estrutura do copoliéster alifático aromático Ecoflex <sup>®</sup>	14
Figura 2	Composição do grão de milho	18
Figura 3	Estrutura da amilose e da amilopectina	19
Figura 4	Reação de obtenção do amido	19
Figura 5	Ciclo de carbono no ecossistema	20
Figura 6	Ciclo de vida de produtos	21
Figura 7	Vias de degradação de uma cadeia polimérica	23
Figura 8	Alternativa para fechamento do ciclo de carbono	24
Figura 9	Extrusora de grânulos marca Werner Pleiderer, modelo ZSK 70	29
Figura 10	Extrusora de filme marca A. X. Plásticos, modelo AX 14:22 ("blow")	30
Figura 11	Acelerador de elétrons	33
Figura 12	Máquina universal de ensaios INSTRON 5581	35
Figura 13	Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM – 5300	37
Figura 14	Equipamento para análise de DSC marca TA Instruments, modelo Q 100	38
Figura 15	Equipamento para análise Espectroscopia vibracional por infravermelho (FT-IR) marca Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR	39
Figura 16	Sistema para determinação do grau de reticulação	41
Figura 17	Micrografia da amostra de filme A, Ecoflex <sup>®</sup> não irradiado, com aumento de 2.000x	46
Figura 18	Micrografia da amostra de filme B, Ecoflex <sup>®</sup> 10kGy, com aumento de 2.000x	46
Figura 19	Micrografia da amostra de filme C, Ecoflex <sup>®</sup> 40kGy, com aumento de 2.000x	47

Figura 20	Micrografia da amostra de filme D, Ecoflex <sup>®</sup> não irradiado, com aumento de 2.000x	48
Figura 21	Micrografia da amostra 46de filme E, Ecoflex <sup>®</sup> 10kGy, com aumento de 2.000x	48
Figura 22	Micrografia da amostra de filme F, Ecoflex <sup>®</sup> 40kGy, com aumento de 2.000x	49
Figura 23	Curvas de aquecimento (DSC) das amostras de filmes do grupo Ecoflex <sup>®</sup> (A – Ecoflex “Referência”, B – Ecoflex 10kGy e C – Ecoflex 40kGy)	50
Figura 24	Curvas de aquecimento (DSC) das amostras de filmes do grupo Ecobras <sup>®</sup> (D – Ecobras “Referência”, E – Ecobras 10kGy e F – Ecobras 40kGy)	51
Figura 25	FT-IR das amostras de Ecoflex <sup>®</sup> (A, B e C)	53
Figura 26	FT-IR das amostras de Ecobras <sup>®</sup> (D, E e F)	53
Figura 27	Resultados do teste de biodegradação em solo simulado para filmes de Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses)	55
Figura 28	Resultados do teste de biodegradação enzimática para filmes de Ecoflex <sup>®</sup> e Ecobras <sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses)	56

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento na segunda metade do século XX foi profundamente caracterizado pelo surgimento de materiais poliméricos ou plásticos, os quais constituem atualmente boa parte dos materiais utilizados pelo homem. Pode-se dizer seguramente que os polímeros ou plásticos representam um dos alicerces para o atual nível de desenvolvimento, nos critérios de saúde e sobrevivência das pessoas ao redor do mundo. Espera-se que esse extraordinário sucesso continue no século XXI, quando a demanda por estes materiais deverá sofrer um aumento de duas a três vezes. A maior parte deste crescimento será resultado do aumento no consumo de polímeros ou plásticos nos países em desenvolvimento, onde o consumo per capita anual varia entre 1 e 15kg, comparados a aproximadamente 100kg em países industrializados (INNOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005).

O crescimento explosivo do consumo de polímeros ou plásticos tem tornado necessária à produção de substitutos ambientalmente sustentáveis, importantes no gerenciamento de resíduos. Inúmeras disposições, tecnologias de reciclagem e reutilização foram desenvolvidas para conter o problema do “lixo plástico”, mas todos possuem pontos fracos. Os polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) abrem uma opção adicional de gerenciamento de resíduos em que a compostagem ocupa o papel principal. A degradabilidade destes materiais, após seu uso, permite que eles permaneçam no ciclo natural do carbono. Os PADs, com a opção de compostagem como um método de gerenciamento de resíduos, são concebidos para substituir artigos de plásticos convencionais nos segmentos onde reciclar é difícil, trabalhoso, e resulta em materiais de custo e desempenho baixos (INNOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005).

Há um movimento forte no segmento da indústria do plástico para uso de alternativas ambientalmente adequadas, principalmente na produção de embalagens.

Os plásticos biodegradáveis têm sido considerados como uma possível solução para os problemas ecológicos e ambientais promovidos pelo lixo plástico (OKADA, 2001).

Quase todos os compostos de alta massa molar que se mostram biodegradáveis são poliésteres alifáticos. A razão para isso é a cadeia extremamente hidrolisável encontrada nestes poliésteres (CHANDRA & RUSTGI, 1998).

Alguns polímeros biodegradáveis, por exemplo, poliésteres alifáticos, são produzidos comercialmente.

O Ecoflex<sup>®</sup> é um copoliéster alifático aromático obtido pela polimerização de ácido tereftálico, ácido adípico e 1, 4 butanodiol (Fig. 1). Esta combinação (copoliéster contendo monômeros alifáticos e aromáticos) reuniu o melhor das características, biodegradabilidade, propriedades mecânicas e de processabilidade boas (MARTEN et al., 2005; TSERKI et al., 2006; 2006 ).

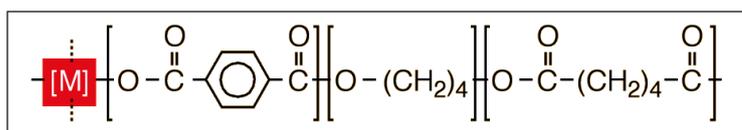


FIGURA 1 - Estrutura do copoliéster alifático aromático Ecoflex<sup>®</sup> (HARADA, 2007)

O Ecobras<sup>®</sup> é a blenda do copoliéster alifático aromático e amido de milho modificado (52%).

### 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da radiação por feixe de elétrons em doses de 10 e 40kGy, nas propriedades dos filmes Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>, considerando análises de resistência à tração, alongamento na ruptura, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional por infravermelho (FT-IR), grau de reticulação e testes de biodegradação em solo simulado e enzimático.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Definições segundo ABNT NBR 15448-1**

Polímero - substância de massa molar alta (maior do que 10.000 g/mol), que consiste em moléculas caracterizadas pela repetição de um ou mais tipos de monômeros.

Biodegradação - degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática.

### **2.2 Definições segundo ASTM D 6400, baseada na norma ASTM D 883**

Polímero - uma substância que consiste de moléculas caracterizadas pela repetição (negligenciando extremidades, junções de ramos ou outras irregularidades menores) de um ou mais tipos de unidades monoméricas.

Plástico - um material que contém como ingrediente essencial uma ou mais das substâncias poliméricas orgânicas de grande massa molar, é sólido em seu estado final e, em algum estágio em sua fabricação ou processamento em itens terminados, pode ser conformado por meio de fluxo.

Plástico degradável - um plástico projetado para sofrer uma alteração significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em uma perda de algumas propriedades que podem ser medidas por meio de métodos de teste padrão apropriados para o plástico e a aplicação em um período de tempo que determine sua classificação.

Plástico biodegradável - um plástico degradável em que os resultados de degradação são decorrentes da ação dos microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.

Plástico compostável - um plástico que sofre degradação por meio de processos biológicos durante a compostagem para produzir CO<sub>2</sub>, água, compostos inorgânicos e biomassa em velocidade compatível com a de outros materiais compostáveis conhecidos e não deixa resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos.

## **2.3 Definições segundo Plastivida (PLASTIVIDA, 2008)**

### Classificação dos plásticos segundo a origem

Biopolímeros/Bioplásticos (Polímeros de fontes renováveis) - são polímeros derivados de fontes renováveis, provenientes de cultura agrícola ou biomassa, produzidos na natureza durante o ciclo de crescimento dos organismos vegetais e animais e, por isso, considerados polímeros naturais renováveis. Os biopolímeros geralmente são biodegradáveis ou compostáveis.

Plásticos/Polímeros Petroquímicos (Polímeros de fonte não renovável) - são polímeros derivados de fonte não renovável / fóssil (petróleo). Os polímeros petroquímicos são 100% recicláveis e possuem um alto valor energético. Normalmente este tipo de polímero não é biodegradável a não ser quando produzido com essa finalidade.

### Classificação dos plásticos segundo a forma de degradação

Plásticos Oxidegradáveis - a degradação resulta da oxidação, que pode ou não chegar até a biodegradação. Este tipo de degradação é denominado oxo-degradação.

Plásticos Fotodegradáveis - a degradação resulta da luz, que pode ou não chegar até a biodegradação. Este tipo de degradação é denominado foto-degradação.

Plásticos Biodegradáveis - a degradação é causada por atividade biológica de ocorrência natural, por ação de enzimas. Este tipo de degradação é denominado biodegradação e pode acontecer de duas formas (aeróbica e anaeróbica).

### Formas de Biodegradação

Biodegradação aeróbica - a degradação ocorre em presença de oxigênio, produzindo gás carbônico, água e matéria orgânica estabilizada. É a degradação que ocorre, por exemplo, ao ar livre.

Biodegradação anaeróbica - a degradação ocorre em ausência de oxigênio, produzindo principalmente metano, dióxido de carbono e matéria orgânica estabilizada. É a degradação que acontece, por exemplo, no fundo dos lixões.

## **2.4 Ecoflex®**

Ecoflex® é o nome comercial de um copoliéster alifático aromático que possui estrutura modular desenvolvida sob medida com o objetivo de balancear biodegradação, propriedades mecânicas e processabilidade. Atende a todos os requisitos de biodegradação e compostabilidade internacionais. É altamente compatível com produtos de fontes renováveis (amidos, pó de madeira, papel, entre outros) e pode ser direcionado para fabricação de filmes com espessura mínima próxima de 10µm. Apresenta boa estabilidade térmica até 230°C e não contém metais pesados (HARADA, 2007).

Devido a sua biodegradabilidade, os filmes de Ecoflex® abrem um novo horizonte para o descarte de embalagens plásticas. As propriedades dos filmes de Ecoflex® são muito similares aos de polietileno de baixa densidade (PEBD). Essa é uma das maiores vantagens para os transformadores, pois os filmes de Ecoflex® podem ser fabricados e impressos em equipamentos tradicionais para polietileno (PE), não exigindo investimentos em novas máquinas. Como o polietileno, o Ecoflex® é resistente à água e ao rasgo, flexível, pode ser impresso e soldado. Além disso, o Ecoflex® tem uma imensa versatilidade no processamento: pode ser fabricado como filme tipo “blow”, “cast” e coextrusão (BASF, 2008).

## **2.5 Ecobras®**

Ecobras® é o nome comercial de uma blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho modificado com plastificante. Essa blenda é caracterizada por 52% de amido e foi desenvolvida pela BASF em parceria com a Corn Products do Brasil.

Ao contrário dos polímeros sintéticos, o amido é renovável e biodegradável. Pode também ser processado por técnicas industriais clássicas, desenvolvidas previamente para poliolefinas, envolvendo principalmente a

extrusão e a injeção. Diversas publicações relataram avanços na produção de materiais biodegradáveis à base de amido. A idéia de usar o amido na matriz sintética do polímero surgiu nos anos 70. Os primeiros estudos foram baseados em introduzir o amido na matriz em quantidades abaixo de 10% para manter a estrutura granular intacta. Neste caso, o amido é somente um componente suscetível à degradação enzimática, porém incapaz de afetar as propriedades mecânicas do produto final (LOURDIN et al., 1995).

## 2.6 Amido de milho

O amido de milho é usado como fonte de alimento ou de fermentação em sua forma original e é convertido à frutose de milho aplicando enzima ou ácido. Muitos métodos de modificação química ou física promovem a variedade de desempenho do amido de milho. Essas modificações possibilitam a aplicação do amido de milho para alimento, adesivo, indústria de papel, entre outros, sendo possível usar o amido de milho para plásticos biodegradáveis (RANGAPRASAD & VASUDEO, 2001). Na Fig. 2 é mostrada a composição do grão de milho (NOVAES, 2007).

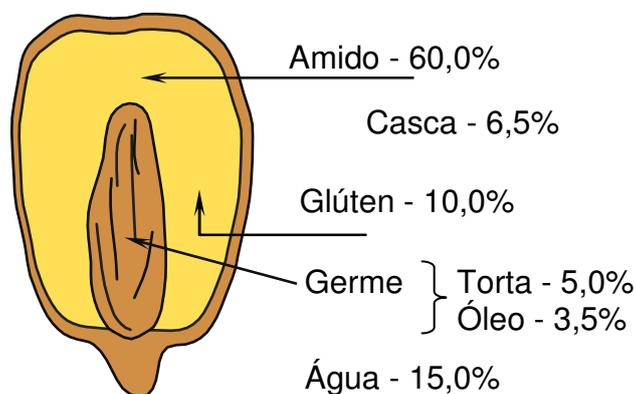


FIGURA 2 - Composição do grão de milho

Amido é um polissacarídeo, sintetizado pelos vegetais para ser utilizado como reserva energética. O grão de amido é formado por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina (WIKIPEDIA, 2008), cujas estruturas são mostradas na Fig. 3 (NOVAES, 2007).

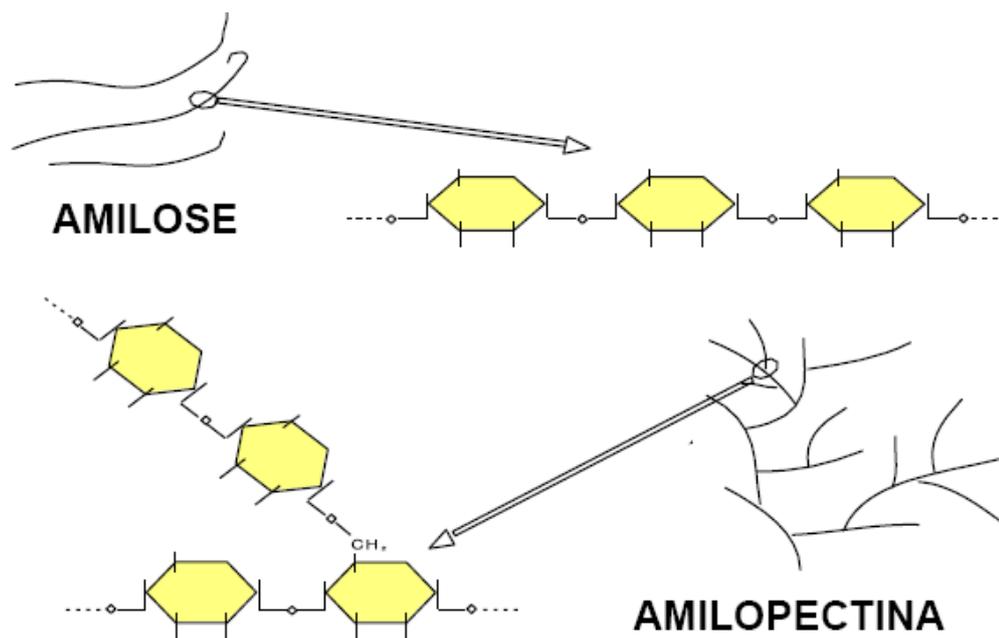


FIGURA 3 – Estrutura da amilose e da amilopectina

Quimicamente, pode-se afirmar que o amido é um polímero formado pela reação de condensação de moléculas de  $\alpha$ -glicose com eliminação de água. Na Fig. 4 é mostrada a reação de obtenção do amido (WIKIPEDIA, 2008).

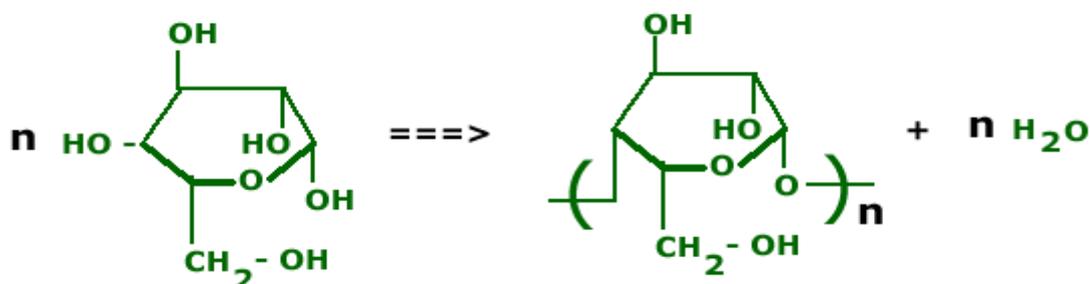


FIGURA 4 - Reação de obtenção do amido

## 2.7 Avaliação de ciclo de vida (ACV)

Compreender de onde vieram as matérias-primas utilizadas, para onde irão os produtos fabricados, os subprodutos e os resíduos de processo, bem como os efeitos das emissões geradas para o meio ambiente, ou seja, entender o Ciclo de Vida do bem produzido e consumido é um passo de fundamental importância para um gerenciamento sustentável. A Avaliação do Ciclo de Vida tem uma abordagem ampla, considerando todas as partes de um sistema bem como a inter-relação entre elas, e pondera o custo ambiental de determinado

produto ou serviço. Esta metodologia é prevista na norma ISO 14000, especialmente a ISO 14040, a qual estabelece os princípios básicos e requisitos para realização e divulgação dos resultados de estudos de avaliação do ciclo de vida. O ciclo de vida de um produto inicia-se quando os recursos naturais para sua produção são extraídos de sua origem – o berço – e termina quando os materiais retornam para a natureza – o túmulo – sendo, portanto, também conhecido como análise do “berço ao túmulo” (MOURAD et al, 2002). Na Fig. 5 é mostrado o ciclo de carbono no ecossistema (NOVAES, 2007).

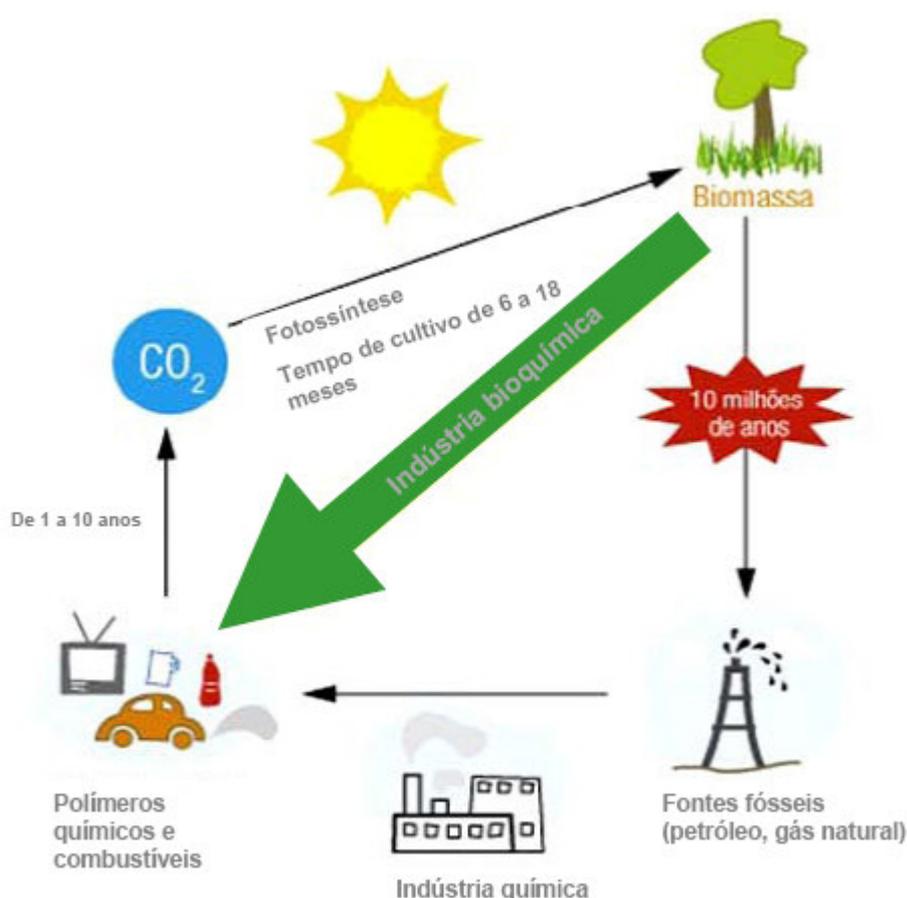


FIGURA 5 - Ciclo de carbono no ecossistema

A ACV é uma metodologia importante por se constituir em uma ferramenta que trata com clareza e objetividade de questões ambientais complexas, tais como (MOURAD et al, 2002):

- Gerenciamento de recursos naturais;
- Identificação dos pontos críticos de um determinado processo/produto;

- Otimização de sistemas de produtos;
- Desenvolvimento de novos serviços e produtos;
- Otimização de sistemas de reciclagem para os diversos materiais;
- Definição de parâmetros para atribuição de rótulo ambiental a um determinado produto.

Na Fig. 6 é mostrado o ciclo de vida de produtos (NOVAES, 2007).

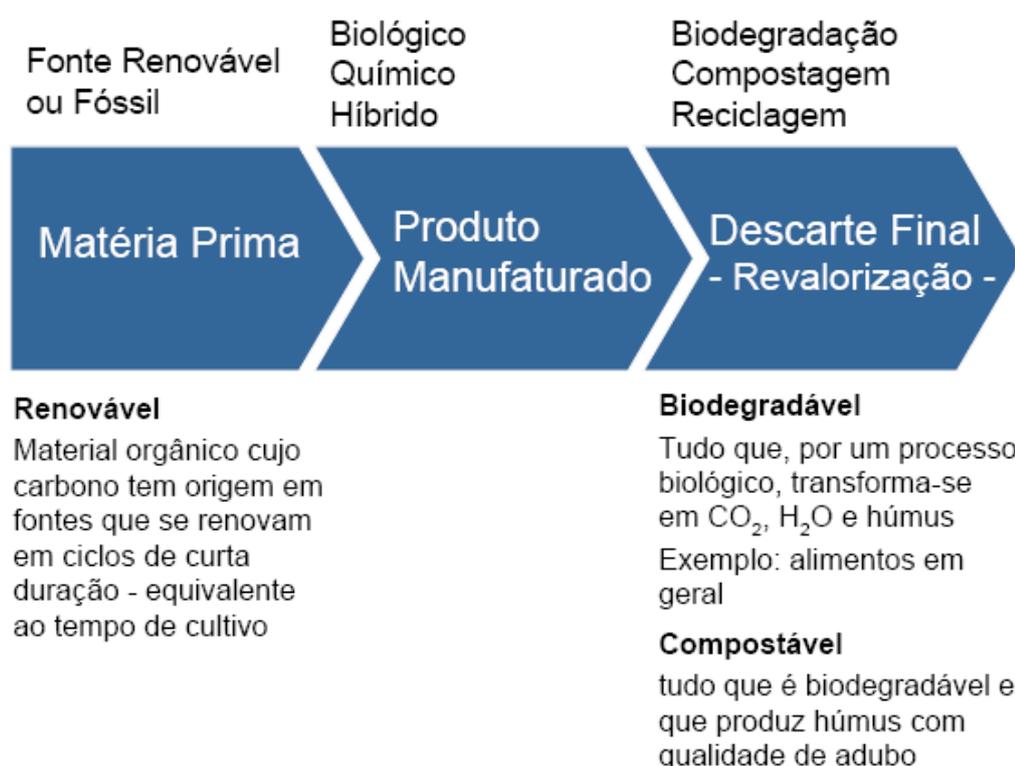


FIGURA 6 - Ciclo de vida de produtos

No Ciclo de Carbono desbalanceado, o tempo de consumo é muito inferior ao tempo de produção.

Com a utilização do carbono de fonte renovável, o tempo de produção e o tempo de consumo são da mesma ordem de grandeza.

## 2.8 Degradação de polímeros

No processo de degradação, ocorre cisão da cadeia polimérica e também a quebra da estrutura do retículo cristalino. Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores que influenciam a velocidade de

degradação. Polímeros amorfos tendem a degradar mais facilmente, pelo menor empacotamento das cadeias (ROSA & PANTANO FILHO, 2003).

Mecanismos de degradação de polímeros (ROSA & PANTANO FILHO, 2003):

### **2.8.1 Degradação por macroorganismos**

A degradação por macroorganismos ocorre quando um polímero é ingerido por insetos, animais e outros seres vivos, mastigado, digerido e posteriormente evacuado.

### **2.8.2 Fotodegradação**

O termo fotodegradação se refere a um processo que consiste na degradação de um polímero quando o mesmo é exposto à luz solar. A radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação do polímero.

### **2.8.3 Degradação química**

A degradação química consiste no processo de degradação de um polímero quando uma espécie química reage com o material polimérico, formando radicais livres e, eventualmente, causando cisão na cadeia.

### **2.8.4 Degradação abiótica**

A degradação dos polímeros pode ocorrer de forma abiótica, ou seja, sem a presença de seres vivos. Há basicamente dois tipos de reações abióticas: hidrólise e oxidação. Os poliésteres são mais susceptíveis à hidrólise, devido à presença do grupo -COO- em suas estruturas. Já os polímeros que apresentam duplas ligações olefínicas são os mais susceptíveis à oxidação.

### **2.8.5 Degradação microbiológica**

A degradação microbiológica ou biodegradação é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes anaeróbicos ou aeróbicos.



A degradação de um polímero depende da natureza do mesmo e das condições ambientais, as quais podem variar desde a exposição a fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por um microorganismo vivo (bactérias e fungos). A degradação completa é alcançada em duas etapas: fragmentação (quebra em muitas porções pequenas por fatores abióticos) e mineralização (digestão do produto fragmentado pelos microorganismos que usam a energia estocada nestas moléculas para seu crescimento) (INNOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005). Na Fig. 8 é mostrada a alternativa para fechamento do ciclo de carbono (NOVAES, 2007).

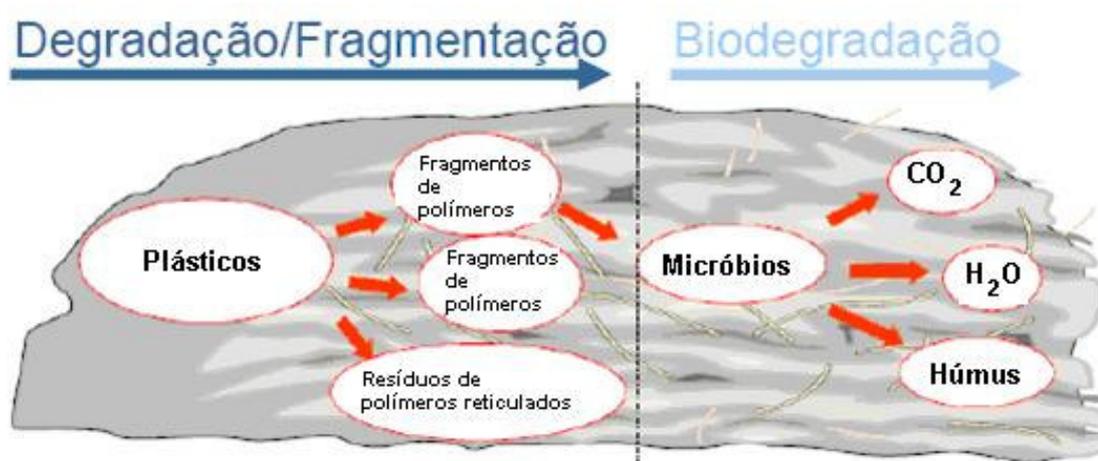


FIGURA 8 - Alternativa para fechamento do ciclo de carbono

## 2.10 Biodegradabilidade

Para um polímero biodegradável ser utilizado para uma determinada aplicação, deve degradar no meio em que terá o seu destino final, após descarte, e não necessariamente em qualquer outro meio. Vários métodos de medição e avaliação da biodegradabilidade de polímeros têm sido utilizados para avaliar a mudança da estrutura do material. Alguns desses métodos são listados (ROSA & PANTANO FILHO, 2003):

- Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- Degradação “in situ” dos plásticos;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de aterro;
- Degradação dos plásticos num ambiente marítimo simulado;
- Determinação da biodegradabilidade aeróbica dos plásticos (teste de Sturm);

- Determinação da biodegradabilidade anaeróbica dos plásticos;
- Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Determinação da degradação dos plásticos por microorganismos.

#### Teste enzimático

Consiste em um método de avaliação da degradação, catalisado por sistemas simples ou múltiplos de enzimas que são sintetizadas por microorganismos com ações muito específicas. Acelerar determinados testes de biodegradabilidade pelo uso de enzimas puras e isoladas, ao invés dos próprios microorganismos, pode servir de poderoso instrumento para a comparação rápida da degradação de polímeros de estruturas similares e fornecimento de uma visão detalhada do mecanismo e da cinética de degradação (ROSA & PANTANO FILHO, 2003).

#### Teste em solo simulado

Entre os meios propostos como inoculantes para a avaliação de biodegradabilidade de polímeros tem-se o composto orgânico. O composto orgânico (húmus) é o produto final de um processo de compostagem utilizado como forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos. O processo de decomposição da matéria orgânica por agentes microbianos naturalmente presentes pode ocorrer por meio da fermentação controlada em condições aeróbicas nas chamadas unidades ou usinas de compostagem. O processo de decomposição é fortemente influenciado por fatores ambientais como a umidade, a temperatura, o pH, o tamanho das partículas, entre outros (ROSA & PANTANO FILHO, 2003).

### **2.11 Irradiação por feixe de elétrons**

O processamento com feixe de elétrons iniciou-se nos anos 50, mas tem sido propagado somente nos últimos 25 anos. Isso se deve principalmente ao avanço da tecnologia de aceleradores, trazendo um menor custo por kilowatt, vantagens na química da radiação e a disponibilidade de formulações de polímeros desenhadas para este processo (CLEGG & COLLYER, 1991).

Diversos projetos de aceleradores de elétrons foram adaptados para capacitá-los a atender uma rotina de irradiação de materiais que variam desde películas (tintas e vernizes, filmes plásticos) até amostras mais volumosas (fios e cabos, dispositivos médicos, gêneros alimentícios). Assim, os aceleradores de feixe de elétrons atendem bem à irradiação de alta velocidade de filmes e camadas superficiais em peças mais espessas (SPINKS & WOODS, 1990).

Os aceleradores de elétrons são usados de forma expressiva no processamento industrial para reticulação de polímeros, cura de borrachas, tintas e adesivos, esterilização de dispositivos médicos, pasteurização de alimentos, entre outros. Suas vantagens incluem controle, flexibilidade da operação, capacidade elevada, custo favorável e possibilidade de interrupção da fonte de radiação (CLEGG & COLLYER, 1991).

No acelerador de elétrons do tipo linear, os elétrons são injetados em pulsos e acelerados por meio de um campo elétrico formado por uma onda eletromagnética que percorre o guia em sentido descendente. Os elétrons acelerados são entregues em pulsos de curta duração (nano ou micro segundos) com uma taxa de repetição da ordem de 500 pulsos  $s^{-1}$  (SPINKS & WOODS, 1990).

Sabe-se que a radiação ionizante influencia as propriedades dos polímeros. A extensão destas mudanças depende da reticulação ou degradação do polímero durante a exposição. O progresso nos sistemas de aceleradores de energia baixa abriu novas possibilidades para modificação de filmes poliméricos que podem ser utilizados em embalagens (ZENKIEWICZ, 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matéria-prima utilizada

Identificação e características principais das amostras de filmes utilizadas neste estudo:

(A) Filme de copoliéster alifático aromático (Ecoflex<sup>®</sup>), espessura de 30 $\mu$ m. Densidade do polímero a 23°C igual a 1,25 – 1,27 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) e índice de fluidez (2,16 kg/190°C), 2,7 – 4,9 g/10 min (ISO 1133). O filme foi produzido em extrusora de filme balão com razão de sopro de 2,5.

(B) Filme de copoliéster alifático aromático (Ecoflex<sup>®</sup>), espessura de 30 $\mu$ m. O filme foi produzido em extrusora de filme balão com razão de sopro de 2,5. Irradiação por feixe de elétrons com dose de 10kGy.

(C) Filme de copoliéster alifático aromático (Ecoflex<sup>®</sup>), espessura de 30 $\mu$ m. O filme foi produzido em extrusora de filme balão com razão de sopro de 2,5. Irradiação por feixe de elétrons com dose de 40kGy.

(D) Filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho (Ecobras<sup>®</sup>), espessura de 90 $\mu$ m. Densidade do polímero a 23°C igual a 1,32 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) e índice de fluidez (2,16 kg/190°C), 2,7 – 4,9 g/10 min (ISO 1133). O filme foi produzido em extrusora de filme balão com razão de sopro de 2,5.

(E) Filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho (Ecobras<sup>®</sup>), espessura de 90 $\mu$ m. O filme foi produzido em extrusora de filme balão com razão de sopro de 2,5. Irradiação por feixe de elétrons com dose de 10kGy.

(F) Filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho (Ecobras<sup>®</sup>), espessura de 90 $\mu$ m. O filme foi produzido em extrusora de filme balão com razão de sopro de 2,5. Irradiação por feixe de elétrons com dose de 40kGy.

Os materiais Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> foram cedidos pela empresa BASF S.A..

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Extrusão

A extrusão difere da injeção por ser um processo contínuo o qual permite a formação do produto final como tubos, perfis, filamentos, chapas e filmes, forçando o material plástico através de uma abertura chamada matriz (SAECHTLING, 1983).

A extrusão tem três principais finalidades (SAECHTLING, 1983):

- Transportar pó e grânulos por meio do mecanismo de alimentação e avançar o material pelo sistema comprimindo-o e promovendo a devolatilização da umidade e outros gases.
- Misturar e produzir um material fundido homogêneo.
- Desenvolver a pressão requerida para superar a resistência do fundido durante sua passagem pela abertura da matriz.

Nas extrusoras com dupla rosca (“twin-screw extruder”), duas roscas giram lado a lado dentro de um canhão e, normalmente, as roscas estão intercaladas. As roscas podem girar no mesmo sentido (corrotacional ou corrotante) ou em sentido oposto (contra-rotacional ou contra-rotante) (CIMATEC, 2005).

Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra, funciona como uma pá que empurra o material de forma positiva, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro (CIMATEC, 2005).

A extrusora de dupla rosca possui vantagens em relação à extrusora de rosca simples, tais como, ação de mistura mais intensa, flexibilidade na configuração da geometria da rosca, dosagem de material em diferentes pontos da extrusora, controle preciso da dosagem por meio de alimentadores. A ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas corrotacionais que nas contra-rotacionais, devido a maior alternância de fluxo de uma rosca para outra. Também uma quantidade maior do polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do fundido polimérico contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante,

fornecendo assim maior aquecimento que no caso da extrusora de rosca simples (CIMATEC, 2005).

O transporte de um polímero na extrusora de rosca simples é do tipo fluxo induzido por arraste, ou seja, arraste sob fricção de sólidos na zona de alimentação da rosca e arraste viscoso na zona de dosagem do polímero fundido na rosca. Por outro lado, o transporte na extrusora de rosca dupla com filetes penetrantes é um tipo de transporte com deslocamento positivo. A eficiência deste transporte positivo depende somente de quão bem o filete de uma rosca fecha o canal da outra rosca (CIMATEC, 2005).

Outra diferença principal entre essas extrusoras é o perfil de velocidades. O perfil de velocidades na extrusora de única rosca é mais simples, ou seja, o polímero fundido faz um movimento em zig-zag dentro do canal da zona de dosagem, em direção à saída da rosca. Na dupla rosca a situação é mais complexa e algumas vezes difícil de ser descrita. Os padrões de fluxo mais complexos que ocorrem nesta apresentam uma série de vantagens, tais como, boa qualidade de mistura, boa transferência de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de devolatilização e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora (CIMATEC, 2005).

Neste trabalho foi utilizada uma extrusora de grânulos similar à mostrada na Fig. 9.

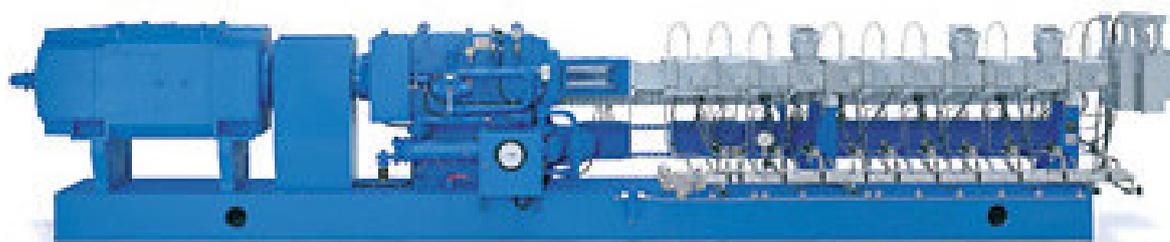


FIGURA 9 - Extrusora de grânulos marca Werner Pleiderer, modelo ZSK 70

### 3.2.2 Extrusão de filme

No processo de extrusão de filmes, observa-se um conjunto similar ao apresentado na extrusão de grânulos, contudo, a principal diferença está no tipo de matriz utilizado.

As matrizes anelares são destinadas para fabricação de filmes tubulares e tubos. Filmes tubulares apresentam simetria radial. Pelo fato de sair da matriz em forma de anel, deve existir uma ferramenta central, chamada mandril para separar o fluxo. A massa sai do canhão da extrusora (Fig. 10) na forma de um tarugo, e essa massa deve ser distribuída de forma anelar (MANRICH, 2005).



FIGURA 10 - Extrusora de filme marca A. X. Plásticos, modelo AX 14:22 (“blow”)

A extrusão de grânulos foi necessária no caso do produto Ecobras<sup>®</sup> devido a grande inserção de amido de milho na matriz polimérica (copoliéster alifático aromático). Dessa forma, garantiu-se a homogeneidade da mistura.

Os parâmetros utilizados para granulação do material Ecobras<sup>®</sup> na extrusora dupla rosca corrotante Werner Pfleiderer da empresa Polietilenos União, com diâmetro de rosca de 45mm e relação comprimento/diâmetro (L/D) 30:1 podem ser visualizados na Tab. 1.

TABELA 1 - Parâmetros de processamento de extrusão e granulação do material Ecobras®

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Zona 1	015	°C
Temperatura Zona 2	065	°C
Temperatura Zona 3	065	°C
Temperatura Zona 4	155	°C
Temperatura Zona 5	160	°C
Temperatura Zona 6	155	°C
Temperatura Zona 7	155	°C
Temperatura Zona 8	160	°C
Temperatura Zona 9	160	°C
Temperatura Zona 10	160	°C
Temperatura Zona 11	165	°C
Diâmetro do espaguete	4	mm
Temperatura da água	35	°C
Rotação da rosca	600	RPM

As amostras de filmes foram processadas em diferentes máquinas extrusoras tubulares. Ambas as amostras de material (Ecoflex® e Ecobras®) foram mantidas em estufa de ar circulante a 50°C, durante 1 hora, antes da obtenção dos filmes.

#### Filme Ecoflex®

As amostras de filme Ecoflex® foram processadas em extrusora de filme tipo balão A. X. Plásticos da empresa Polietilenos União, com diâmetro de rosca 40mm, relação comprimento/diâmetro (L/D) 30:1, filete simples abertura de matriz de 1,0mm e diâmetro de matriz de 100mm, seguindo os parâmetros apresentados na Tab. 2.

TABELA 2 - Parâmetros de processamento de extrusão de filmes Ecoflex<sup>®</sup>

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Zona 1	110/110	°C
Temperatura Zona 2	120/120	°C
Temperatura Zona 3	130/131	°C
Temperatura Zona 4	130/130	°C
Temperatura Zona 5	140/140	°C
Espessura de filme simples	30	µm
Jogo de telas	40-60-60-40	mesh
Rotação rosca/motor	80	RPM
Amperagem motor	7,8 a 8,1	A
Pressão rolo puxador	4	bar
Pressão de massa	78 a 81	bar
Temperatura de massa	123	°C
Produtividade	15	kg/h
Largura do filme	40	cm
Razão de sopro	2,5	-
Altura da linha de neve	15	cm

#### Filme Ecobras<sup>®</sup>

As amostras de filme Ecobras<sup>®</sup> foram produzidas em extrusora marca Carnevalli da empresa Polietilenos União, com diâmetro de rosca 45mm, relação comprimento/diâmetro (L/D) 30:1, filete simples, abertura de matriz de 1,0mm e diâmetro de matriz de 100mm, seguindo os parâmetros apresentados na Tab. 3.

TABELA 3 - Parâmetros de processamento de extrusão de filmes Ecobras<sup>®</sup>

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Zona 1	120/120	°C
Temperatura Zona 2	130/130	°C
Temperatura Zona 3	140/141	°C
Temperatura Zona 4	140/145	°C
Temperatura Zona 5	150/150	°C
Espessura de filme simples	90	µm
Jogo de telas	40-60-40	mesh
Rotação rosca/motor	80	RPM
Amperagem motor	28 a 29	A
Pressão rolo puxador	4	bar
Pressão de massa	78 a 81	bar
Temperatura de massa	133	°C
Produtividade	25	kg/h
Largura do filme	42	cm
Razão de sopro	2,5	-
Altura da linha de neve	20	cm

### 3.2.3 Irradiação por feixe de elétrons

Neste trabalho, para irradiação dos filmes analisados (B, C, E e F (Tab.4)), foi utilizado o acelerador de elétrons do tipo linear, Dynamitron modelo DC 1500/25 – JOB 188 com faixa de energia controlada de 0,5 – 1,5MeV e corrente de feixe de 0,3 a 25mA. Este equipamento pertence ao Laboratório de Fontes Intensas de Radiação no CTR do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) o qual é mostrado na Fig. 11.

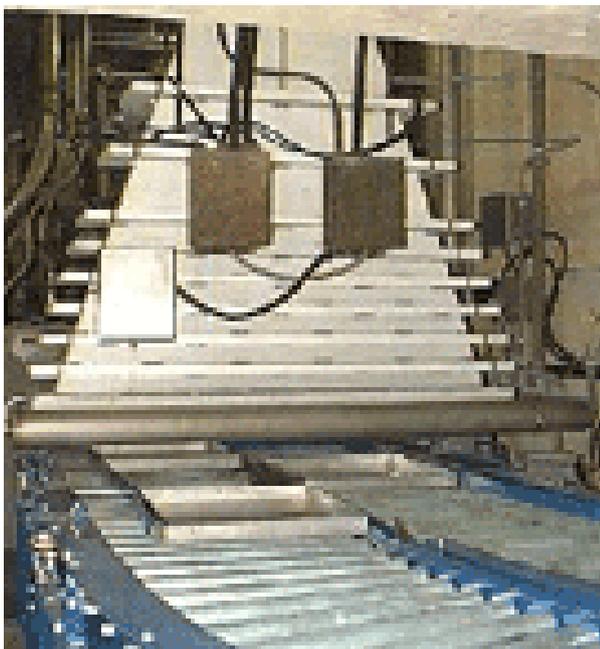


FIGURA 11 – Acelerador de elétrons

As irradiações dos filmes foram realizadas no acelerador linear, em temperatura ambiente (23 °C) e condições atmosféricas, aplicando doses de 10 e 40kGy.

As amostras de filmes (40 x 45cm) foram colocadas em recipientes metálicos (bandejas), os quais foram seqüencialmente dispostos em esteira rolante, com velocidade controlada, para movimentação na zona de radiação. As amostras, não irradiadas (A e D) e irradiadas com diferentes doses (B, C, E e F), estão especificadas na Tab. 4.

TABELA 4 - Amostras não irradiadas e irradiadas com diferentes doses.

<b>Amostra</b>	<b>Identificação</b>	<b>Descrição</b>
<b>A</b>	Ecoflex Referência	Filme copoliéster alifático aromático não irradiado
<b>B</b>	Ecoflex 10kGy	Filme copoliéster alifático aromático irradiado com dose de 10kGy
<b>C</b>	Ecoflex 40kGy	Filme copoliéster alifático aromático irradiado com dose de 40kGy
<b>D</b>	Ecobras Referência	Filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho não irradiado
<b>E</b>	Ecobras 10kGy	Filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho irradiado com dose de 10kGy
<b>F</b>	Ecobras 40kGy	Filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho irradiado com dose de 40kGy

### 3.2.4 Resistência à tração

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo com que esses materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas (CANEVAROLO JR., 2002). Para muitos materiais poliméricos, o ensaio simples tensão-deformação é empregado para a caracterização de alguns parâmetros mecânicos. As características mecânicas dos polímeros, em sua maioria, são muito sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (CALLISTER, 2002).

Tensão é definida como a força por unidade de área e é expressa em libras por polegadas quadrada (psi) ou em quilogramas força por centímetro quadrado ( $\text{kgf/cm}^2$ ) ou por milímetro quadrado ( $\text{kgf/mm}^2$ ). A tensão é calculada simplesmente dividindo-se a força pela área transversal na qual atua (VAN VLACK, 1970).

As tensões foram calculadas utilizando a equação 1:

$$\sigma = F/A_0 \quad (1)$$

em que:

$\sigma$  = tensão;

F = força na ruptura;

$A_0$  = área transversal inicial do corpo-de-prova.

As deformações ou alongamentos foram calculados utilizando a equação 2:

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \quad (2)$$

em que:

$\varepsilon$  = deformação;

$\Delta L$  = variação de comprimento;

$L_0$  = comprimento inicial do corpo-de-prova.

Neste trabalho foi utilizada a máquina universal de ensaios INSTRON 5581 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares mostrada na Fig. 12.

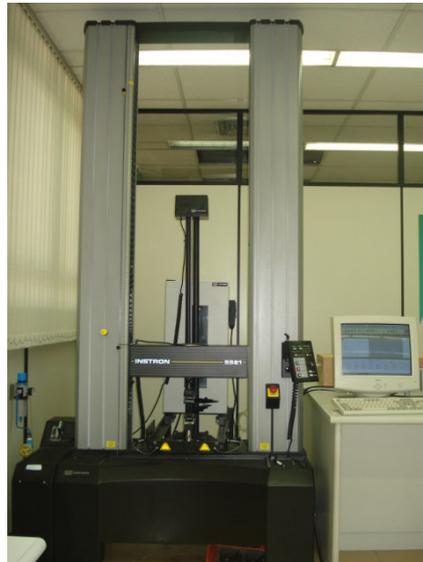


FIGURA 12 - Máquina universal de ensaios INSTRON 5581

A tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AR) foram analisadas em ambas as direções: direção da máquina (DM) e direção transversal (DT).

As medições de TR e AR foram efetuadas utilizando-se corpos-de-prova de filme, conforme a norma ASTM D 882 “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, com velocidade de 500 mm/min e corpos-de-prova com 50mm de comprimento, 2,56mm de largura e espessura conforme extrusão do filme (Ecoflex<sup>®</sup>  $\approx$  30 $\mu$ m; Ecobras<sup>®</sup>  $\approx$  90 $\mu$ m). Os valores reportados corresponderam à média de valores obtidos em cinco corpos-de-prova ensaiados, os quais foram preparados para cada tensão direcional (DM ou DT), dose de radiação (0, 10 e 40kGy) e tipo de filme (Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>). A força de tensão versus o deslocamento do travessão, ou seja, o aumento no comprimento da amostra foi registrado. O valor de força de tensão (TR) correspondente ao momento da quebra do corpo-de-prova e o valor referente ao alongamento da tira na ruptura (AR) foram reportados como resultados do teste.

### **3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As técnicas de microscopia eletrônica estão baseadas nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Em todos os tipos de microscópios, os elétrons primários, emitidos pela fonte, atingem a amostra. Os elétrons primários ou provenientes da amostra escapam para formar a imagem. O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. São imagens tridimensionais e de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez (CANEVAROLO JR., 2004).

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM – 5300, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares mostrado na Fig. 13.

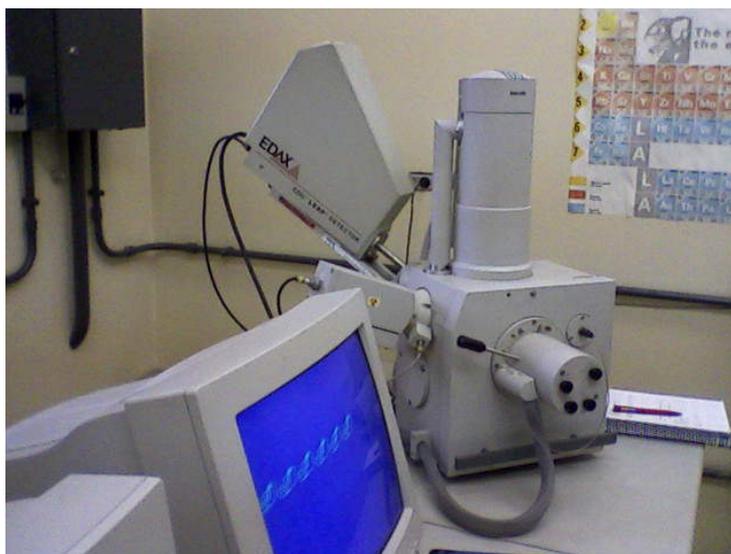


FIGURA 13 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM - 5300

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de filme foi efetuada com diversos aumentos para verificar a ocorrência de princípio de possível degradação dos filmes.

### 3.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz, ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura (CANEVAROLO JR., 2002).

A calorimetria exploratória diferencial ou DSC é uma técnica termoanalítica em que a diferença na quantidade de calor requerida para aumentar a temperatura de uma amostra e da referência é medida em função da temperatura. O princípio básico desta técnica é que, quando a amostra é submetida a uma transformação física tal como transições de fase, mais ou menos calor do que a referência necessitará para manter ambas na mesma temperatura. A calorimetria exploratória diferencial apresenta os valores de ponto de fusão (passagem do estado sólido cristalino para o estado fundido) junto com a respectiva entalpia de fusão. A entalpia padrão de fusão (símbolo:  $\Delta H$ ), conhecida também como o calor de fusão ou o calor de fusão específico, é a quantidade de energia térmica que deve ser absorvida por 1mol de uma substância para

mudança de estados (de um sólido para um líquido ou vice-versa) (TURI, 1981; CANEVAROLO JR., 2004).

Neste trabalho foi utilizado um equipamento para análise de DSC marca TA Instruments, modelo Q 100 da Polietilenos União mostrado na Fig. 14.



FIGURA 14 – Equipamento para análise de DSC marca TA Instruments, modelo Q 100

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada de acordo com a norma ASTM D 3418 “Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Diferencial Scanning Calorimetry”, em atmosfera inerte (nitrogênio) e taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.

### **3.2.7 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

A espectroscopia vibracional é uma ferramenta utilizada para identificação, determinação de grupos funcionais e estudos de conformação e estrutura de macromoléculas, além de permitir a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares que podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. A

obtenção do espectro infravermelho por transmissão é o modo mais utilizado porque é a configuração básica de maior parte dos espectrômetros IR do mercado, constituindo-se assim num modo universal, na medida em que pode ser aplicado em amostras sólidas, líquidas, gasosas e polímeros (CANEVAROLO JR., 2004).

Neste trabalho foi utilizado um equipamento de espectroscopia vibracional por infravermelho (FT-IR), marca Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR da Polietilenos União mostrada na Fig. 15.



FIGURA 15 – Equipamento de Espectroscopia vibracional por infravermelho (FT-IR) marca Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR) foi estudada diretamente nas amostras de filmes, pelo método de transmissão.

### 3.2.8 Grau de reticulação

Sabe-se que um dos efeitos da radiação ionizante em polímeros é a reticulação ou “crosslinking”.

Em geral, moléculas poliméricas com baixa massa molar e biopolímeros de alta massa molar podem ser ligadas de diferentes formas, sendo a aleatória de curtas ligações, a mais comum. O número de ligações cruzadas intermoleculares (reticulação) é proporcional à dose de radiação (CLEGG & COLLYER, 1991).

Mudanças acentuadas ocorrem quando a densidade do reticulado excede valores críticos, fenômeno conhecido como ponto de gel, que é caracterizado quando uma estrutura tridimensional insolúvel é formada entre moléculas separadas (CLEGG & COLLYER, 1991).

O grau de reticulação ou teor de gel corresponde ao percentual em peso de material reticulado. A reticulação atua diretamente nas propriedades mecânicas e térmicas do material plástico.

Os testes de extração permitem verificar as quantidades de teor de gel (fração insolúvel) de uma amostra.

Por não haver um método específico para determinação do grau de reticulação ou teor de gel para copoliéster alifático aromático, foi utilizado o método para polietileno devido à proximidade de características e propriedades destes materiais. Conforme a norma ASTM D 2765 "Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics", as amostras de filme foram pesadas (0,3g) e colocadas em balão de fundo redondo de 500mL com 400mL de clorofórmio como solvente. O clorofórmio é um dos solventes que dissolve o copoliéster alifático aromático e por isso foi utilizado nesta análise. O balão foi conectado a um condensador e as amostras foram mantidas em refluxo a 130°C por 24 horas, conforme é mostrado na Fig. 16.



FIGURA 16 - Sistema para determinação do grau de reticulação

Após 24 horas de refluxo à quente com clorofórmio, as amostras foram secas em estufa de ar circulante a 70°C e pesadas até apresentarem massa constante (aproximadamente 8 horas de secagem). Com a pesagem inicial e final (antes e depois do tratamento com clorofórmio), verificou-se a solubilidade das amostras, conforme a equação 3:

$$\% \text{ de reticulação} = 100 - [(B - C) / A] \times 100 \quad (3)$$

em que:

A = massa inicial da amostra;

B = massa inicial da amostra junto com o suporte;

C = massa final da amostra junto com o suporte.

### 3.2.9 Ensaio de biodegradabilidade

Os ensaios de biodegradação das amostras seguiram duas metodologias: envelhecimento em meio com lipase e envelhecimento em solo simulado.

#### Envelhecimento em meio com lipase

Cada amostra foi colocada em um frasco carregado com 5mL de fosfato 0,05M, pH 7, contendo 1mg de enzima, de acordo com o protocolo Novozymes. Os frascos foram colocados num banho com água aquecida a 37°C e após 48 horas as amostras foram removidas, lavadas com água destilada, secas e pesadas antes de retornarem ao meio de incubação. Os controles consistiram de 5mL de fosfato sem enzima.

#### Envelhecimento em solo simulado

Os testes de biodegradação foram realizados em solo composto contendo 23% de lodo, 23% de matéria orgânica (estrume de vaca), 23% de areia e 31% de água destilada. Após a preparação do solo simulado, foram realizadas algumas análises para verificação das propriedades do mesmo: pH, umidade, quantidade de matéria orgânica, carbono total e nitrogênio total. Hidróxido de cálcio foi adicionado para obter um solo composto de pH 11. Os filmes foram pesados e enterrados no solo composto em triplicata. A biodegradabilidade foi monitorada por meio de cálculo de perda de massa após períodos em contato com o solo composto. As amostras enterradas foram recuperadas, lavadas com água destilada e secas ao ar antes de serem pesadas. Os filmes foram enterrados novamente em suas respectivas bandejas depois da pesagem.

Para determinar o pH do solo simulado, foram pesados 2,5g de solo e adicionados 25mL de água destilada. Depois de 30 minutos de agitação em agitador magnético, foram realizadas três leituras de pH mantendo agitação constante da mistura, utilizando pHmetro da marca Orion, modelo 520A.

A metodologia utilizada para determinação da matéria orgânica e teor de carbono total seguiu a norma ASTM D 2974 "Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Organic Soils". Após a determinação da umidade, a amostra foi colocada em cadinho de porcelana e

colocada em forno tipo mufla, com aquecimento lento até 550 °C, temperatura na qual a amostra foi mantida durante 1 hora. Após este período, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado em dessecador. O resultado da matéria orgânica foi obtido por meio da equação 4:

$$OM = 100 \times (G_2 - G_3)/M_1 \quad (4)$$

em que:

OM = matéria orgânica

$G_2$  = massa do cadinho + amostra seca a 100 °C, em gramas;

$G_3$  = massa do cadinho + cinzas obtidas a 550 °C, em gramas;

$M_1$  = massa inicial da amostra, em gramas.

O teor de carbono total foi encontrado dividindo o valor de matéria orgânica pelo fator 1,8.

O teor de nitrogênio foi determinado usando o método de ligas Raney de acordo com a norma ABNT MB 1167.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Tensão na ruptura (TR)

Os resultados das medições de tensão na ruptura para as amostras dos diferentes filmes estudados são apresentados na Tab. 5. Todos os casos foram analisados em ambas as direções de tensão (DM e DT).

TABELA 5 – Resultados dos ensaios de tensão na ruptura (TR) das amostras Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> (não irradiadas e irradiadas a diferentes doses)

Amostra	Identificação	Tensão na ruptura DM (MPa)	Tensão na ruptura DT (MPa)
A	Ecoflex Referência	41,20 ± 9,26	34,93 ± 1,76
B	Ecoflex 10kGy	35,56 ± 1,37	33,40 ± 1,73
C	Ecoflex 40kGy	37,64 ± 2,42	26,86 ± 2,13
D	Ecobras Referência	5,58 ± 2,17	3,12 ± 0,59
E	Ecobras 10kGy	13,01 ± 0,37	12,40 ± 0,30
F	Ecobras 40kGy	13,92 ± 0,33	13,64 ± 0,13

As amostras de filmes no grupo Ecoflex<sup>®</sup> (A, B e C) apresentaram diminuição de 13,7% e 8,6% nos valores de TR (DM) nas amostras B e C, respectivamente. Para TR (DT), somente a amostra C mostrou diminuição de 23,1%, comparando com o valor de referência da amostra A.

As amostras de filmes no grupo Ecobras<sup>®</sup> (D, E e F) apresentaram um aumento de 2,5 vezes nos valores de TR (DM) para as amostras E e F. Para TR (DT), o aumento foi significativo para as amostras E e F, variando de 4 a 4,5 vezes os valores de referência da amostra D.

Concluiu-se que a radiação foi positiva para a melhoria das propriedades de tensão na ruptura dos filmes produzidos com a blenda de copoliéster e amido de milho devido a reticulação das amostras cujos resultados estão de acordo com os resultados de grau de reticulação apresentados no item 4.6.

## 4.2 Alongamento na ruptura (AR)

Os resultados das medições de alongamento na ruptura para os filmes estudados são apresentados na Tab. 6.

TABELA 6 - Resultados dos ensaios de alongamento na ruptura (AR) das amostras Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> (não irradiadas e irradiadas a diferentes doses)

Amostra	Identificação	Alongamento na ruptura DM (%)	Alongamento na ruptura DT (%)
<b>A</b>	Ecoflex Referência	821,82 ± 40,01	1408,14 ± 46,51
<b>B</b>	Ecoflex 10kGy	732,36 ± 45,23	1429,64 ± 24,59
<b>C</b>	Ecoflex 40kGy	879,52 ± 66,93	1365,07 ± 48,75
<b>D</b>	Ecobras Referência	175,18 ± 58,98	112,65 ± 9,25
<b>E</b>	Ecobras 10kGy	13,77 ± 0,13	14,52 ± 1,06
<b>F</b>	Ecobras 40kGy	11,60 ± 0,46	15,64 ± 0,34

Não foram observadas mudanças relevantes no alongamento (AR DM e AR DT) das amostras de filmes no grupo Ecoflex<sup>®</sup> (A, B e C).

As amostras de filmes no grupo Ecobras<sup>®</sup> (D, E e F) apresentaram grande diminuição nos valores de alongamento. As amostras E e F apontaram acentuada diminuição tanto para AR DM (E – 92,1%; F – 93,4%) quanto para AR DT (E – 87,1%; F – 86,1%), o que comprova a reticulação destas amostras.

## 4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todos os grupos de materiais foram estudados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 2.000 vezes e energia de 10,0kV.

Na Fig. 17 é mostrada a micrografia da amostra de filme do grupo Ecoflex<sup>®</sup> (A, filme de copoliéster alifático aromático não irradiado).

Na Fig. 18 é mostrada a micrografia da amostra de filme do grupo Ecoflex<sup>®</sup> (B, filme de copoliéster alifático aromático irradiado com dose de 10kGy).

Na Fig. 19 é mostrada a micrografia da amostra de filme do grupo Ecoflex<sup>®</sup> (C, filme de copoliéster alifático aromático irradiado com dose de 40kGy).

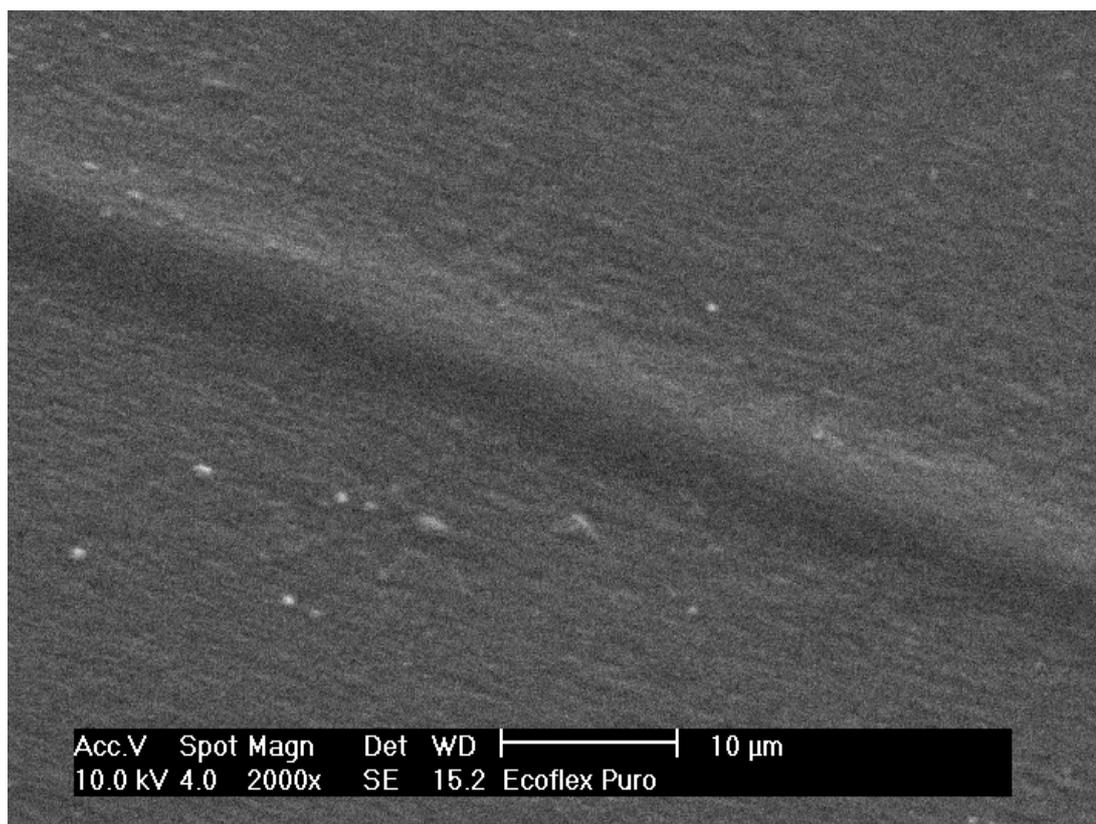


FIGURA 17 - Micrografia da amostra de filme A, Ecoflex<sup>®</sup> não irradiado, com aumento ao redor de 2.000x

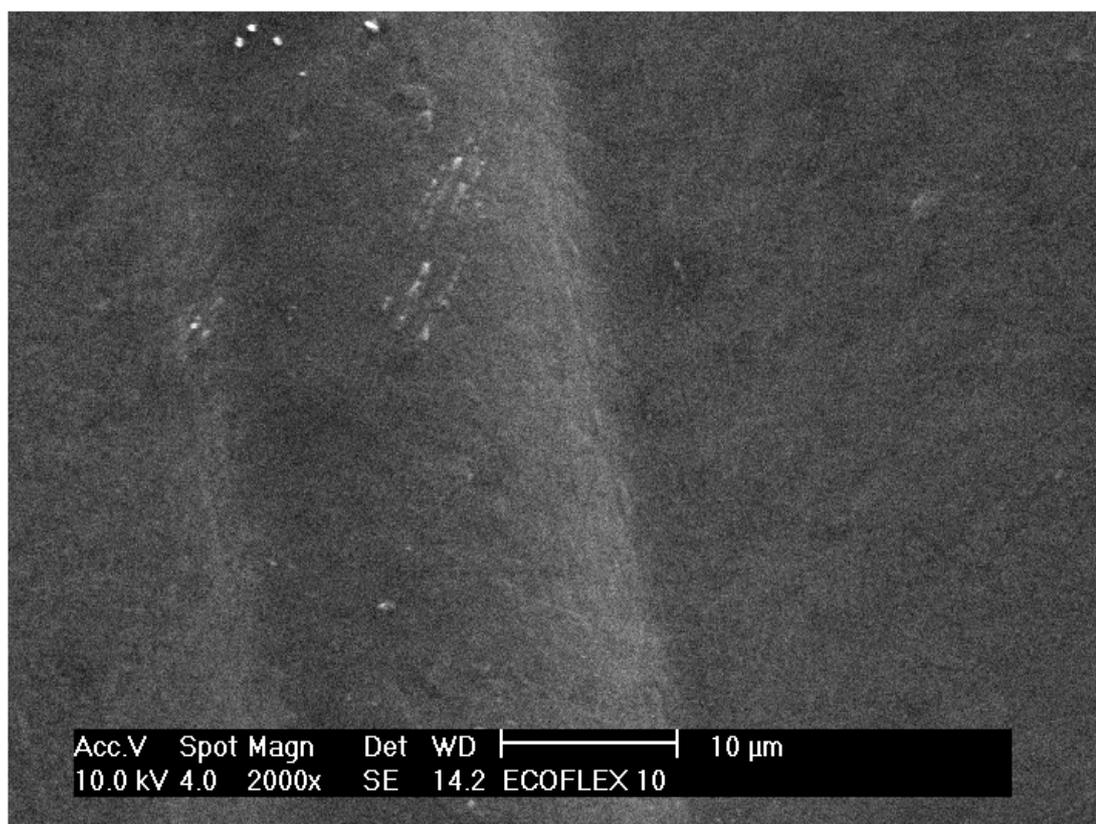


FIGURA 18 - Micrografia da amostra de filme B, Ecoflex<sup>®</sup> irradiado a 10kGy, com aumento ao redor de 2.000x

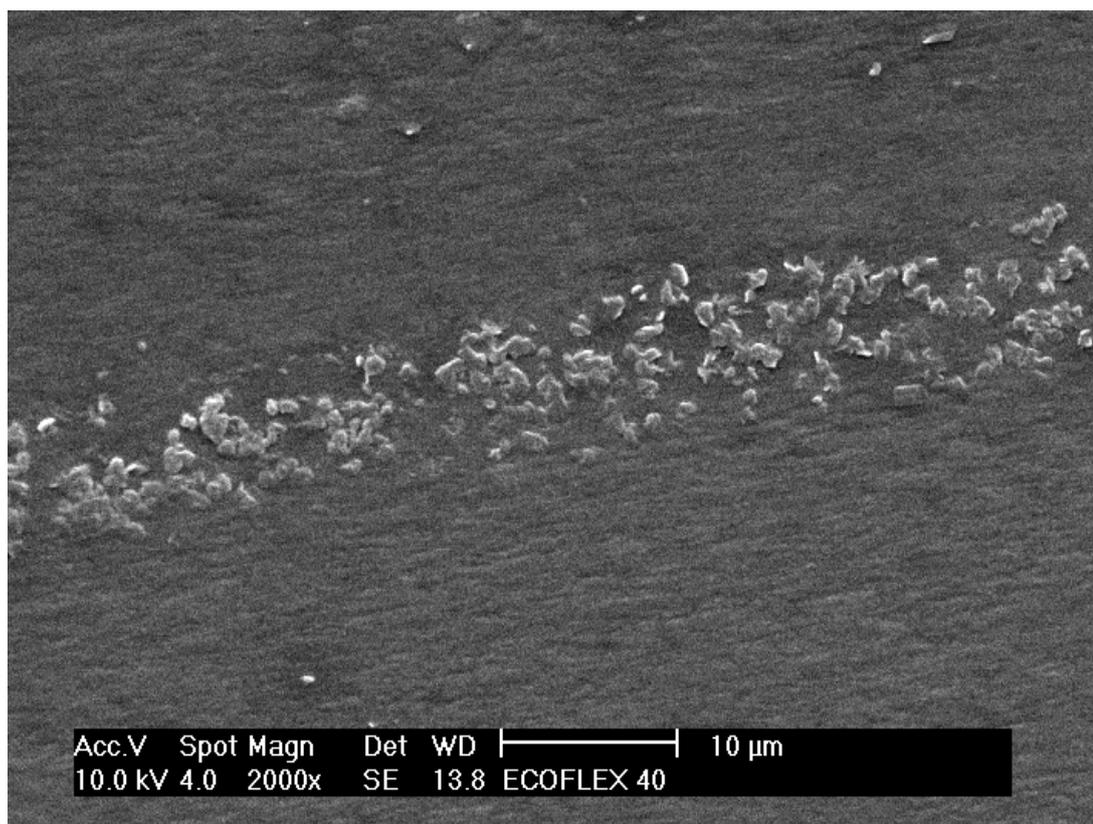


FIGURA 19 - Micrografia da amostra de filme C, Ecoflex® irradiado a 40kGy, com aumento ao redor de 2.000x

De acordo com as micrografias das amostras A, B e C, não foi detectada visualmente a incidência de início de degradação dos filmes devido ao tratamento de irradiação por feixe de elétrons.

As irregularidades apresentadas na amostra C foram identificadas como impurezas no filme.

Na Fig. 20 é mostrada a micrografia da amostra de filme do grupo Ecobras® (D, filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho não irradiado).

Na Fig. 21 é mostrada a micrografia da amostra de filme do grupo Ecobras® (E, filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho irradiado com dose de 10kGy).

Na Fig. 22 é mostrada a micrografia da amostra de filme do grupo Ecobras® (F, filme da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho irradiado com dose de 40kGy).

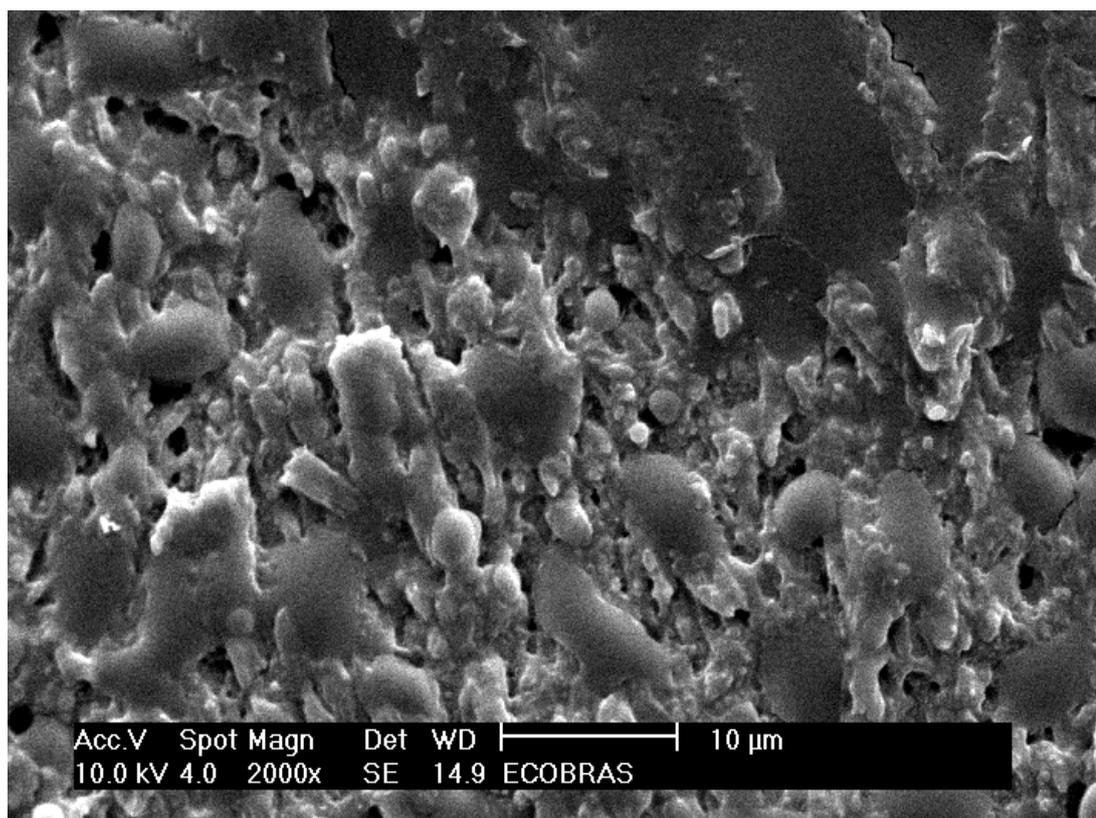


FIGURA 20 - Micrografia da amostra de filme D, Ecobras<sup>®</sup> não irradiado, com aumento ao redor de 2.000x

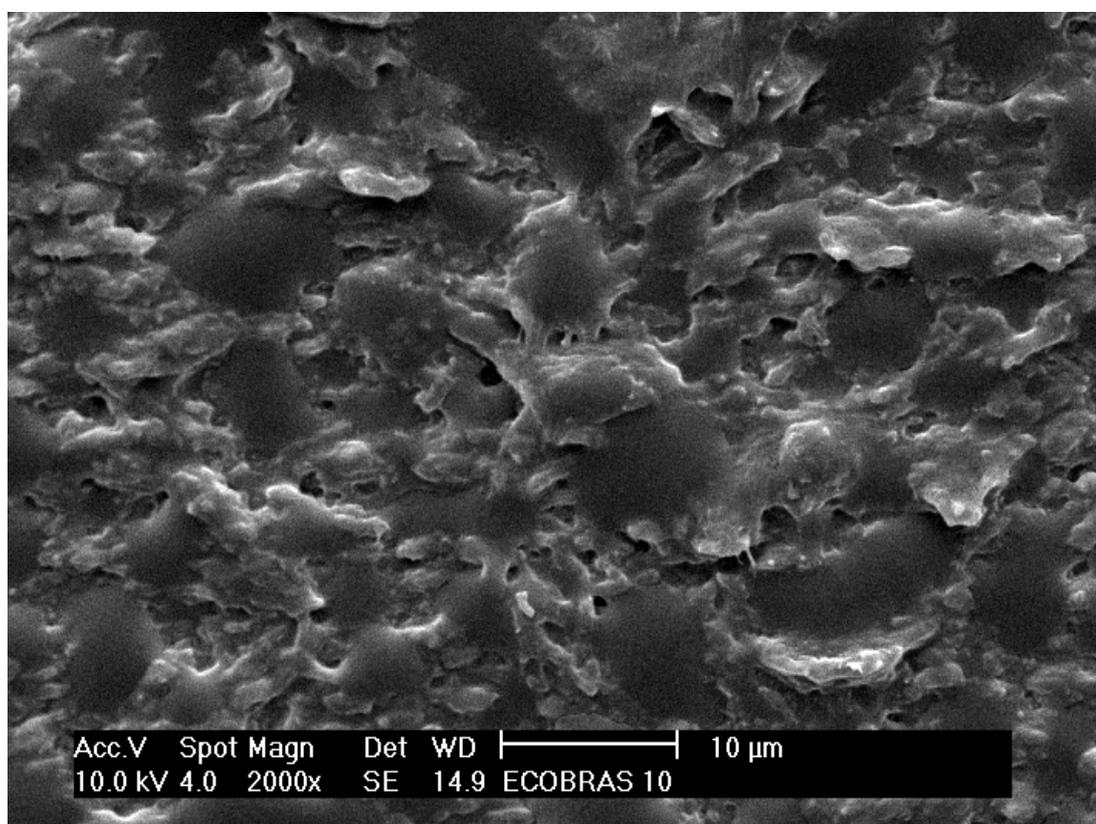


FIGURA 21 - Micrografia da amostra de filme E, Ecobras<sup>®</sup> irradiado a 10kGy, com aumento ao redor de 2.000x

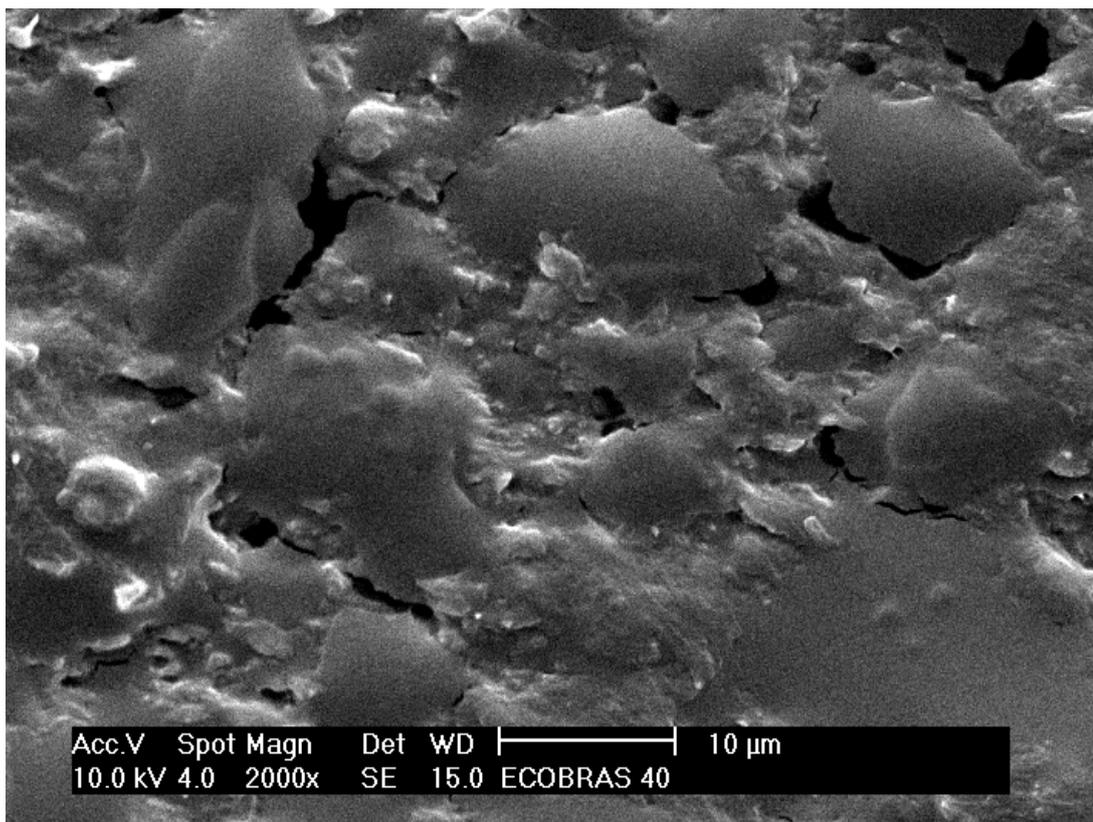


FIGURA 22 - Micrografia da amostra de filme F, Ecobras<sup>®</sup> irradiado a 40kGy, com aumento ao redor de 2.000x

Características muito diferentes do grupo Ecoflex<sup>®</sup> foram encontradas nas amostras do grupo Ecobras<sup>®</sup>. Isso aconteceu devido à adição de amido de milho (50%) e plastificante. Foi observado que o amido de milho utilizado possuía partículas grandes, o que prejudicou a homogeneidade da mistura.

Também não foi observada visualmente a degradação nestas amostras por meio da microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Curvas típicas de aquecimento das amostras de filmes do grupo Ecoflex<sup>®</sup> obtidas por DSC, são mostradas na Fig. 23.

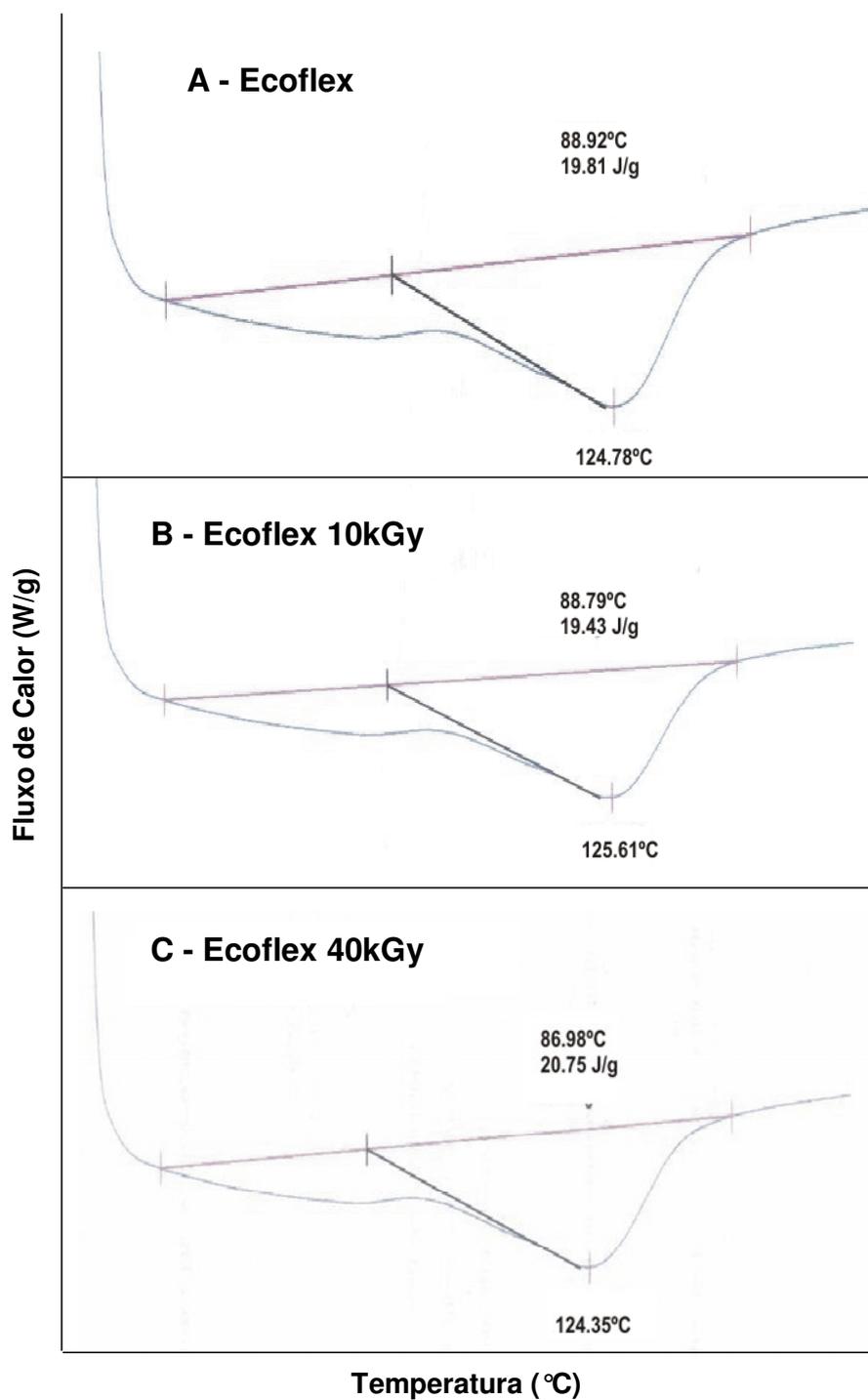


FIGURA 23 - Curvas de aquecimento (DSC) das amostras de filmes do grupo Ecoflex<sup>®</sup> (A – Ecoflex “Referência”, B – Ecoflex 10kGy e C – Ecoflex 40kGy)

Não foram detectadas variações importantes nas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e entalpias de fusão das amostras do grupo Ecoflex<sup>®</sup> (A -  $T_m$  124,78 °C e entalpia 19,81 J/g; B -  $T_m$  125,61 °C e entalpia 19,43 J/g e C -  $T_m$  124,35 °C e entalpia 20,75 J/g).

Curvas de aquecimento (DSC) das amostras de filmes do grupo Ecobras<sup>®</sup>, são mostradas na Fig. 24.

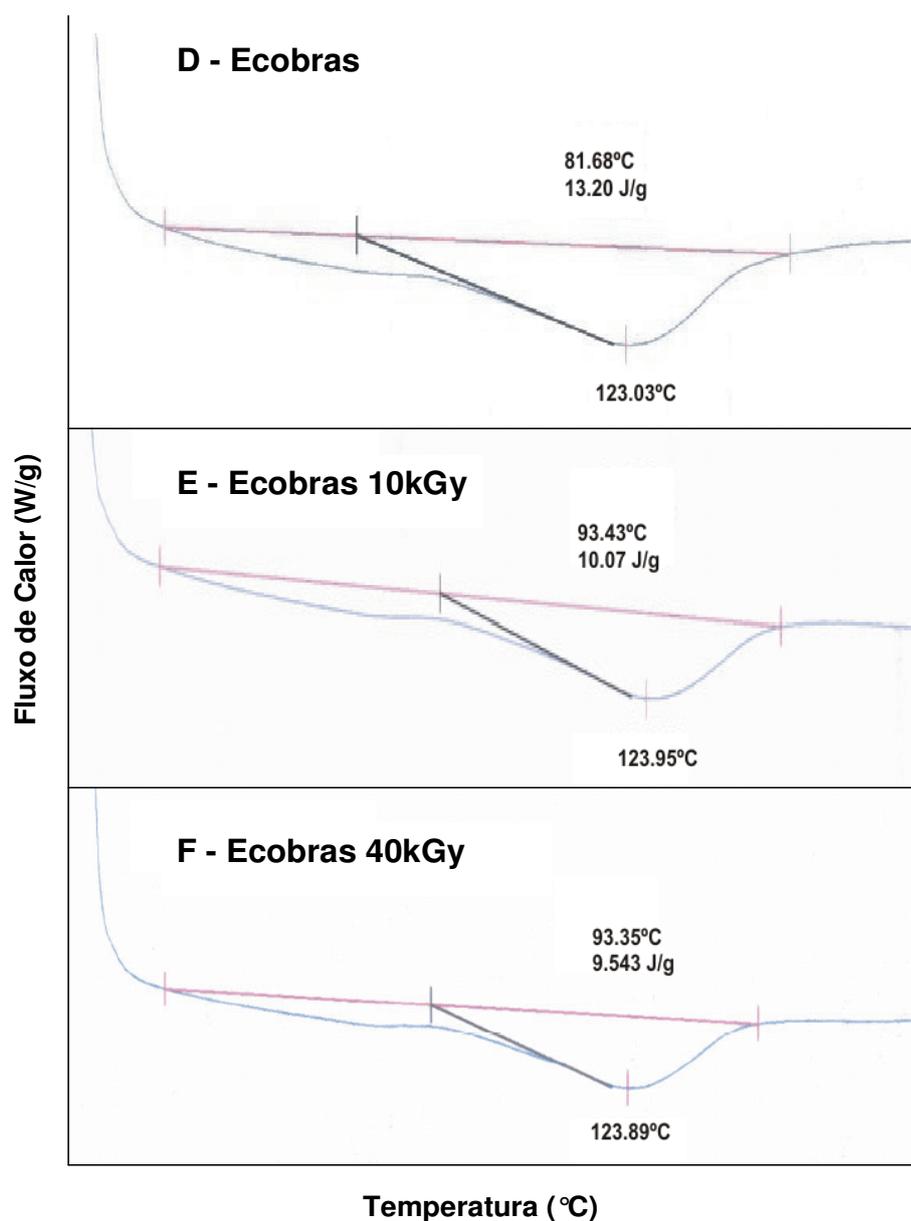


FIGURA 24 - Curvas de aquecimento (DSC) das amostras de filmes do grupo Ecobras<sup>®</sup> (D – Ecobras “Referência”, E – Ecobras 10kGy e F – Ecobras 40kGy)

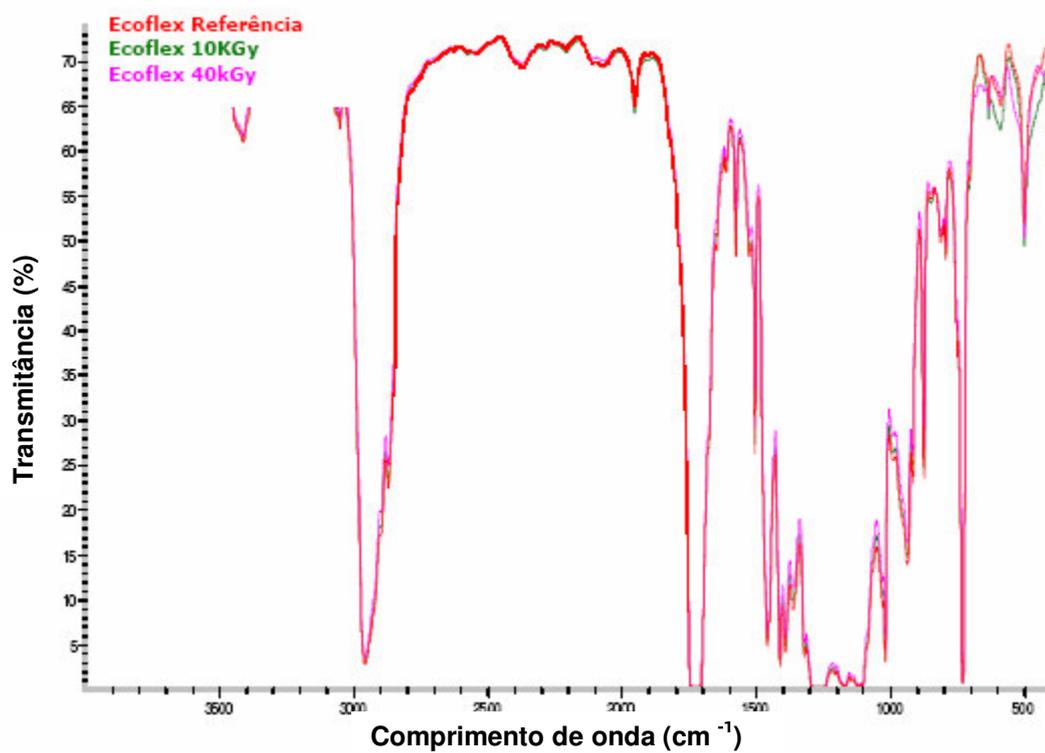
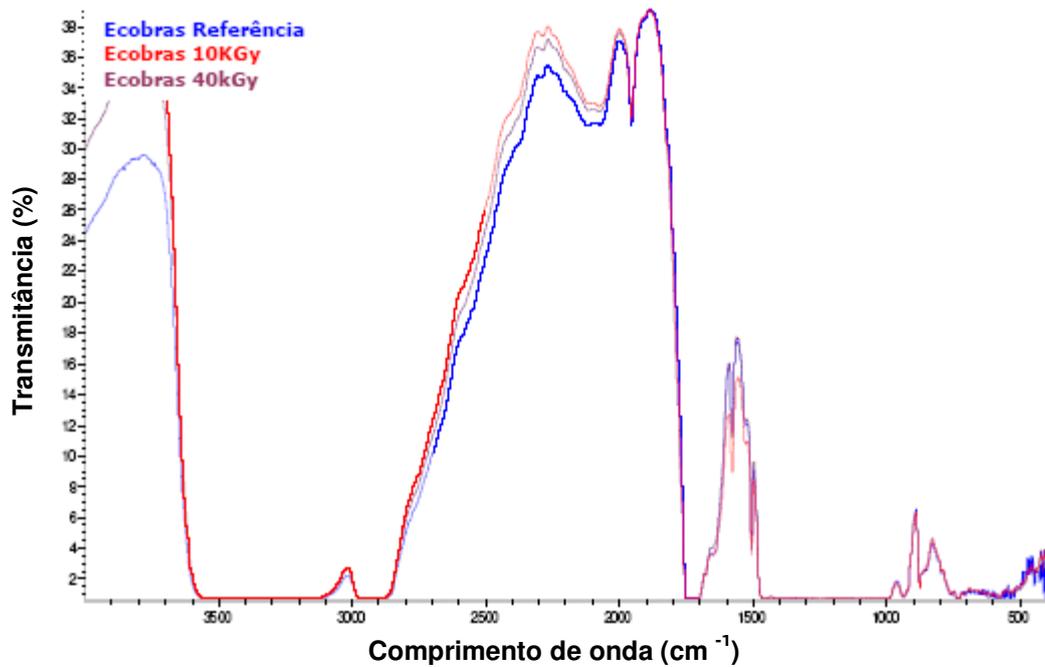
Foi observado um pequeno aumento na temperatura de fusão das amostras E e F quando comparadas com a amostra de referência D, indicando a reticulação das amostras. Também foi verificada uma importante diminuição na entalpia de fusão das amostras E e F, 23,7% e 27,7%, respectivamente (D –  $T_m$  123,03°C e entalpia 13,20 J/g; E –  $T_m$  123,95°C e entalpia 10,07 J/g; F –  $T_m$  123,89°C e entalpia 9,54 J/g).

O comportamento da entalpia de fusão das amostras E e F podem seguir a teoria relacionada a algumas anomalias de comportamento apresentadas para o polietileno após irradiação. Nesta teoria, reações iônicas são envolvidas, mas não existe evidência deste comportamento. Radicais são certamente formados, contudo, desaparecem lentamente sob períodos relativamente longos (dependendo da temperatura envolvida), presumidamente, o tempo necessário para os pares se encontrarem por algum processo de migração de radical (CLEGG & COLLYER, 1991). Como o ensaio de DSC envolve temperatura, o comportamento anteriormente descrito pode ser induzido.

#### **4.5 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

Os dois componentes da blenda polimérica, amido e poliéster, possuem diferentes espectros no infravermelho. As apresentações mais evidentes para distinguí-los são a intensa banda O-H vibrando por volta de  $3500\text{cm}^{-1}$  para o amido, enquanto que o poliéster apresenta uma intensa banda à  $1730\text{cm}^{-1}$ , correspondente à vibração do ester carbonila (MOGHADDAM et al, 2005).

As diferenças espectrais podem ser claramente vistas, comparando as Fig. 25 e 26, as quais mostram as bandas características de poliéster e amido.

FIGURA 25 - FT-IR das amostras de Ecoflex<sup>®</sup> (A, B e C)FIGURA 26 - FT-IR das amostras de Ecobras<sup>®</sup> (D, E e F)

Os espectros das amostras de referência e das amostras irradiadas apresentaram similaridade, sem a presença de bandas que pudessem diferenciá-los entre os grupos de materiais estudados (Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup>).

#### 4.6 Grau de reticulação (GR)

Na Tab. 7 são apresentados os resultados do grau de reticulação (GR) para filmes de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses).

Em casos onde não há total solubilidade, concluiu-se que houve a incidência de reticulação.

TABELA 7. Grau de reticulação (GR) para filmes de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses)

Item	Amostra	Dose (kGy)	GR (%)
01	Ecobras	Não Irradiada	0
02	Ecoflex	Não Irradiada	0
03	Ecobras	10	12,70
04	Ecobras	10	13,21
05	Ecobras	10	20,80
06	Ecobras	40	25,26
07	Ecobras	40	32,33
08	Ecobras	40	20,13
09	Ecoflex	10	0
10	Ecoflex	10	0
11	Ecoflex	10	0
12	Ecoflex	40	0
13	Ecoflex	40	0
14	Ecoflex	40	0

O material Ecoflex<sup>®</sup> não apresentou reticulação quando submetido às doses de 10kGy e 40kGy.

De acordo com os resultados de grau de reticulação apresentados na Tab. 7, pode-se dizer que o material Ecobras<sup>®</sup> apresentou reticulação quando submetido às doses de 10kGy e 40kGy, com teores médios de 15,57% e 25,91%, respectivamente.

#### 4.7 Ensaios de biodegradabilidade

Envelhecimento em solo simulado

Na Fig. 27 são apresentados os resultados do teste de biodegradação em solo simulado para filmes de Ecoflex® e Ecobras® (não irradiados e irradiados a diferentes doses).

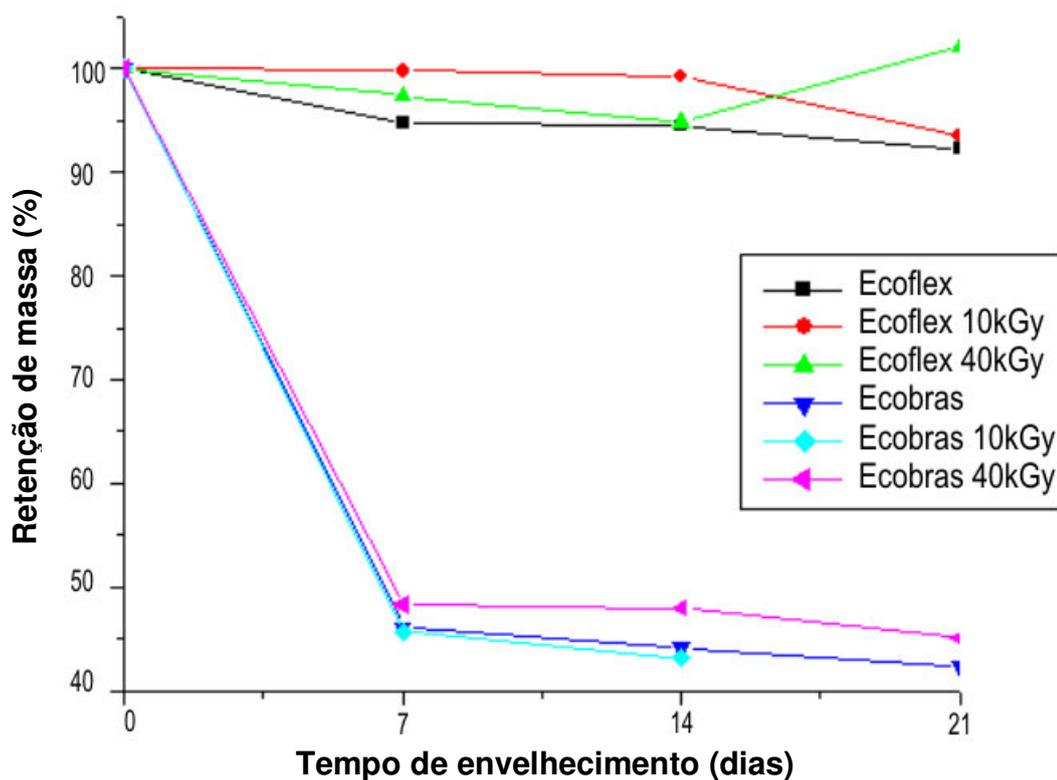


FIGURA 27. Resultados do teste de biodegradação em solo simulado para filmes de Ecoflex® e Ecobras® (não irradiados e irradiados a diferentes doses)

As amostras de filmes de Ecoflex® tiveram pequena perda de massa após o período de 21 dias, enquanto que as amostras Ecobras® atingiram uma perda de massa de aproximadamente 50% após 7 dias.

### Teste enzimático com $\alpha$ -amilase

Na Fig. 28 são apresentados os resultados do teste de biodegradação enzimática para filmes de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses).

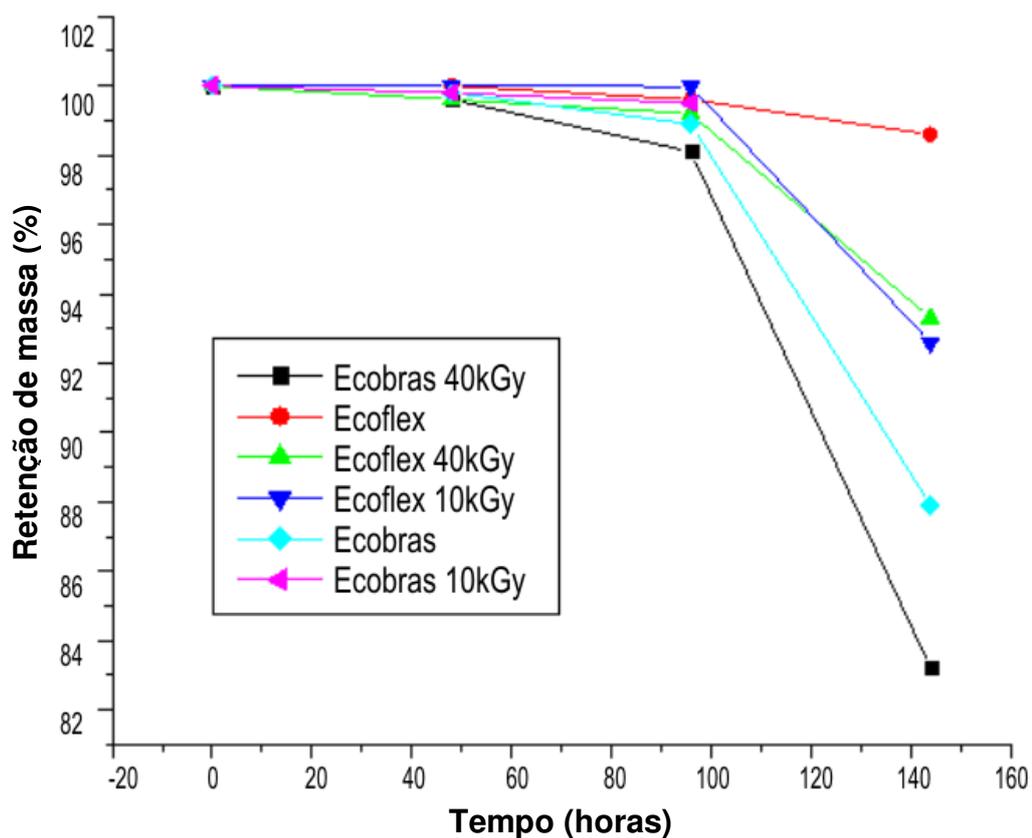


FIGURA 28. Resultados do teste de biodegradação enzimática para filmes de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> (não irradiados e irradiados a diferentes doses)

As amostras Ecoflex<sup>®</sup> apresentaram menor perda de massa quando comparadas às amostras Ecobras<sup>®</sup>. A amostra Ecobras<sup>®</sup> 10kGy (linha rosa) teve sua curva descontinuada em 100 horas, representando uma acentuada perda de massa. As amostras irradiadas tiveram maior perda de massa do que as amostras de referência (não irradiadas).

## 5 CONCLUSÕES

As amostras de filmes Ecobras<sup>®</sup> (E e F) apresentaram um aumento da tensão de ruptura (TR) de 2,5 vezes na direção da máquina (DM) e de 4,0 vezes na direção transversal (DT), considerando a amostra padrão não irradiada (D). As amostras do grupo Ecoflex<sup>®</sup> não apresentaram alterações relevantes neste teste.

As amostras de filmes Ecobras<sup>®</sup> (E e F) apresentaram uma diminuição nos valores de alongamento na ruptura (AR). As amostras E e F mostraram uma grande diminuição de AR DM (E – 92,1%; F – 93,4%) e AR DT (E – 87,1%; F – 86,1%). Não foram observadas mudanças significativas no alongamento (AR DM e AR DT) nas amostras de filmes no grupo Ecoflex<sup>®</sup> (B e C).

Por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), não foi observado (visualmente) início de degradação dos filmes após tratamento de irradiação por feixe de elétrons.

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC), não foram identificadas mudanças importantes na temperatura de fusão das amostras irradiadas de Ecoflex<sup>®</sup> e Ecobras<sup>®</sup> quando comparadas às amostras de referência (A e D). Contudo, foi verificada uma importante diminuição na entalpia de fusão das amostras E e F (23,7% e 27,7%, respectivamente).

Para a espectroscopia vibracional por infravermelho (FT-IR), foram observadas características espectrais diferentes para o amido e o poliéster. As amostras irradiadas não apresentaram sinais de degradação.

Na determinação de grau de reticulação, observou-se que o material Ecobras<sup>®</sup> apresentou reticulação em doses de 10kGy e de 40kGy. Deduz-se que a presença do amido de milho e do plastificante na amostra Ecobras<sup>®</sup> facilitou a reticulação. O material Ecoflex<sup>®</sup> não apresentou reticulação nestas doses.

Em ambos os métodos de ensaios de biodegradabilidade, solo simulado e enzimático, as amostras irradiadas apresentaram biodegradação mais rápida do que as de referência não irradiadas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

✓ Análise de custo na utilização da radiação ionizante em filmes da blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho modificado.

✓ Estudo do efeito da radiação ionizante sobre o agente plastificante utilizado na blenda de copoliéster alifático aromático e amido de milho modificado.

✓ Avaliação do comportamento mecânico do filme de copoliéster alifático aromático em doses mais alta de radiação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis. Parte 1: Terminologia.** Rio de Janeiro: ABNT, 2006. (NBR 15448).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.** ASTM, 2002. (D 882).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Terminology Relating to Plastics.** ASTM, 2000. (D 883).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.** ASTM, 1995. (D 2765).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.** ASTM, 2003. (D 3418).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis.** ASTM, 2004. (D 6400).

BASF – The chemical company apresenta aplicações em Ecoflex. Disponível em: <http://www.basf.com.br/default.asp?id=1218>. Acesso em: 14 de janeiro de 2008.

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo, SP: Artliber Editora Ltda., 2002.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo, SP: Artliber Editora Ltda., 2004.

CHANDRA, R. ; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 1273–1335, 1998.

CIMATEC – SENAI/BA. Relatório técnico final PP-sisal. In: Rede Bahiana de APLs, 2005, Bahia. Disponível em: [http://www.fapesb.ba.gov.br/fapesb/programas/projetos-estrategicos/rede\\_apl](http://www.fapesb.ba.gov.br/fapesb/programas/projetos-estrategicos/rede_apl). Acesso em: 15 de janeiro de 2008.

CLEEG, D.W.; COLLYER, A.A. **Irradiation effects on polymers.** New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, 1991.

HARADA, J. **Polímeros de fonte renovável.** In: BRASILPLAST, 2007, São Paulo.

INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs)**. Campinas: UNICAMP, 2005.

LOURDIN, D.; DELLA, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydr. Polym.**, v. 29, p. 261–270, 1995.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo, SP: Artliber, 2005.

MARTEN, E.; MÜLLER, R.; DECKWER W. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters II. Aliphatic aromatic copolyesters. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 88, p. 371-381, 2005.

MOGHADDAM, L.; RINTOUL, L.; HALLEY, P.J.; FREDERICKS, P.M. Infrared microspectroscopic mapping of the homogeneity of extruded blends: Application to starch/polyester blends. **Polym. Test.**, v. 25, p. 16–21, 2006.

MOURAD, A.L.; GARCIA, E.E.C.; VILHENA, A. **Avaliação do Ciclo de Vida: princípios e aplicações**. Campinas: CETEA/CEMPRE, 2002.

NOVAES, L. **Polímeros de fontes renováveis e compostáveis**. In: SEMINÁRIO DAS COMISSÕES TÉCNICAS DA ABPol, 11, 2007, São Paulo.

OKADA, M.. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 27, p. 87–133, 2002.

PLASTIVIDA. Instituto sócio-ambiental do plástico apresenta glossário sobre plásticos biodegradáveis. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/biodegradabilidade/glossario.htm>. Acesso em: 15 de janeiro de 2008.

RANGAPRASAD, R.; VASUDEO, Y.B. **Presentation Green Plastics**. 2001.

ROSA, D.S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação – um ensaio com polímeros**. Itatiba, SP: Editora Universitária São Francisco, 2003.

SAECHTLING, H. **International plastics handbook**. München, Wien: Hanser, 1983.

SPINKS, J. W.T., WOODS, R.J. **An introduction to radiation chemistry**, 3<sup>a</sup> ed. Nova York, N.Y.: John Wiley Sons Inc., 1990.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; PAVLIDOU, E.; VACHLIOTIS, D.; PANAYIOTOU, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylenes succinate-co-butylene adipate). **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 367–376, 2006a.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; PAVLIDOU, E.; PANAYIOTOU, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butykene succinate-co-butylene adipate). **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 377–384, 2006b.

TURI, E.A. **Thermal characterization of polymeric materials**. Florida: Academic Press Inc., 1981.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 1970.

WIKIPÉDIA – A enciclopédia livre apresenta definição, estrutura e síntese do amido. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amido>. Acesso em: 14 de janeiro de 2008.

ZENKIEWICZ, M. Effects of electron-beam irradiation on some mechanical properties of polymer films. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 69, p. 373–378, 2004.