

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Danyelle Campos de França

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA PCL E DE BLENDA PS/PCL

Campina Grande - PB

2018

Danyelle Campos de França

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA PCL E DE BLENDA PS/PCL.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Prof^a. Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F814e França, Danyelle Campos de.
Estudo da degradação da PCL e de blendas PS/PCL / Danyelle Campos de França. – Campina Grande, 2018.
115 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo, Prof.^a Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen”.

Referências.

1. Poliestireno. 2. Blendas. 3. Poli (ε-caprolactona). 4. Degradação.
I. Araújo, Edcleide Maria. II. Wellen, Renate Maria Ramos. III. Título.

CDU 678.7(043)

VITAE DO CANDIDATO

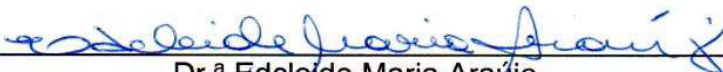
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2012).
- Especialização em Segurança do Trabalho pela Faculdade Maurício de Nassau (2016)
- Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014)

DANYELLE CAMPOS DE FRANÇA


ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA PCL E DE BLENDA PS/PCL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.


Aprovado em: 28/02/2018



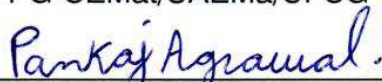
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG




Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



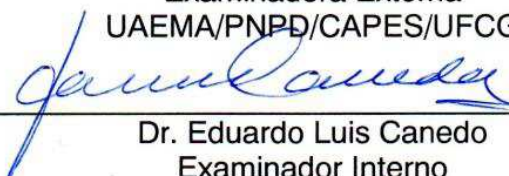
Dr.^a Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPES



Dr.^a Vanessa da Nóbrega Medeiros
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG



Dr. Eduardo Luis Canedo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Tudo tem o seu tempo determinado,
e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.
Há tempo de nascer, e tempo de morrer;
tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou;
Eclesiastes 3:1,2

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese a todos que contribuíram e que torceram por mim durante todos esses anos, em especial, dedico a minha mãe Vania Campos, meus irmãos Danylle e Vinícius, ao meu esposo Carlos Júnior que estiveram ao meu lado e me deram todo suporte emocional para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido saúde e força para conseguir concluir essa jornada.

Aos meus pais Domingos (*in memoriam*) e Vania pelo amor a mim dedicado todos os dias e aos meus irmãos Danylle e Vinícius pela cumplicidade e amizade, amo vocês.

Ao meu esposo Carlos Júnior pela paciência, amor e compreensão em todos os momentos.

As minhas orientadoras, Edcleide Araújo e Renate Wellen, por todo o apoio, ensinamentos e amizade dedicados a mim durante esse tempo.

Aos amigos que conquistei na UFCG, Dayanne Morais e Elieber Barros. Vocês são como irmãos, obrigada pelas partilhas, risadas e pela parceria de todos os dias.

Aos meus amigos Maria Rita, Joyce, Catarinne, Chris, Claudimar, Isabelle, Alana, Luana, Marielle e muitos outros que são presentes em minha vida.

Ao grupo OE 445, em especial a pessoa de Katharina Koschek, pela acolhida e ensinamentos durante a participação no IFAM (Bremen/Alemanha) junto ao projeto PROBRAL.

Aos brasileiros que compartilharam comigo grandes experiências e me acolheram de coração no AzA Meeting em Bremen, em especial as pessoas de Stephani Stamboroski, Vinicius Beber e Welchy Leite, e muitos outros que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao grupo de membranas e processamento pela acolhida e oportunidade de sempre partilhar novas experiências.

A coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a todos os funcionários, em especial, André, Emanuel e ao senhor Gilberto pela cooperação e disponibilidade na realização de ensaios.

Ao MCTI/CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de estudar e compreender os diferentes mecanismos de degradação dos polímeros PS, PCL e de suas blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS. Existem muitos fatores e tipos de degradação a serem estudados, mas para esta pesquisa estudou-se a fotodegradação e a biodegradação. Esses tipos de degradação foram escolhidos por serem considerados os mais comuns que ocorrem nos polímeros. De forma geral, o material em uso está sempre exposto à radiação e, quando descartado, é depositado em lixões ou aterros sanitários. Assim, blendas de poliestireno/poli(ϵ -caprolactona)(75/25%) e poliestireno/poli(ϵ -caprolactona)/copolímero(PS/PCL/SEBSMA)(70/25/5%) foram preparadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional e em seguida, os corpos de prova foram moldados por injeção. O PS e a PCL puros também foram processados sob as mesmas condições para efeito de comparação. Após a moldagem, as amostras foram submetidas aos ensaios de fotodegradação onde apenas a influência da luz radiante foi investigada (em câmara de envelhecimento acelerado com luz UV-B por tempos de 1 até 9 semanas) e, a biodegradação em solo preparado de acordo com a ASTM G-160-03, por um período máximo de 90 dias. Na reometria de torque observou-se a evidência de reações entre a PCL e o SEBSMA. Por meio do ensaio mecânico de tração, os resultados obtidos após a fotodegradação indicaram mudança no comportamento da PCL com a irradiação que antes era um polímero dúctil e, após, tornou-se quebradiço e bem mais rígido. A partir do ensaio de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), observaram-se mudanças no pico referente à carbonila. Elas podem ser atribuídas à maior presença dos grupos, bem como, a possíveis mudanças em sua localização dentro da cadeia polimérica. Por meio das imagens de Microscopia Ótica (MO), a PCL e o PS apresentaram indícios de degradação superficial e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), verificou-se mudança na morfologia da PCL e das blendas. Os resultados obtidos após o ensaio de biodegradação indicaram que a PCL foi mais suscetível ao ataque de microrganismos, apresentando mudanças nas propriedades mecânicas e na morfologia. O aspecto visual das amostras de PCL apresentou uma superfície áspera, quebradiça e com coloração alterada. O PS e suas blendas não apresentaram mudanças significativas indicando que o ensaio não atuou de forma efetiva na biodegradação desses sistemas.

Palavras-chave: Blendas. Poliestireno. Poli (ϵ -caprolactona). Degradação.

ABSTRACT

This work aimed to study and understand the different degradation mechanisms of PS, PCL and PS / PCL and PS / PCL / SEBS blends. There are many factors and types of degradation to be studied, but for this research the photodegradation and the biodegradation were studied. These types of degradation have been chosen because they are considered to be the most common occurrences in polymers. In general, the material in use is always exposed to radiation and, when discarded, is deposited in dumps or landfills. Thus, polystyrene/poly(ϵ -caprolactone)(75/25%) and polystyrene/poly(ϵ -caprolactone) /copolymer(PS/PCL/SEBSMA)(70/25/5%) blends were prepared in a double extruder corrotational thread and then the specimens were injection molded. Neat PS and PCL were also processed under the same conditions for comparison. After the molding, the samples were subjected to the photodegradation tests where only the influence of the radiant light was investigated (in an accelerated aging chamber with UV-B light for times of 1 up 9 weeks) and the biodegradation in soil prepared according to ASTM G-160-03, for a maximum period of 90 days. Regarding torque rheometry we observed the evidence of reactions between PCL and SEBSMA. According the mechanical tensile test, the results obtained after photodegradation indicated a change in the behavior of PCL with the irradiation that was previously a ductile polymer and then became brittle and much more rigid. The Infrared Region Spectroscopy (FTIR) test changes were observed in the carbonyl peak. They can be attributed to the greater presence of groups, as well as possible changes in their location within the polymer chain. PCL and PS showed signs of surface degradation and according Scanning Electron Microscopy (SEM), the change in PCL and blends morphology was verified by means of the Optical Microscopy (OM) images. The results obtained after the biodegradation test indicated that PCL was more susceptible to attack by microorganisms, presenting changes in mechanical properties and morphology. The visual appearance of PCL samples presented a rough, brittle and altered staining surface. The PS and its blends did not show significant changes indicating that the test did not act effectively in the biodegradation of these systems.

Keywords: Blends. Polystyrene. Poly (ϵ -caprolactone). Degradation.

PUBLICAÇÕES

FRANÇA, DANYELLE C.; ALMEIDA, TATIARA G.; ABELS, GIDEON; CANEDO, EDUARDO L.; CARVALHO, LAURA H.; WELLEN, RENATE M. R.; HAAG, KATHARINA; KOSCHEK, KATHARINA. Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. **Journal of Natural Fibers**, v. 1, p. 1-11, 2018.

FRANÇA, DANYELLE CAMPOS; BEZERRA, ELIEBER BARROS; MORAIS, DAYANNE DINIZ DE SOUZA; ARAÚJO, EDCLEIDE MARIA; WELLEN, RENATE MARIA RAMOS. Effect of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PCL. **Materials Science Forum (Online)**, v. 869, p. 342-345, 2016.

FRANÇA, DANYELLE CAMPOS; BEZERRA, ELIEBER BARROS; MORAIS, DAYANNE DINIZ DE SOUZA; ARAÚJO, EDCLEIDE MARIA; WELLEN, RENATE MARIA RAMOS. Hydrolytic and Thermal Degradation of PCL and PCL/Bentonite Compounds. **Materials Research**, v. 19, p. 618-627, 2016.

FRANCA, D.C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.; ARAUJO, E. M.; WELLEN, R. M. **Degradação térmica e hidrolítica da Poli(épsilon-caprolactona)**. In: **13º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2015, Natal.

FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.; ARAUJO, E. M.; WELLEN, R. M. **EFEITO DA ARGILA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLI (É-CAPROLACTONA) PCL**. In: **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica- CBC**, 2014, Bento Gonçalves.

FRANCA, D.C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.; ARAUJO, E. M.; WELLEN, R. M.; SILVA, D. F. **Estudo do Comportamento da PCL e de Sistemas PCL/Argila Quando Submetidos a um Ensaio de Degradação**. In: **XIV Latin American Symposium on polymers**, 2014, Porto de Galinhas.

FRANCA, D.C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.; ARAUJO, E. M.; WELLEN, R. M. **Avaliação da degradação hidrolítica da PCL por meio das propriedades mecânicas**. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21º CBECIMAT**, 2014, Cuiabá, p. 7188-1194.

FRANCA, D.C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.; ARAUJO, E. M.; WELLEN, R. M. **Study about the mechanical properties of PCL and PCL systems with clay**. In: **30th International Conference of the Polymer Processing Society**, 2014, Cleveland. Nanocomposites, 2014.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do Poliestireno (PS) (Ferreira, 2004).....	23
Figura 2 - Estrutura molecular da poli (ϵ -caprolactona) – PCL (Rudnick, 2008).....	24
Figura 3 - Representação Esquemática de síntese da PCL (Rudnick, 2008).	25
Figura 4 - Estrutura molecular do SEBS (Morais, 2016).	30
Figura 5 - Reação do SEBS com a PCL (Morais, 2016).	31
Figura 6 - Tipos de degradação dos polímeros quando da ação do ambiente (Barbosa, 2011).....	33
Figura 7 - Adaptação do mecanismo de Fotodegradação do Poliestireno (Borrely, 2002).	34
Figura 8 - Mecanismo de degradação da PCL (Sivalingam e Madras, 2003).	37
Figura 9 - Mecanismo Norrish II para foto-oxidação da PCL: (a) cadeia PCL sob irradiação UV, (b) estado de excitação fotofísica, (c) oxidação e reações de cisão de cadeia (Tsuji et al., 2006).	38
Figura 10 - Representação do mecanismo geral de foto-oxidação em polímeros (Vaccioli, 2015).....	40
Figura 11 - Representação esquemática da degradação polimérica sob condições aeróbicas e anaeróbicas (Leja e Lewandowicz, 2010).....	46
Figura 12 - Representação esquemática do processamento do poliestireno puro, blendas e poli (ϵ -caprolactona) pura (Morais, 2016).	56
Figura 13 – Imagem ilustrativa dos corpos de prova submetidos ao ensaio de Radiação.	58
Figura 14 - Imagens do tecido de algodão, antes e após ser enterrada (A e B, respectivamente) e os corpos de prova enterrados para ensaio (C).....	59
Figura 15 - Curva de torque versus tempo para o PS/SEBS em diferentes teores. ...	60
Figura 16 - Curva de torque versus tempo para a PCL/SEBS em diferentes teores. ...	61
Figura 17 - Reação do SEBS com a PCL (Morais, 2016).	61
Figura 18 – Curvas reológicas para o PS e as blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS antes do ensaio de fotodegradação e biodegradação (a) viscosidade complexa (η^*) versus frequência, (b) Módulo de perda (G'') versus frequência e (c) Módulo de armazenamento (G') versus frequência.	63
Figura 19 - Módulo de Perda (G'') versus Frequência para PCL, PS, PS/PCL e PS/PCL/SEBS, a, b, c e d respectivamente.	64
Figura 20 - Módulo de Armazenamento (G') versus Frequência para PCL, PS e blendas, a, b, c e d respectivamente.	65
Figura 21 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência para PCL, PS e blendas, a, b, c e d respectivamente.	67
Figura 22 - Propriedades mecânicas sob tração para o PS e PCL puros, e para as blendas, binária e ternária, a- Módulo Elástico, b- Tensão Máxima, c-Tensão na Ruptura e d-Alongamento até a Ruptura.....	70
Figura 23 - Propriedades mecânicas dos polímeros e das blendas antes e após a fotodegradação, a- Módulo elástico, b- Tensão Máxima, c-Tensão na Ruptura e d-Alongamento até a Ruptura.....	72
Figura 24 – Espectros de FTIR dos polímeros puros, a- PCL e b-PS.	73
Figura 25 – Espectros de FTIR das blendas poliméricas, a-PS/PCL e b-PS/PCL/SEBS.....	74
Figura 26 - a) Espectros de FTIR da PCL após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.	74

Figura 27 - a) Espectros de FTIR do PS após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.	75
Figura 28 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.	76
Figura 29 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL/SEBS após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.....	76
Figura 30 - Fotografias dos corpos de prova antes e após todos os intervalos de fotodegradação.	78
Figura 31 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para a PCL após diferentes intervalos de fotodegradação.	79
Figura 32 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para o PS após diferentes intervalos de fotodegradação.	79
Figura 33 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para a blenda PS/PCL após diferentes intervalos de fotodegradação.	80
Figura 34 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para a blenda PS/PCL/SEBS após diferentes intervalos de fotodegradação.....	80
Figura 35 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da PCL com diferentes intervalos de exposição.....	82
Figura 36 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração do PS com diferentes intervalos de exposição.....	83
Figura 37 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da blenda PS/PCL com diferentes intervalos de exposição.	84
Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da blenda PS/PCL/SEBS com diferentes intervalos de exposição.....	85
Figura 39 - Módulo de Armazenamento (G') versus Frequência para (a)PCL, (b) PS, (c) PS/PCL e (d) PS/PCL/SEBS.....	87
Figura 40 - Módulo de Perda (G'') versus Frequência para (a) PCL, (b) PS, (c) PS/PCL e (d) PS/PCL/SEBS-MA.	88
Figura 41 - Viscosidade Complexa versus Frequência para (a) PCL, (b) PS, (c) PS/PCL e (d) PS/PCL/SEBS.....	89
Figura 42 - Módulo de Elasticidade (a), Tensão Máxima (b), Tensão na Ruptura (c) e Alongamento até a Ruptura (d) para a PCL, PS e blendas após ensaio de biodegradação.....	81
Figura 43 - a) Espectros de FTIR da PCL após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila. .	83
Figura 44 - a) Espectros de FTIR do PS após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila. .	83
Figura 45 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila. .	83
Figura 46 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL/SEBS após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.....	84
Figura 47 - Fotografias das amostras antes e após os experimentos de biodegradação.....	86
Figura 48 – Imagens obtidas por MO da PCL após todos os intervalos de biodegradação.....	87
Figura 49 - Imagens obtidas por MO para o PS após todos os intervalos de biodegradação.....	88

Figura 50 - Imagens obtidas por MO para a blenda PS/PCL após todos os intervalos de biodegradação.....	88
Figura 51 - Imagens obtidas por MO para a blenda PS/PCL/SEBS após todos os intervalos de biodegradação	89
Figura 52 – Micrografias obtidas por MEV da PCL, após os intervalos de biodegradação.....	90
Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV para o PS, após os intervalos de biodegradação.....	91
Figura 54 - Micrografias obtidas por MEV para a blenda PS/PCL, após os intervalos de biodegradação.....	91
Figura 55 - Micrografias obtidas por MEV para a blenda PS/PCL/SEBS, após os intervalos de biodegradação.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições	55
Tabela 2 – Módulo de Elasticidade para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.	68
Tabela 3- Tensão máxima para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.	68
Tabela 4 - Tensão na ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.	68
Tabela 5 – Alongamento até a ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.	68
Tabela 6 – Identificação das bandas por Infravermelho da PCL (Elzein et al., 2004).	73
Tabela 7 - Identificação das bandas por Infravermelho do PS.	73
Tabela 8 – Módulo de Elasticidade para a PCL, PS e as blendas em todos os intervalos de biodegradação	80
Tabela 9 - Tensão Máxima para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de biodegradação.....	80
Tabela 10 - Tensão na Ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de biodegradação.....	80
Tabela 11 - Alongamento até a Ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de biodegradação	80
Tabela 12- Valores de Perda de Massa após a biodegradação para a PCL e para o PS	85
Tabela 13 - Valores de Perda de Massa após a biodegradação para as blendas. ...	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica

ASTM – American Society for Testing Materials

CEN – European Standardization Committee

CO₂ – Dióxido de carbono

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

FTIR-PAS – Espectroscopia por transformada de Fourier fotoacústica no infravermelho

GMA – Metacrilato de glicidila

GPC – Cromatografia por exclusão de tamanho

ISO – International Organization for Standardization

HDT – Temperatura de deflexão térmica

MDSC – Calorimetria exploratória diferencial modulada

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia ótica

NaAlg – Alginato de sódio

OCDE – Organização de cooperação econômica e desenvolvimento

P – Polímero

PBAT – Poli(butileno adipato-co-tereftálato)

PBS – Poli (butileno succinato)

PBS-PTDGS – Poli (butileno/copolímeros aleatórios de succinato de tiodietileno)

PC – Policarbonato

PCL – Poli(ϵ -caprolactona)

PCR – Partes por cem de resina

PE – Polietileno

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PET – Poli (tereftalato de etileno)

PHB – Poli(hidroxibutirato)

PHB-V – Poli(hidroxibutirato-co-valerato)

PLA ou PLLA – Poli (ácido láctico)

POOH – Formação de hidroperóxidos

POOP – Formação de peróxidos

PO - Radicais alcóxi

PP – Polipropileno

PVA – Poli(álcool vinílico)

PVC – Poli(cloreto de vinila)

PS – Poliestireno

REACH – Registro, avaliação, autorização e restrição de produtos químicos

ROP – Polimerização por abertura de anel lactônico

RSP – Resíduos de sólidos plásticos

SAN – Estireno-co-acrilonitrila

SBS – Copolímero em bloco de estireno butadieno

SEBS – Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maléico

T_c- Temperatura de cristalização

TG – Termogravimetria

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m-Temperatura de fusão

TPS – Amido termoplástico

UVA-UVB-UVC – Radiação e suas respectivas faixas

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_m – Entalpia de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Poliestireno – PS.....	23
2.3 Poli (ε-Caprolactona) - PCL	24
2.4 Blendas	26
2.5 Degradação de Polímeros.....	31
2.5.1 Mecanismo de degradação do Poliestireno – PS.....	33
2.5.2 Mecanismo de Degradação da Poli (ε-caprolactona) - PCL.....	36
2.6. Fotodegradação	38
2.7 Biodegradação	44
2.7.1 Fatores que afetam a biodegradabilidade dos polímeros.....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Materiais.....	55
3.2 Metodologia.....	55
3.2.1 Preparação das Amostras	55
3.2.2 Caracterização das Amostras	56
3.2.2.1 Reometria de Torque.....	56
3.2.2.2 Ensaio Reológico em Regime Oscilatório	56
3.2.2.3 Ensaio Mecânico de Tração	57
3.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	57
3.2.2.5 Perda de Massa	57
3.2.2.6 Microscopia Ótica (MO).....	57
3.2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
3.2.2.8 Envelhecimento por Irradiação UV	58
3.2.2.9 Ensaio de Biodegradação em solo simulado.....	58
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1. Reometria de torque.....	60
1ª ETAPA – Resultados obtidos após a fotodegradação	62
4.2. Ensaio Reológico em Regime Oscilatório	62
4.3 Ensaio de Tração	67
4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	72
4.5 Análise Visual.....	77
4.6 Microscopia Ótica – MO	78
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	81
2ª ETAPA – Resultados obtidos após o ensaio de biodegradação	86
4.8 Reometria Oscilatória	86
4.9 Ensaio Mecânico de Tração	89
4.10 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR.....	82
4.11. Perda de Massa	84
4.12 Análise Visual.....	85
4.13 Microscopia Ótica - MO	86
4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV.....	89
5. CONCLUSÕES	93
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
APÊNDICE A – GRÁFICOS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO EXTRAÍDOS DA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS PARA OS POLÍMEROS E BLENDS	105

ANEXOS	112
ANEXO A – Ficha técnica do PS (U249).....	112
ANEXO B - Ficha técnica da PCL (CAPA® 6500)	113
ANEXO C- Ficha técnica do copolímero (SEBS)	115

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros, mais conhecidos como plásticos, são muito utilizados para diversos fins, especialmente no setor industrial de embalagens e na substituição de materiais como vidros e madeiras nos mais diversos setores. Apesar de sua grande utilização, a maioria desses materiais apresenta uma longa duração no ambiente após o descarte, e isto, ao longo dos anos, vem causando sérios problemas ao meio ambiente devido ao do mau gerenciamento desses resíduos em todo o mundo (PONJAVIC *et al.*, 2017; CORREA *et al.*, 2017; LAN E YI-MING, 2017; PRADHAN *et al.*, 2017).

Em busca de soluções potencialmente viáveis para este problema, as pesquisas com polímeros tem voltado sua atenção para os polímeros biodegradáveis, obtidos a partir de petróleo e de fontes renováveis, uma vez que estes podem ser degradados biologicamente e, portanto, ser considerados materiais menos nocivos ao meio ambiente (LAYCOCKA *et al.*, 2017; WACHIRAHUTTAPONG *et al.*, 2016; BADIA, 2017).

Os polímeros biodegradáveis já estão sendo utilizados em diversos setores em todo o mundo (European Bioplastics, 2012) porém, estes polímeros apresentam, em sua maioria, propriedades inferiores aos polímeros convencionais e um alto custo, o que inviabiliza seu uso por parte de algumas indústrias. Por isso, o estudo de blendas utilizando os polímeros convencionais com os biodegradáveis se torna interessante do ponto de vista ambiental e comercial, com intuito de obter blendas com novas propriedades e com custo reduzido (CHANDRA E RUSTGI, 1998; DUPRET, 2000; CHRISTENSEN *et al.*, 2008; GRIGULL *et al.*, 2015).

A mistura de um polímero convencional com um biodegradável pode resultar em uma blanda polimérica com boas propriedades mecânicas, resistência ao calor, à luz e à umidade, e que, ao ser descartada, possa ser facilmente degradada por microrganismos cujo habitat natural seja o próprio solo. Neste caso, a taxa de degradação poderá ser inicialmente controlada pela degradação do componente mais facilmente biodegradável, com a degradação agindo inicialmente na integridade estrutural do polímero e aumentando com isso a área superficial do polímero menos suscetível a degradação (JAYASEKARA *et al.*, 2005; VINHAS *et al.*, 2007).

A blenda utilizada neste trabalho foi desenvolvida anteriormente por uma pesquisadora do mesmo grupo de pesquisa, Morais (2014). No trabalho, Morais (2014) estudou as melhores composições, condições de processamento e diferentes compatibilizantes para a blenda e concluiu que a melhor blenda obtida foi com composição de (75/25%) PS/PCL e (70/25/5%) PS/PCL/SEBS e estas foram analisadas nessa pesquisa com relação à sua degradabilidade. Composições com maiores teores de PCL não tiveram reprodutibilidade no processamento convencional.

Diante do exposto, visa-se estudar neste trabalho a degradação de uma blenda composta por um polímero convencional, poliestireno (PS), que é um dos termoplásticos mais consumidos devido ao seu baixo custo, transparência e vasto número de aplicações, porém, o PS apresenta baixa degradabilidade e elevada hidrofobia, o que torna difícil a eliminação dos produtos após o uso. O PS será combinado com o polímero biodegradável poli (ϵ -caprolactona) (PCL), o qual é um poliéster sintético linear, que tem sido investigado e utilizado largamente como biomaterial. Além disso, é miscível com diversos polímeros, possui uma alta hidrofobicidade e é compatível com polímeros que apresentam um caráter de cristalização elevado (CORAZZA FILHO, 1987; BALTÁ-CALLEJA *et al.*, 2004; BARDI E ROSA, 2007).

Quando se obtém uma blenda é importante ressaltar que as propriedades desta geralmente se mantem tendencialmente semelhante à da matriz e que, é de grande importância, o estudo degradativo desse novo sistema obtido, uma vez que, a degradação é um parâmetro decisivo na aplicação a curto e longo prazo. Assim, visando evidenciar esses comportamentos degradativos, esse trabalho se propõe a estudar a fotodegradação e a biodegradação de blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS preparadas por extrusão e injeção. Este processamento ainda é pouco adotado para a PCL, uma vez que na maioria dos trabalhos reporta-se um processamento por compressão (MATTA *et al.*, 2014; RAO *et al.*, 2011; CAMPOS *et al.*, 2010; VILAY *et al.*, 2010; BALSAMO *et al.*, 2006).

Para uma melhor compreensão, os resultados foram divididos em duas etapas, a primeira etapa referente aos resultados obtidos após a fotodegradação em câmara de envelhecimento acelerado e a segunda etapa com os obtidos após o ensaio de biodegradação em solo simulado de acordo com a norma ASTM G160-03.

Serão apresentados os resultados das propriedades mecânicas, reológicas e a morfologia dos polímeros puros (PS e PCL) e das blendas, binária PS/PCL (75/25%) e ternária PS/PCL/SEBS (70/25/5%).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliestireno – PS

O poliestireno (PS) é um polímero obtido a partir da polimerização do estireno, que é um monômero obtido a partir do petróleo, embora este possa ser encontrado também em plantas e frutos, possuindo um cheiro doce. O estireno foi descoberto em 1839 pelo farmacêutico alemão Eduard Simon que o destilou a partir de uma resina vegetal e o denominou de “estírol”. Só em 1920 o químico alemão Hermann Staudinger percebeu que a resina obtida por Simon era constituída por longas cadeias de estírol. Foi então que Staudinger criou o conceito de moléculas gigantes, criando o nome “macromoléculas” e postulando então que o PS era um aglomerado de cadeias de estireno, possuindo elevada massa molar (FERREIRA, 2004). O poliestireno foi fabricado pela primeira vez na Alemanha, em 1930, por cientistas da BASF.

A Figura 1 ilustra a estrutura molecular do PS, que pode ser obtido através de polimerização por massa, solução, suspensão ou emulsão. Este polímero se caracteriza por ser um termoplástico com configuração atática, sendo assim amorfo por suas cadeias não possuírem estrutura regular, incolor, inodoro e insípido. O PS possui excelentes propriedades elétricas, absorve um baixo teor de umidade, tendo também uma boa estabilidade dimensional (FERREIRA, 2004).

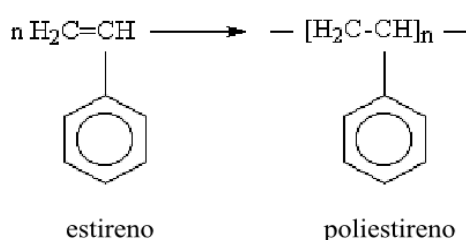


Figura 1 – Estrutura molecular do Poliestireno (PS) (Ferreira, 2004).

As principais vantagens do PS residem no fato de ser facilmente fabricado e processado (por extrusão, moldagem por injeção ou por termo moldagem) e apresentar baixo custo. Além disso, possui uma boa resistência química aos ácidos, bases e álcoois de baixa massa molecular e soluções salinas. Algumas das limitações deste polímero consistem na sua baixa resistência química a óleos,

cetonas e hidrocarbonetos aromáticos e ao fato de não resistir à água fervente (OJEDA *et al.*, 2009).

Apesar da sua rigidez, o PS quando sujeito a um longo tempo de armazenamento pode tornar-se quebradiço, possui um ponto de amolecimento de aproximadamente 100°C, o que o torna um dos polímeros mais facilmente moldáveis. É considerado não biodegradável, contudo tem uma resistência limitada às radiações ultravioleta (UV) e tem tendência a degradar-se, por despolimerização, em temperaturas superiores a 150 °C (OJEDA *et al.*, 2009).

Devido a todas as vantagens anteriormente enunciadas, o PS é hoje um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo. O seu baixo preço aliado às suas boas propriedades estruturais torna o PS um polímero ideal para artigos descartáveis e de curto período de uso.

2.3 Poli (ε-Caprolactona) - PCL

A policaprolactona (PCL) foi um dos primeiros polímeros sintetizados pelo grupo Carothers em 1930. Tornou-se comercialmente disponível a partir de pesquisas que visavam desenvolver polímeros sintéticos que poderiam ser degradados por microrganismos (ANNWOODRUFF E HUTMACHER, 2010).

A PCL é um poliéster linear (devido a sua funcionalidade = 2), biodegradável, sintetizada usando monômeros obtidos de fontes fósseis e embora não seja produzido a partir de fontes naturais renováveis, como o amido, é completamente biodegradável (Joshi e Madras, 2008). A Figura 2 ilustra a estrutura molecular da PCL.

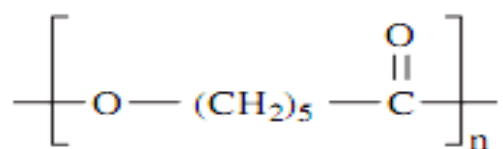


Figura 2 - Estrutura molecular da poli (ε -caprolactona) – PCL (Rudnick, 2008).

A PCL que pode ser produzida industrialmente numa ampla faixa de massas molares é parcialmente cristalina e sua cristalinidade tende a decrescer com o aumento da massa molar. O principal método industrial de síntese do poliéster poli(ε-caprolactona) é a polimerização por abertura do anel lactônico (ROP) Figura 3.

Dependendo do tipo de iniciador utilizado, a polimerização pode ocorrer através de três mecanismos diferentes de reação: catiônica, aniônica, ou inserção por coordenação. Entretanto, poliésteres de alto massa molar têm sido obtidos utilizando os mecanismos de polimerização aniônicos e inserção por coordenação (RUDNICK, 2008).

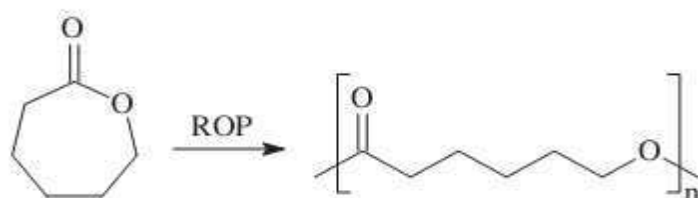


Figura 3 - Representação Esquemática de síntese da PCL (Rudnick, 2008).

Na maioria dos casos a polimerização da caprolactona (PCL) é realizada por condensação com uso de catalisadores e isso permite um maior controle da estereoquímica da cadeia polimérica e da distribuição de massa molar do produto, características que influem diretamente na degradação do mesmo. Usa-se um catalisador de metal de transição que participa da reação, sendo liberado depois da etapa de terminação. Na polimerização com catalisador, têm-se pelo menos dois tipos de impurezas ou contaminações que podem mais tarde acelerar a degradação: as insaturações terminais e os resíduos do tipo de catalisador utilizado (DE PAOLI, 2008).

A PCL apresenta cadeia polimérica bastante flexível e elevado alongamento na ruptura. No entanto, possui baixo módulo de elasticidade e baixo ponto de fusão (aproximadamente 60°C), que podem ser superados por meio de processos de reticulação ou de misturas com outros polímeros na formação de blendas, resultando assim em propriedades melhores para uma variedade de aplicações (SINHA RAY E BOUSMINA, 2005). Algumas pesquisas têm tentado melhorar as propriedades da PCL por incorporação de uma grande variedade de polímeros, por exemplo, com poli (cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC), estireno-co-acrilonitrila (SAN), amido termoplástico (TPS), poliestireno (PS), entre outros. Esta capacidade para a formação de diversas misturas, compatíveis e incompatíveis, torna a PCL um dos componentes preferidos em estudos teóricos e fundamentais de blendas (AVERÓUS, 2004; BALSAMO *et al.*, 2006).

2.4 Blendas

Segundo Paul (1978), o termo blenda é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros e/ou copolímeros, visando a obtenção de materiais com propriedades específicas para um determinado uso tecnológico. A combinação de diferentes polímeros na composição possibilita o desenvolvimento de vários sistemas poliméricos com propriedades diferenciadas às dos polímeros individuais presentes na formação da blenda. Diversas propriedades podem ser modificadas, tais como: tenacidade, rigidez, processabilidade, estabilidade dimensional e térmica, além do custo.

Quando se trata de mistura de polímeros, a massa pode se apresentar como um sistema homogêneo, unifásico, ou como um sistema heterogêneo, multifásico. A miscibilidade de dois componentes quaisquer é função da sua compatibilidade química, das suas quantidades relativas e da morfologia da fase dispersa (forma das partículas, seu tamanho e sua distribuição) e das condições de temperatura e pressão a que são submetidos ao longo de determinados tempos (MANO, 2000; CALLISTER JR., 2002).

Blendas miscíveis apresentam apenas uma fase, isto é, os polímeros misturam-se intimamente não havendo qualquer segregação entre os componentes e apresentam uma única temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária aos valores dos dois componentes puros. Para as blendas imiscíveis, os dois valores de (T_g) aparecem inalteradas nas curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (BARRA *et al.*, 2003).

De acordo com Mano (2000), o termo compatibilidade se refere à natureza química e o termo miscibilidade à dispersão estável. Logo, a compatibilização é o resultado de um processo ou técnica para melhorar o desempenho de uma blenda polimérica e é caracterizada pela presença de uma morfologia com tamanho de partículas uniformes, boa adesão entre as fases, forte resistência à coalescência, com estabilidade morfológica e propriedades tecnologicamente desejáveis.

A compatibilização de blendas pode ser realizada por dois caminhos, um deles é introduzir pequenas quantidades de um copolímero em bloco no qual cada bloco é miscível com cada homopolímero presente na mistura, este processo é chamado de compatibilização física. O outro processo que tem recebido uma maior

atenção é a compatibilização reativa (ou química), que usa polímeros reativos funcionalizados e forma copolímeros *in situ* na interface do polímero devido à reação entre os dois diferentes polímeros funcionalizados durante o processamento (WELLEN, 2007).

Existem diversas metodologias para a obtenção de blendas, dentre elas podemos citar: mistura em solução, mistura em emulsão, reação "*in situ*" e mistura no estado fundido (ROSA *et al.*, 2003). O método economicamente viável e usual de obtenção das blendas é o da mistura mecânica de polímeros no estado fundido. Estes polímeros devem ser misturados preferencialmente em uma extrusora de rosca dupla que provoca o cisalhamento e tempo de residência necessário ao material, garantindo uma mistura homogênea. Uma das vantagens que o método apresenta é a possibilidade de eliminação, durante o processo, dos líquidos ou gases, reduzindo-se assim as possibilidades de degradação. A desvantagem está no fato de poder haver formação de ligações cruzadas ou degradação térmica do polímero no processamento, porém com o uso de aditivos estabilizantes isso pode ser controlado. O material resultante poderá apresentar propriedades satisfatórias com custo de produção inferior ao do polímero convencional (PACHEKOSKI, citado por ROSA *et al.*, 2003).

A mistura de polímeros também possibilita o uso de polímeros biodegradáveis em benefício de determinada propriedade, ou seja, na medida em que as blendas podem ser formuladas a partir da mistura de polímeros biodegradáveis com maior velocidade ou taxa de degradação com outros de degradação mais lenta. Isto pode resultar em um produto com propriedades desejáveis e, ao mesmo tempo, degradáveis num tempo satisfatório, ou seja, menor que para o polímero com baixa velocidade de degradação. Alguns polímeros naturais, tais como celulose, lignina ou amido também têm sido empregados na preparação de blendas, visando a obtenção de materiais com propriedades similares aos plásticos convencionais e que apresenta boa velocidade de degradação (CHANDRA E RUSTGI, 1998).

Segundo Biresaw *et al.* (2004), as bioblendas podem ser classificadas em diversas categorias, dependendo das propriedades dos polímeros em que são misturados. As mais estudadas compreendem as misturas em que os componentes são apenas polímeros biodegradáveis, nestas, pelo menos um dos componentes é

um polímero biodegradável obtido por fontes agrícolas, enquanto que o outro é um poliéster biodegradável de fontes sintéticas. Outro tipo são as biblendas sintéticas, nas quais um dos componentes é um poliéster sintético biodegradável, enquanto o outro é um polímero sintético não biodegradável. A vantagem destas blendas é que o polímero fornece melhoras nas propriedades funcionais (por exemplo, nas propriedades mecânicas), enquanto que o poliéster proporciona a biodegradabilidade necessária para a aplicação requerida, permitindo seu uso em aplicações mais comuns, como por exemplo, em embalagens, produção de peças injetadas, copos, garrafas, utensílios, etc.

As blendas são vistas como uma solução para os problemas de custo dos processos, uma vez que tem sido possível misturar polímeros de alto custo de produção com outros de preços menores com a finalidade de conseguir um material resultante com algumas propriedades desejáveis e com um custo de produção mais aceitável. A mistura de polímeros convencionais com polímeros biodegradáveis leva a uma redução de custos de materiais e modificação de propriedades (AMASS *et al.*, 1998). Muitos autores vêm estudando essas blendas e neste trabalho será dado enfoque a alguns desses trabalhos.

Balsamo *et al.* (2006) investigaram a dinâmica molecular e a cinética de cristalização de blendas de Poliestireno-g-anidrido maléico (PSMA) com PCL, pela técnica de despolimerização termicamente estimulada (TSDC). Foram preparadas diferentes composições das misturas PSMA/PCL (0/100, 10/90, 30/70, 40/60, 70/30, 90/10, 100/0)% em peso, por extrusão e compressão de filmes. Variações na temperatura de cristalização, fusão e na cristalinidade da PCL foram observadas por DSC. Por TSDC, verificaram-se duas dinâmicas segmentares, com diferentes composições como consequência das ligações entre as cadeias. Para a cristalização isotérmica, uma depressão acentuada foi observada no ponto de equilíbrio da T_m da PCL, através do aumento no tempo de meia-cristalização com o conteúdo de PSMA na blenda. Misturas com maior conteúdo de PCL exibiram anéis esferulíticos, com uma periodicidade que aumentou com a temperatura de cristalização e com o teor de PSMA. A mistura 40/60 apresentou uma maior miscibilidade com a existência de interações moleculares.

Mohamed *et al.* (2007) analisaram o grau de interação em blendas de poli(ácido láctico) (PLA) e poliestireno (PS) utilizando análise termogravimétrica

(TG), calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) e espectroscopia por transformada de Fourier fotoacústica no infravermelho (FTIR-PAS). O PLA mostrou estabilidade térmica um pouco menor que o PS. Por TG os perfis apresentados foram altamente dependentes da relação entre a composição PLA/PS. As blendas mostraram diferentes temperaturas de transição vítrea dependendo da composição da mistura. Os estudos por MDSC sugeriram que houve alguma miscibilidade entre os polímeros, pois a blenda exibiu valores de T_m e T_c que variaram de composição para composição. Isto geralmente é considerado como uma indicação da existência de algum tipo de interação entre os polímeros, e, portanto, de certo grau de miscibilidade. Por outro lado, alguns resultados também exibiram indicativos de imiscibilidade, pois algumas das composições exibiram duas T_g 's e outras mostraram valores de ΔH_m e ΔH_c com uma relação linear com o PS. Por FTIR-PAS existiu uma evidência da ocorrência de interações n- π entre os polímeros. O mecanismo de degradação do PLA puro mostrou um processo em duas etapas, enquanto as misturas exibiram um mecanismo intermediário dos dois polímeros puros.

Chee *et al.* (2013) desenvolveram blendas de PLA/PCL por mistura no estado fundido. O metacrilato glicídila (GMA) foi adicionado como agente de compatibilização reativa, para melhorar a adesão interfacial entre as fases imiscíveis do PLA e PCL. A influência do GMA nas propriedades mecânicas e morfológicas das misturas foi estudada. Com a adição de GMA como agente de compatibilização as propriedades de alongamento e a resistência ao impacto foram superiores. A análise da superfície de fratura das amostras obtidas por MEV revelou uma aparência mais refinada o que indica uma melhor dispersão quando adicionado o GMA.

Shin e Han (2013) estudaram o efeito da radiação de feixe de elétrons na compatibilização da blenda PLA/PCL com o GMA. A blenda foi extrusada na proporção PLA/PCL (80/20)% em peso, com 3 pcr de GMA e, posteriormente irradiadas por doses de feixes de elétrons de 5, 10, 20, 50 e 100 kGy e, injetadas. A morfologia da superfície de fratura sob tração da blenda irradiada a 10 kGy apresentou maior deformação, sendo difícil discernir as fases PCL e PLA, quando comparada a mistura sem irradiação. As blendas irradiadas com intensidades até 10 kGy apresentaram características de materiais dúcteis, com um maior aumento no alongamento até a ruptura do que nas misturas irradiadas, o que foi atribuído a

reações químicas provocadas pela radiação nos polímeros. Os resultados morfológicos indicaram que o GMA se localizou na interface, contribuindo com isso para o desenvolvimento de uma morfologia mais fina da fase dispersa de PCL na blenda.

O desenvolvimento de blendas com melhores propriedades é muito importante, porém quando ocorre a mistura de materiais para obtenção de blendas se faz necessário entender como cada polímero e/ou copolímero presente na blenda irá se comportar ao longo do tempo quando exposto a diferentes meios, ou seja, faz-se necessário um estudo de como a degradação poderá afetar esse 'novo' material. Com este estudo, pode-se prever o comportamento do material a curto e longo prazo e assim, determinar suas possíveis aplicações.

Assim, como dito anteriormente, no seguinte trabalho tem-se o objetivo de estudar a degradação da blenda obtida por Morais (2016). A blenda PS/PCL e a blenda PS/PCL compatibilizada com o copolímero SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno/anidrido maleico) que tem sua estrutura química ilustrada na Figura 4.

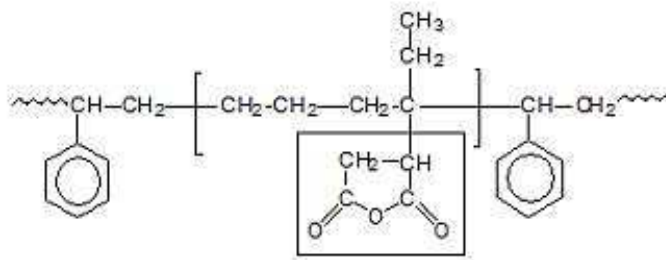


Figura 4 - Estrutura molecular do SEBS (Morais, 2016).

No trabalho de Morais (2016), a autora estudou composições e diferentes compatibilizantes e se chegou à conclusão que a blenda apresentou melhores condições e processabilidade em teores de PS/PCL (75/25) e foi compatibilizada com o SEBS (5%), e a blenda ternária apresentou interações do anidrido maléico com as hidroxilas terminais presentes na estrutura química da PCL, conforme a reação esquematizada na Figura 5 (Morais, 2016).

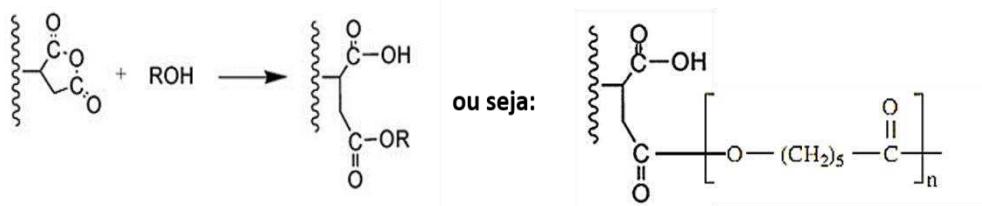


Figura 5 - Reação do SEBS com a PCL (Morais, 2016).

Para compreender como a blenda irá se comportar ao longo do tempo, faz-se necessário entender o que é degradação, o que ela pode ocasionar, bem como, que fatores podem desencadeá-la.

2.5 Degradação de Polímeros

A degradação de polímeros é um processo irreversível ocasionado por vários fatores que podem ser decorrentes do processamento, do uso e de efeitos ambientais sobre os mesmos e que provocam a perda de suas propriedades (CASARIN, 2004). Todos os materiais poliméricos são degradáveis, embora o mecanismo de degradação possa variar.

Durante a etapa de polimerização, processamento, armazenamento e vida útil do material, podem ocorrer oxidação de moléculas com o surgimento de ligações carbono - oxigênio, ou, ainda, insaturações (LIVANOVA E ZAIKOV, 1997; VALLE, 2004). Tais ligações são pontos vulneráveis na estrutura, que podem iniciar a degradação abiótica (SCOTT, 2002). A presença de resíduos catalíticos, frequentemente contendo metais de transição, também pode acelerar o processo de degradação por oxidação.

Existem inúmeros mecanismos de degradação de polímeros, alguns deles serão apresentados brevemente a seguir (RABELLO, 2000).

- Degradação térmica: é a ruptura das ligações químicas devido ao efeito da temperatura em ausência de oxigênio;
- Degradação termo-oxidativa: esta degradação é iniciada por processos térmicos e ocorre em presença de oxigênio ou outros oxidantes. Ocorre durante o uso do polímero ou processamento do mesmo.

- Degradação por microrganismos: quando um polímero é ingerido por um ser vivo as reações mecânicas decorrentes da mastigação provocam a quebra de cadeias poliméricas, acelerando o processo de degradação.
- Fotodegradação: quando as quebras de cadeias poliméricas e degradação dos polímeros são decorrentes, principalmente, da presença de radiação ultravioleta.
- Degradação química: é a reação entre polímero e um agente químico, implicando na cisão das cadeias poliméricas.
- Degradação abiótica: é a degradação na qual não se faz necessária a presença de seres vivos. Há dois tipos: degradação por hidrólise - comum em polímeros com grupos -COO- e degradação por oxidação - comum em polímeros com ligações duplas. Ambas restritas as regiões amorfas do polímero.

De forma geral, a maior parte dos polímeros se degradará por meio da desintegração de suas cadeias quando expostas à luz ultravioleta (UV), oxigênio ou calor elevado. Geralmente, as reações de degradação são indesejáveis, procura-se alta durabilidade, ou vida útil ao material. Porém, a degradação torna-se benéfica para materiais de rápido descarte, tais como, sacos de lixo, fraldas, embalagens e outros, onde a utilização de polímeros biodegradáveis seria uma solução ambiental (DUARTE, 2004; MARTINS, 2011).

A degradabilidade é profundamente afetada pelas condições do meio, pela presença de aditivos na composição e pelo tipo de polímero (MOTHÉ *et. al.*, 2009; MARTINS, 2011), podendo ser analisada a partir de diversos aspectos como:

- Em relação à severidade da degradação, esta poderá ser superficial ou estrutural;
- Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação, esta poderá ocorrer com e sem a cisão da cadeia principal dos polímeros;
- De acordo com a atuação dos agentes de degradação, esta poderá ter como causa o processamento do polímero, condições de uso do polímero/produto ou após o uso do material polimérico;
- Por fim, em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação polimérica. Esta poderá ocorrer pela ação de agentes físicos (radiação solar, temperaturas, atrito mecânico); agentes químicos (água, ácidos, bases, oxigênio,

solventes, ozônio e outros poluentes atmosféricos) e biológicos (microrganismos, tais como fungos e bactérias), conforme demonstrado na Figura 6.

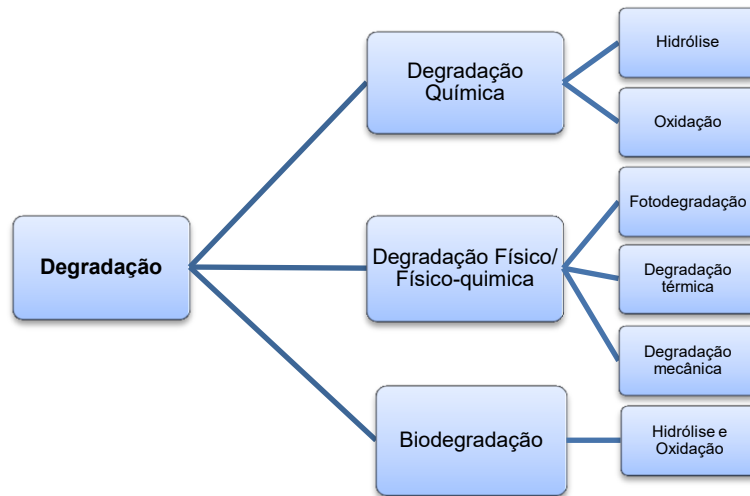


Figura 6 - Tipos de degradação dos polímeros quando da ação do ambiente (Barbosa, 2011).

Com relação aos materiais poliméricos termoplásticos, observa-se que PE (polietileno), PP (polipropileno) e, eventualmente, PET (politereftalato de etileno) (usado como fibras) apresentam elevadas frações cristalinas, que podem aumentar a resistência desses polímeros à degradação. PS e PVC (não plastificado), apesar de possuírem pouca cristalinidade, apresentam suas moléculas no estado vítreo (T_g 's elevadas), isto é, rígidas, com baixa mobilidade, dificultando o ataque enzimático. Os polímeros biodegradáveis também podem apresentar altos graus de cristalinidade e/ou moléculas das regiões amorfas no estado vítreo. PBAT (poli(butileno adipato co-tereftalato)) e a PCL apresentam rigidez (módulo) muito baixa (o) para certas aplicações, enquanto que PLA (Poliácido láctico) e PHB (polihidroxibutirato) são muito frágeis para outros tipos de aplicações. A tendência atual é a preparação de misturas (blendas) de polímeros rígidos com polímeros tenazes, obtendo-se propriedades intermediárias entre os dois componentes, satisfatórias para as aplicações desejadas (SHIMÃO, 2001).

2.5.1 Mecanismo de degradação do Poliestireno – PS

Durante o processamento, os polímeros, em geral, costumam ser submetidos a elevadas temperaturas e a tensões mecânicas, que podem provocar ruptura de cadeias, com geração de radicais livres, na presença de oxigênio. No

poliestireno, o sítio mais vulnerável à oxidação é o carbono terciário da cadeia principal, o qual pode perder o hidrogênio, gerando um radical livre. Além disso, o grupo fenil absorve UV, podendo gerar radicais livres (OJEDA, 2008).

O PS praticamente não apresenta cristalinidade, o que deveria aumentar a sua vulnerabilidade a biodegradação, porém, este apresenta em sua estrutura os anéis aromáticos a pequena distância da cadeia principal e estes aumentam a resistência deste à biodegradação (Kaplan, 1979). Além desses aspectos, o PS apresenta moléculas muito rígidas, apesar de não estarem protegidas na forma de cristais, dificultando a ação enzimática (OJEDA, 2008).

A degradação deste polímero geralmente ocorre com a absorção da luz de comprimento de onda menor que 300 nm resultando na formação de estado excitado nos grupos fenil. Este estado eletronicamente excitado pode ser detectado por métodos de luminescência (fluorescência e fosforescência) e por absorção de luz. PS sofre degradação foto oxidativa em massa via mecanismo de radicais livres (Figura 7). Os processos oxidativos ocorrem em dois passos: Primeiro, ocorre a formação de hidroperóxido, e depois, a decomposição destes. Tais reações oxidativas são iniciadas quando o hidrogênio é removido. O radical livre reage com o oxigênio para formar radicais peróxidos, que podem abstrair um próton a partir de algumas outras posições lábeis, formando assim hidroperóxidos e um novo radical livre. O grupo hidroperóxido recém-formado é sujeito à decomposição resultando em clivagem de cadeias e formação de cetonas e olefinas (BORRELY, 2002).

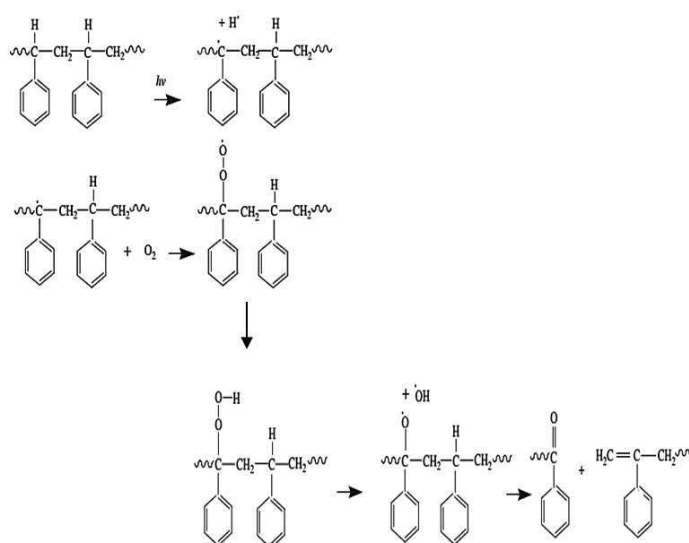


Figura 7 - Adaptação do mecanismo de Fotodegradação do Poliestireno (Borrely, 2002).

Esse tipo de degradação por luz é a mais comum para o poliestireno. Alguns estudos já existem para observar os mecanismos que ocorrem durante essa degradação. Nestes estudos, foi determinada a faixa de sensibilidade à radiação ultravioleta do SBS (copolímero em bloco de estireno e butadieno) e comparou-se com a do PS. A conclusão do trabalho foi que o polibutadieno degrada muito mais rapidamente que o poliestireno. O polibutadieno é mais susceptível à radiação UV com $\lambda > 300$ nm que o poliestireno, inclusive a degradação iniciada pelo polibutadieno ataca o poliestireno que normalmente não se degradaria (BORRELY, 2002).

Uma estratégia que vem sendo desenvolvida para acelerar a degradação do PS, consiste na degradação oxidativa, de forma a quebrar suas moléculas em pequenos fragmentos contendo grupos polares oxigenados, que são degradados mais rapidamente do que a cadeia principal (SHANG *et al.*, 2003). A degradação deste polímero sob a ação de energia eletromagnética, térmica e mecânica ocorre de acordo com um mecanismo de reação em cadeia, com a formação intermediária de radicais livres e com múltiplas possibilidades de reações, sendo um processo menos seletivo que outros tipos de degradação química (GUGUMUS, 2003). Os aditivos anti-oxidantes adicionados dificultam as reações de degradação oxidativa e precisam ser previamente consumidos, para que as mesmas possam ocorrer. No caso do PS, como já mencionado, o ponto fraco da cadeia está no átomo de carbono terciário ligado ao grupo fenílico, vulnerável ao ataque de radicais livres, onde pode ser iniciada uma série de reações químicas que levam à ruptura de cadeia (SEVERINI *et al.*, 1987).

A presença de grupos cetona na cadeia acelera a degradação (Botelho *et al.*, 2004), assim como também o fazem substâncias capazes de formar radicais livres, tais como os peróxidos (MEEKUM E KENHARAJ, 2002). Da mesma forma, quantidades mínimas de metais com número de oxidação variável, tais como: Co, Mn, Fe, Cu e Ni, aumentam consideravelmente a taxa de degradação oxidativa (GORGHU *et al.*, 2004). Apesar das cadeias de hidrocarboneto do PS serem biodegradadas apenas por oxigenases (enzimas capazes de oxidar um substrato, transferindo-lhe um ou dois átomos da molécula de oxigênio), os fragmentos oxidados formados, a princípio, podem ser biodegradados por um número muito maior de enzimas capazes de metabolizar grupos aldeído, cetona, éter, éster, peróxido, álcool, ácido carboxílico, etc (ATLAS E BARTHA, 1998).

2.5.2 Mecanismo de Degradação da Poli (ϵ -caprolactona) - PCL

A poli(ϵ -caprolactona) apresenta caráter hidrofóbico, devido à presença de cinco grupos metileno apolares e um grupo éster relativamente polar em cada unidade repetitiva, dificultando a interação da água com suas moléculas. Uma vez que a hidrólise enzimática (principal processo de degradação sofrido pelos ésteres) depende da hidrofiliabilidade da cadeia polimérica, e o ataque por microrganismos ocorre na superfície do polímero, caso a PCL apresentasse uma alta hidrofiliabilidade, o início da degradação por hidrólise poderia ser facilitada (DE PAOLI, 2008; SOUZA, 2009).

A termodegradação dos polímeros biodegradáveis é importante para a compreensão da estabilidade térmica no processamento do polímero (SIVALINGAM E MADRAS, 2003). Persenaire *et al.* (2001) citado por Duarte (2004), propuseram que a degradação da PCL ocorre por um mecanismo de dois passos sequenciais: clivagem arbitrária da cadeia via cis-eliminação, e em seguida, por quebra da cadeia polimérica próximo ao monômero terminal. Os autores Aoyagi *et al.* (2002) citados por Sivalingam e Madras (2003), propôs que a despolimerização ocorre em uma única etapa, isto é, quebra da cadeia polimérica próximo à hidroxila final. Esses dados sugerem que o mecanismo de termodegradação não é completamente compreendido.

A termodegradação da PCL (Figura 8) foi investigada por Sivalingam e Madras (2003), sugerindo que a PCL sofre simultaneamente cisão arbitrária e cisão específica no final da cadeia (A) e, degradação por quebra do monômero da hidroxila final da cadeia polimérica (B).

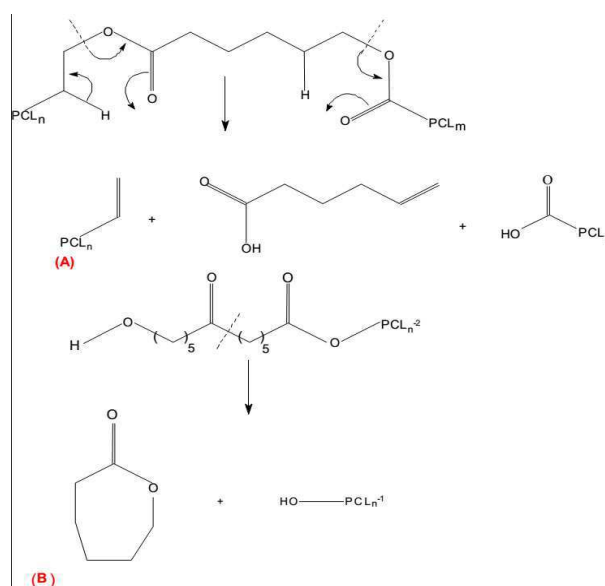


Figura 8 - Mecanismo de degradação da PCL (Sivalingam e Madras, 2003).

Mecanismos Norrish tipo I e II são processos típicos de fotodegradação em poliésteres que podem ocorrer na presença de grupos carbonila em cadeias laterais ou substituintes. Ao observar os mecanismos de reação Norrish tipo I, nota-se a formação de radicais livres, que na presença de oxigênio tendem a uma reação oxidativa em cadeia; e em atmosfera inerte, poderão provocar a formação de reticulações ou iniciar um processo de cisão de cadeias. No caso da reação Norrish tipo II, ocorre à formação de uma ligação dupla, $C=C$, na extremidade da cadeia, favorecendo reações oxidativas ou cisão β . Em ambos os casos, a presença de grupos carbonila torna a macromolécula fotoquimicamente instável, mesmo em baixas concentrações podem iniciar processos autocatalíticos reativos (VACCIOLI, 2015).

A Figura 9 apresenta esquematicamente um mecanismo Norrish II para o processo de foto-oxidação da PCL, no qual ocorrem mudanças estruturais como cisão de cadeia, formação de ligações duplas e a formação de peróxidos e hidroperóxidos nos terminais da cadeia (TSUJI *et al.*, 2006).

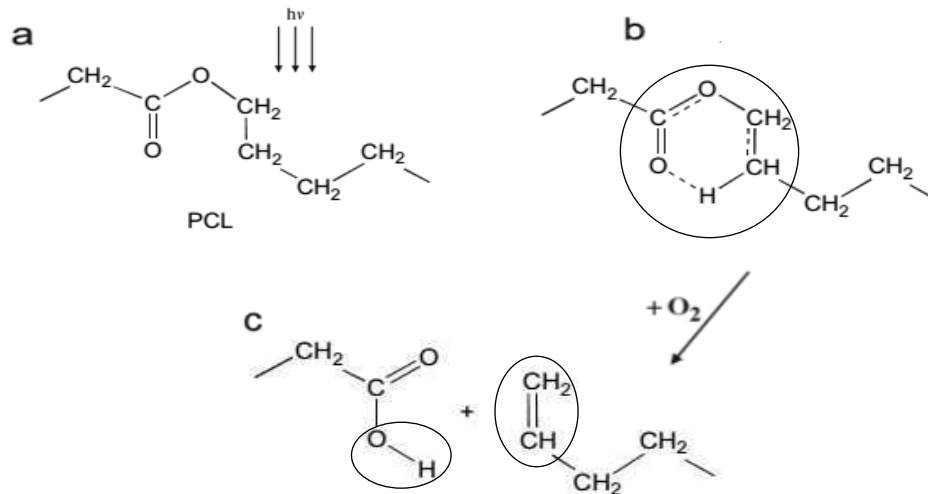


Figura 9 - Mecanismo Norrish II para foto-oxidação da PCL: (a) cadeia PCL sob irradiação UV, (b) estado de excitação fotofísica, (c) oxidação e reações de cisão de cadeia (Tsuji et al., 2006).

A Poli (ϵ -caprolactona) é degradável em vários ambientes bióticos, incluindo rios e águas de lago, águas de mar, em esgoto, em solo compostado em sedimentos de riacho. Os tempos de degradação podem variar de acordo com o peso molecular, grau de cristalinidade e a morfologia. De acordo com a literatura, a morfologia do polímero desempenha um papel importantíssimo nos fenômenos de degradação (DUARTE, 2004).

Como pôde ser observada, a degradação em materiais poliméricos é um estudo amplo e que tem diversos fatores que serão decisivos nos resultados. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo o estudo de dois tipos de degradação, uma por radiação (fotodegradação) e uma por ataque de microrganismos (biodegradação). Com isto, pretendeu-se ter uma “representação” do material em uso (onde fica exposto em praticamente todos os ambientes a algum tipo de radiação) e ao ser descartado (onde será, provavelmente, descartado em aterros sanitários), sendo assim, um “retrato” de como esses materiais irão se comportar com o passar do tempo em uso e ao ser descartado.

2.6. Fotodegradação

A fotodegradação é um processo que envolve a degradação do material através dos raios ultravioletas em uma atmosfera que contém oxigênio. O sol emite um espectro de radiação luminosa que vai do infravermelho, gerando calor,

passando pelo espectro de luz visível, até o ultravioleta, causando reações químicas, geralmente iniciadas por radicais livres, gerando a degradação de materiais. Todos os polímeros orgânicos não estabilizados são degradados sob exposição à luz solar na presença de oxigênio. Entretanto, as taxas de degradação fotooxidativa dependem fortemente da natureza química do polímero, uma vez que os materiais poliméricos têm absorção seletiva e reações ocorrem exclusivamente em certos níveis de energia (BORRELY, 2002; FECHINE *et al.*, 2006; MONTAGNA E SANTANA, 2012; RABELLO, 2000).

A radiação ultravioleta (UV) (comprimento de onda entre 10 e 400 nm, correspondente a cerca de 5% da radiação solar) é dividida em três regiões; UVA (320 e 400 nm), UVB (280 e 320nm) e UVC (200 e 280nm). A camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera absorvem a maioria da radiação UVB e UVC. Sendo assim, a maior parte da radiação solar que atinge a superfície da Terra é formada por UVA e 1 a 10% é composto de UVB e UVC. Quando há a absorção desta radiação por grupos específicos do polímero, aumenta a excitação eletrônica, que pode resultar em cisão molecular, formando radicais livres (RABELLO, 2000; VERBEEK, 2011).

É preciso salientar que “somente a luz que é absorvida pelo sistema pode resultar em um efeito fotoquímico”. Assim, a energia que for fornecida, mas que não for absorvida não causará efeito fotoquímico. O grupo responsável pela absorção de radiação é chamado cromóforo e este pode ser intrínseco ou extrínseco. Os intrínsecos estão dentro da cadeia do polímero, e os extrínsecos são os causadores dos processos de iniciação fotoquímica que ocorrerão nos polímeros, podendo ser defeitos ou contaminações que absorvem luz na região do espectro solar (Rios, 2012).

Os grupos químicos (cromóforos) mais comuns, que estão presentes nos polímeros ou nas contaminações, que absorvem luz na região do espectro solar são: duplas ligações (C=C), anéis aromáticos (C₆H₄) e a ligação em grupos carbonila (C=O). A degradação fotoquímica é um processo localizado na superfície, exceto para filmes finos. A profundidade de penetração de luz dependerá do seu comprimento de onda, mas sempre será limitada a uma camada de alguns µm de espessura (RIOS, 2012).

A Figura 10 ilustra o mecanismo geral da fotodegradação que ocorre para a maioria dos polímeros na presença de oxigênio (VACCIOLI, 2015).

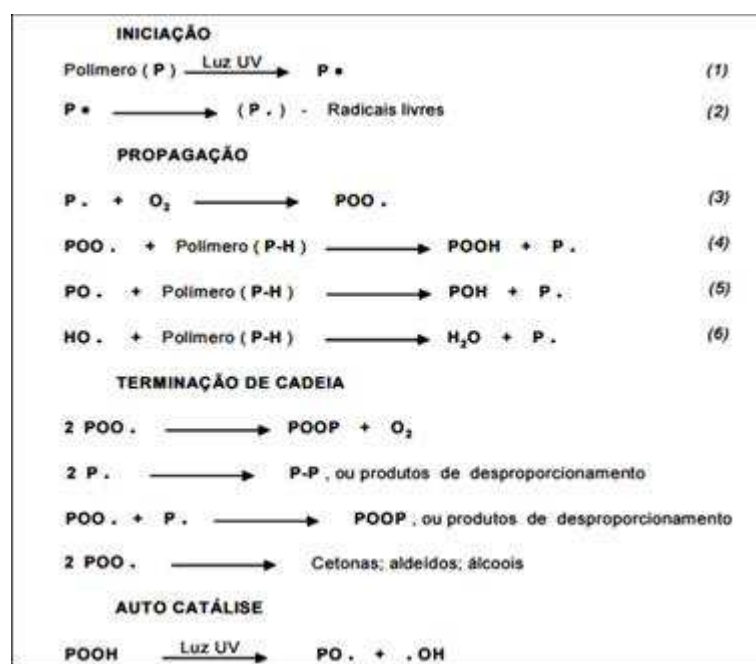


Figura 10 - Representação do mecanismo geral de foto-oxidação em polímeros (Vaccili, 2015).

Inicialmente, ocorre a absorção de luz UV pelo polímero (P), produzindo um estado excitado altamente energético (P^* -reação 1), podendo resultar na cisão homolítica de ligações, gerando os radicais livres ($P\cdot$ -reação 2). Durante a propagação, os radicais livres formados reagem com o O_2 (auto oxidação – reação 3), iniciando o processo de degradação do polímero, com a formação de hidroperóxidos (POOH) e peróxidos (POOP). Entretanto, devido à instabilidade destes produtos formados, os mesmos podem se dissociar produzindo radicais alcóxi ($PO\cdot$) e hidroxí ($OH\cdot$), e desse modo, favorecendo reações autocatalíticas. Este tipo de radical é altamente reativo para a abstração de hidrogênio com formação de radicais poliméricos ($P\cdot$ -reação 4, 5 e 6), mantendo a continuidade da degradação do polímero. A terminação do processo de foto-oxidação pode ocorrer pela combinação dos radicais livres gerados na iniciação e durante a propagação, formando um produto estável. Essas reações são responsáveis pela auto estabilização dos radicais livres, minimizando o processo de degradação do polímero (VACCIOLI, 2015).

Durante o processo degradativo ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de cisão de cadeia e, em alguns casos, ocorrem também reticulações. A investigação da degradação fotooxidativa de polímeros é um dos principais elementos que subsidiam o desenvolvimento do produto e sua expectativa de vida útil. Ao se expor o material às intempéries e avaliar os efeitos nas suas propriedades busca-se obter uma fotografia do que aconteceria durante a aplicação desse produto. Nesse tipo de investigação utilizam-se a exposição no ambiente natural e a exposição simulada, realizada em laboratório. Nas exposições em laboratório, as variáveis mais importantes são tipo de fonte geradora de radiação ultravioleta, intensidade de radiação, temperatura, umidade e ciclos térmicos (FECHINE, 2006).

O efeito da fotodegradação já vem sendo estudado por diversos pesquisadores e alguns deles estão citados abaixo. Seja o efeito da fotodegradação em polímeros, blendas ou nanocompósitos poliméricos a fim de compreender os mecanismos de degradação dos mesmos e o tempo de vida útil que pode ser estimado para cada um deles e seus produtos.

Narkis *et al.* (1985) estudaram o comportamento da PCL após irradiada com diferentes doses de raios- γ . Os autores relataram que por GPC puderam observar que o polímero apresenta curva de distribuição de peso molecular inicial relativamente estreita e que esta se alarga gradualmente com o aumento da dose na região de pré-gelificação. Por DSC notaram uma diferença significativa entre o primeiro e o segundo aquecimento e observaram que as reações de cisão e reticulação estão associadas com o processo de irradiação e que ocorrem preferencialmente nas regiões amorfas. Observaram ainda grandes mudanças no comportamento mecânico da PCL com pequenas doses de irradiação (2-5 Mrad). O alongamento até a ruptura sofreu uma drástica queda caracterizando o material antes dúctil, agora frágil.

Tsuji *et al.* (2006) estudaram a fotodegradação no PLLA e na PCL em tempos de até 200 horas de exposição. Eles observaram que o mecanismo de degradação se dá por erosão da parte volumosa, o que indica que a radiação UV penetra nas amostras sem redução significativa na sua intensidade, independentemente da estrutura química e da cristalinidade desses poliésteres

biodegradáveis. A fotodegradação na PCL foi maior do que no PLLA. A maior parte das propriedades de tensão para o PLLA e para os filmes de PCL mantiveram-se inalteradas durante a irradiação UV, apenas o alongamento até a ruptura do filme da PCL diminuiu significativamente, ou seja, dentre as propriedades em tração o alongamento foi o que apresentou maior sensibilidade.

Waldman e De Paolli (2008) estudaram a influência mútua entre os componentes da mistura de polímeros PP/PS durante a fotodegradação UV. Os resultados mostraram que o poliestireno apresentou formação de carbonila mais rápida do que o polipropileno, enquanto as misturas exibiram cinéticas mais rápidas do que os componentes isolados. A cinética de formação da carbonila nas misturas sendo uma função do teor de polipropileno. Este resultado foi inesperado, quando se considera o comportamento de cada componente em separado. A cinética e o mecanismo da degradação por UV só pôde ser explicada considerando a interação entre os componentes da mistura. PS absorve a luz UV e a energia é transferida para o PP, que produz radicais livres em carbonos terciários mais reativos. Quando o compatibilizante (SBS) foi utilizado, o efeito da interação entre os domínios aumentou, tendo-se assim, o efeito da transferência de energia entre as fases.

Christensen *et al.* (2008) estudaram a fotodegradação em blendas 1:1 PCL/PVC através da emissão de CO₂ durante a exposição aos raios UV. Esse estudo foi realizado através da técnica FTIR *in situ* a qual foi desenvolvida para estudo de tintas e no trabalho foi utilizada para análise dessa blenda. Eles verificaram que a blenda apresentou emissão mais baixa que os homopolímeros o que indicou que a interação dos componentes promoveu uma melhor resistência a fotodegradação, quando analisada pelo método citado.

Sheela *et al.* (2014) analisaram filmes 60/40 (% em peso) preparados pelo método de solução de Poli(álcool vinílico - PVA)/alginato de sódio (NaAlg) submetidos a irradiação UV durante diferentes intervalos de tempo. Os resultados de FTIR mostraram interação química entre PVA e NaAlg. O pico de absorção de UV-VIS a 278 nm se deslocou ligeiramente para maior comprimento de onda e a absorção aumentou com o tempo de irradiação, indicando assim o aumento da rede de reticulação. Os resultados de DRX mostraram um aumento na natureza amorfa da blenda com o aumento do tempo de irradiação. Os resultados de DSC/TG mostraram uma única T_g o que confirma a miscibilidade das blendas e que a mesma

é termicamente estável até 250 °C. O módulo de Young, resistência à tração e rigidez dos filmes aumentaram com o tempo de irradiação.

Grigull *et al.* (2015) estudaram a degradação em solo preparado, conforme a norma ASTM G160, em câmara de envelhecimento acelerado e a ação do intemperismo natural na blenda de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)/poli(L-ácido lático) (PHB-V/PLLA-50/50%) e do polietileno de baixa densidade. Os sistemas foram obtidos por evaporação lenta de solvente. Os resultados de TG mostraram que a fração de PHBV da blenda é a primeira a se degradar no solo e que a fração PLLA tende a se reorganizar promovendo um aumento do grau de cristalinidade com um tempo de biodegradação. A degradação em solo foi efetiva na decomposição do polímero, enquanto os ambientes intemperismo natural e envelhecimento acelerado apenas fragilizaram as ligações sem promover perda de massa. O polietileno de baixa densidade (LDPE) não apresentou nenhum sinal de degradação nos ambientes, no período estudado. Com os resultados, os autores concluíram que a blenda estudada pode substituir o polímero LDPE como matéria prima para sacolas de mudas para agricultura.

Al-Salem *et al.* (2015) estudaram blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELDB) com resíduos sólidos de plástico (RSP) a fim de proporcionar uma utilização para os resíduos plásticos descartados diariamente em aterros. As formulações estudadas foram 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 10/90 (PE%/RSP%). O efeito da fotodegradação nas amostras foi investigado usando testes de envelhecimento acelerado em uma câmara UV segundo a ASTM 4329. O módulo de Young mostrou um aumento em todas as composições que foram proporcionais a duração da exposição, isto foi atribuído a possíveis mudanças na cristalinidade das amostras. A perda de integridade mecânica (isto é, tensão e deformação na ruptura) das amostras estudadas foi relacionada com os mecanismos de fotodegradação, ou seja, a reticulação e foto oxidação.

Kowalonek *et al.* (2016) obtiveram blendas de PLA com monômero de acrilato multifuncional (dipentaeritritol pentacrilato) em proporções de 1:1 e 9:1, em peso. Para estudo da fotodegradação foi utilizada a fonte de radiação UVC, com intuito de examinar a foto estabilidade sob a influência de radiação de alta energia, que pode ser usado como fator de esterilização. Os métodos de análise utilizados foram: medições de ângulo de contato, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e

microscopia de força atômica (AFM). A partir da análise foi possível determinar a influência da composição da amostra na superfície, nas propriedades e na resistência fotoquímica. Verificou-se que o PLA foi o mais susceptível a irradiação entre as amostras estudadas. Nos filmes PLA/poliacrilato a luz induziu um ligeiro aumento na rugosidade da superfície e apenas alterações pouco significativas na superfície polarizada e na composição química.

Negrin *et al.* (2018) estudaram o poli (butileno succinato) (PBS) e quatro novos poli (butileno / copolímeros aleatórios de succinato de tiodietileno) (PBS-PTDGS), em folhas, bem como em filmes. Os autores investigaram os efeitos da radiação gama, no ar e na água, nas amostras e seu efeito na biodegradabilidade. Os dados de massa molar, obtidos a partir de cromatografia por exclusão de tamanho indicam que a sensibilidade à radiação aumenta com a quantidade de unidades contendo o enxofre (TDGS). De acordo com as análises térmicas, a radiação gama afeta as propriedades térmicas, ocorre aumento na cristalinidade para o PBS, observa-se também mudanças nas cristalizações de acordo com o aumento na absorção de radiação. As medidas de ângulo de contato da água revelaram alterações de molhabilidade pós-irradiação que poderiam afetar positivamente a biodegradabilidade do polímero. Os dados experimentais confirmaram que a irradiação gama poderia representar uma viabilidade no tratamento para acelerar a biodegradação na compostagem de PBS e de copolímeros à base de PBS.

2.7 Biodegradação

A biodegradação é considerada um tipo de degradação envolvendo a atividade biológica, provocada pela ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas, sendo o principal mecanismo de perda de massa para a maioria dos produtos químicos liberados no meio ambiente. Este processo refere-se à degradação de polímeros e assimilação destes por microrganismos vivos para produzir produtos de degradação (GAUTAM *et al.*, 2007).

Esses microrganismos necessitam de alimento para obter energia e sintetizar novas células, alguns dos elementos indispensáveis a eles são: hidrogênio, oxigênio, carbono, sódio, magnésio, manganês, cálcio, nitrogênio,

fósforo, enxofre, potássio, cobalto, ferro, entre outros (HUANG *et al.*, 1990; YASIN *et al.*, 1994; MOTA *et al.*, 2002). Dois tipos de microrganismos, bactérias e fungos, têm particular interesse na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos. Devido a suas dimensões reduzidas, as pesquisas evidenciam o efeito das populações destes.

De acordo com a fonte de carbono utilizada em seu metabolismo, produção de energia e síntese de matéria orgânica, os microrganismos podem ser classificados em (VIDELA, 1988):

- Autótrofos: utilizam o dióxido de carbono como fonte de carbono
- Heterótrofos: utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono

De acordo com a necessidade de oxigênio, os microrganismos podem ser divididos em (VIDELA, 1988):

- Aeróbios: utilizam oxigênio dissolvido para seu metabolismo
- Anaeróbios: desenvolvem-se em ambientes com pouco/ausência de oxigênio

Algumas bactérias são importantes no processo de biodegradação, entre estas estão inclusas *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomycetes*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomycetes*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter* e *Alcaligenes*, algumas delas podem acumular acima de 90% em massa seca de polímero (JAYASEKARA *et al.*, 2005; LEJA E LEWANDOWICZ, 2010).

As bactérias são organismos unicelulares, relativamente simples e muito pequenos, cujo material genético não está envolto por uma membrana nuclear especial; por essa razão são denominadas procariotos. Os fungos são eucariotos, organismos cujas células possuem um núcleo definido, circundado por um envelope especial chamado membrana nuclear (TOTTORA *et al.*, 2002).

Os fungos representam grande importância na biodegradação dos materiais, apresentam um conjunto de características próprias que permitem sua diferenciação das plantas: não sintetizam clorofila, não têm celulose em sua parede celular, exceto alguns fungos aquáticos e não armazenam amido como substância de reserva. Produzem enzimas como lipases, invertases, lactases, proteinases, amilases, etc., que hidrolisam substratos para suprirem-se de materiais nutrientes. Suas ações

resultam de processos aeróbios. O pH mais favorável para seu desenvolvimento está entre 5 e 7, seu crescimento é mais lento que o das bactérias, e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação (CHANDRA E RUSTGI, 1998; ROSA E CARRARO, 1999).

Os microrganismos secretam enzimas quando em contato com polímeros biodegradáveis, e estas são capazes de promover a cisão do material em segmentos menores que os originais, com diminuição da massa molar numérica média. Podem-se produzir dois grupos de enzimas, as extracelulares e intracelulares. As enzimas extracelulares tendem a despolimerizar as cadeias de maior comprimento no polímero, de modo a absorvê-lo através da membrana celular e assimilar os produtos de degradação ainda mais no interior da célula através de enzimas intracelulares (GRIMA *et al.*, 2002; KYRIKOU E BRIASSOULIS, 2007).

O processo de biodegradação pode ser dividido em (1) degradação aeróbica, presença de oxigênio e (2) degradação anaeróbica, sem ou com pouca presença de oxigênio, conforme visto na Figura 11 (GU (2003) citada por LEJA E LEWANDOWICZ, 2010).

1. Biodegradação aeróbica: Polímero + O₂ → CO₂ + H₂O + biomassa + resíduos;
2. Biodegradação anaeróbica: Polímero → CO₂ + CH₄ + H₂O + biomassa + resíduos.

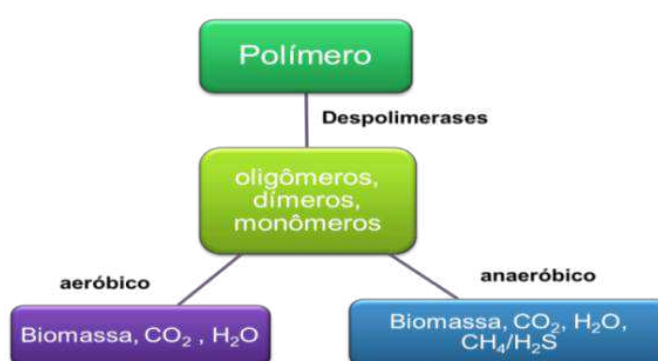


Figura 11 - Representação esquemática da degradação polimérica sob condições aeróbicas e anaeróbicas (Leja e Lewandowicz, 2010).

A maioria das enzimas são proteínas, tendo cadeias peptídicas com complexas estruturas tridimensionais. Frequentemente, enzimas estão relacionadas com seu modo de ação, por exemplo, hidrolases, são enzimas que catalisam a

hidrólise de ligações ésteres, éter e amidas; celulase, geralmente encontrada em bactérias e fungos, é a enzima responsável por hidrolisar a celulose. As enzimas podem se ajustar a ambientes específicos, nos quais suas atividades e estruturas tridimensionais são otimizadas. Para enzimas humanas ou enzimas isoladas de células humanas, o ambiente é uma solução aquosa, com pH 6 a 8, na faixa de temperatura de 35 a 40°C. Solventes orgânicos são prejudiciais para muitas enzimas, mas sua atividade pode permanecer mesmo em ambientes de água quente e salinos (CHANDRA E RUSTGI, 1998).

Diferentes enzimas têm diferentes atividades, algumas enzimas alteram o substrato por meio de mecanismos de radicais livres, a oxidação biológica e hidrólise biológica. A hidrólise não enzimática de polímeros é facilitada pela hidrofiliidade, enquanto a enzimática e microbial dependem do balanço hidrófobo/hidrofílico na estrutura polimérica. Quando acontece a conversão dos materiais biodegradáveis ou biomassa em gases (tais como dióxido de carbono, metano e compostos nitrogenados), água, sais minerais e biomassa residual este processo é chamado de mineralização. A mineralização é concluída quando todos os materiais biodegradáveis ou biomassa são consumidos e todo o carbono é convertido em dióxido de carbono (KYRIKOU E BRIASSOULIS, 2007).

A biodegradação, dentre todos os processos de degradação dos polímeros é a que gera certa discordância entre autores com relação ao seu conceito. Frequentemente, materiais são referidos como biodegradáveis, porém, na prática, essa denominação é usada indiscriminadamente por diversos autores. A American Society for Testing Materials (ASTM - 1999) reuniu na terminologia D883-99 definições pertinentes ao assunto biodegradação. Segundo a norma citada, plásticos biodegradáveis (biodegradable plastics) reportam-se a duas designações: plásticos degradáveis (degradable plastic), que têm como definição “plástico capaz de sofrer mudanças significativas na estrutura química em condições específicas de ambiente, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados para plásticos, e em um período de tempo especificado no método”. A outra designação descreve *biodegradable plastics* como plástico cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas.

Segundo KYRIKOU E BRIASSOULIS (2007), polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes naturais ou renováveis são degradados em sistemas biológicos, processos de oxidação e por hidrólise.

Segundo a International Organization for Standardization (ISO), plásticos biodegradáveis são os que sofrem uma mudança significativa nas suas estruturas químicas, sob condições ambientais determinadas, resultando na perda de algumas propriedades a serem medidas por normas apropriadas para plásticos e aplicadas em um período de tempo determinado para sua classificação. As mudanças nas estruturas químicas resultam da ação natural de microrganismos.

A American Society for Testing Materials (ASTM) D6400-99 se refere a um plástico biodegradável como um produto plástico que tem considerável desintegração se, após teste em escala laboratorial, em processo de compostagem controlada, apresentar não mais que 10% de massa remanescente em relação à massa inicial, anterior ao processo, com dimensões de partícula remanescente de 2mm. Essa mesma norma faz referência à norma ASTM D6002-96, que cita, como método aceito para simulação de compostagem, a ASTM D5338-98, conhecido como Teste de Sturm, em que a amostra submetida à biodegradação está na forma de partículas e não filme, podendo, no final do estágio de biodegradação, ter dimensões de 2 mm. Segundo a European Standardization Committee (CEN), é considerado biodegradável o material que se biodegradar 90% em 6 meses de exposição.

Segundo Gu (2003) a maior parte dos polímeros, cuja estrutura da cadeia principal é constituída de segmentos de carbonos, é inerte ao ataque de microrganismos. Isso se deve ao fato de que tais polímeros, para serem biologicamente metabolizados por um microrganismo, necessitam ser transformados em fragmentos de baixa massa molar, por intermédio de inúmeras reações químicas. Enzimas oxidativas secretadas por bactérias podem induzir a reação de degradação dos polímeros, pois são seguidas de uma colonização superficial, promovendo a erosão superficial por decorrência da formação de um biofilme. Gu (2003) definiu biofilme como complexo ecossistema microbiológico, embebido em uma matriz polimérica, aderido a uma superfície de materiais e constituído essencialmente de partículas de proteínas, de lipídios, de fosfolipídios, de sais

minerais, de vitaminas, de microrganismos, entre outros. Os requisitos para a formação de biofilme são: superfície, umidade, nutriente e microrganismos.

De acordo com Gu (2003) e Nortermans et al., (1991), a formação de biofilme se processa por vários caminhos:

- 1) fixação da bactéria (cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente);
- 2) consolidação da bactéria na superfície (aumentando a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbial),
- 3) ataque da enzima ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade e perda de estabilidade mecânica
- 4) por acúmulo de água penetrando na matriz polimérica causando intumescimento
- 5) alteração da coloração dos polímeros podendo também ser causada pela excreção microbiana.

2.7.1 Fatores que afetam a biodegradabilidade dos polímeros

Alguns fatores importantes que podem afetar a biodegradabilidade dos materiais poliméricos são amplos e diretamente relacionados às condições ótimas para a expressão da degradação. De modo geral, a biodegradação é afetada pelas condições ambientais, pelas características do polímero e pelo potencial metabólico dos microrganismos.

O ambiente pode afetar a degradação abiótica e biótica (na ausência e na presença de seres vivos, respectivamente) de materiais poliméricos em função das condições para que ocorram as reações químicas e bioquímicas. Entre estas condições ambientais destacam-se: a) a presença de nutrientes; b) temperatura adequada; c) umidade; d) aeração; e) pH neutro; f) pressão osmótica não muito elevada; h) potencial redox positivo; i) disponibilidade do polímero (OJEDA, 2008).

A estrutura do polímero afeta a capacidade de degradação. Entre as características estruturais, destacam-se: a) massa molar; b) ramificações laterais; c) polaridade e regularidade espacial; d) cristalinidade. Em relação à massa molar, verifica-se que, à medida que esta aumenta, diminui a biodegradação do polímero. A massa molar muito elevada reduz a solubilidade do polímero, impede a sua

absorção pelos microrganismos e dificulta as reações de oxidação via oxigenases. A presença de ramificações no polímero diminui a sua degradação e os grupamentos laterais também podem aumentar a resistência (ATLAS E BARTHA, 1998).

Os termoplásticos comuns apresentam solubilidade em água extremamente baixa. O caráter hidrofóbico dificulta o contato dos organismos com o substrato, dificultando a sua adesão ao mesmo. A cristalinidade presente nos polímeros orgânicos comuns, com exceção do PS e do PVC, constitui outro fator de redução da biodisponibilidade, o que também dificulta a biodegradação (CHIELLINI *et al.*, 2003).

As condições ambientais e as características do polímero influenciam diretamente a expressão do potencial microbiano em degradar materiais poliméricos. O conhecimento da diversidade e da função dos microrganismos no ambiente é importante para a compreensão das rotas metabólicas utilizadas. O mesmo pode ser utilizado para traçar uma estratégia de biorremediação destes polímeros em ambientes contaminados.

Segundo Jayasekara et al. (2005), no caso de blendas poliméricas a taxa de degradação é inicialmente controlada pela degradação do componente mais facilmente biodegradável. Assim, o processo de degradação inicial interfere na integridade estrutural do polímero e aumenta a área de superfície do polímero menos suscetível a degradação para o ataque de enzimas.

Franchetti e Marconato (2006) citam alguns métodos que podem ser utilizados para avaliação da biodegradação/biodeterioração de polímeros:

- ❖ Plaqueamento em ágar: consiste na inoculação de espécies de microrganismos, na presença do polímero, sob condições favoráveis de crescimento. Remoção das espécies e testes para verificação de mudanças nas propriedades físicas ou químicas do material polimérico, isto é, após remover os microrganismos efetuam-se medidas de ensaios mecânicos, absorção na região do infravermelho e do UV-Visível e análise de Massa Molar para verificar as possíveis alterações ocorridas no polímero;
- ❖ Marcação com ^{14}C : Distingue o CO_2 produzido no metabolismo do polímero do CO_2 gerado por outras fontes de carbono, como as do solo (se o polímero estiver

em coluna de solo) ou as do meio de cultura (se o polímero estiver incubado em meio de cultura e microrganismos);

❖ Enriquecimento do solo: para isolar espécies que crescem sobre o polímero, isto é, incubar o filme polimérico em solo, durante um certo tempo, depois separar os microrganismos que se desenvolveram na presença do filme. Incubá-los em meio apropriado e com o filme, durante um tempo, retirar o filme e analisar suas propriedades mecânicas e físico-químicas;

❖ Teste in vitro: envolve dois métodos biológicos quantitativos, a respirometria, em que a atividade do microrganismo é medida por meio da absorção de O₂ ou liberação de CO₂, captado sobre KOH ou sobre Ba(OH)₂. E a perda de massa da amostra, em que se mede a massa do polímero antes e após o tratamento microbiano.

Trabalhos citam o estudo da biodegradação em polímeros, blendas e nanocompósitos poliméricos, alguns desses trabalhos foram referenciados abaixo. Na maioria desses estudos, os autores buscam materiais com boas propriedades e que apresentem também uma degradação acelerada quando comparada aos polímeros convencionais.

Kim *et al.* (1995) estudou processos degradativos da PCL pelo fungo *Aspergillusniger*, em meio sólido. Foram verificados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a presença de pequenos buracos formados no filme ao longo do micélio e por toda a superfície do filme quando o processo degradativo foi ocasionado apenas por enzimas.

Amass *et al.* (1998) estudaram a biodegradação de filmes PCL enterrados em solo com lodo ativo e observaram uma significativa biodegradação do PCL, com diminuição de massa, indicando mecanismo de quebra das cadeias macromoleculares. Estes estudos ainda mostraram que a hidrólise abiótica ocorre mais devagar, devido à hidrofobicidade do polímero.

Wu & Gan (1998) mostraram que alguns estudos revelaram que a enzima lipase de *Pseudomonas sp* foi capaz de acelerar a biodegradação do PCL e indicam que a biodegradação enzimática acontece na superfície do polímero, devido à dificuldade da enzima hidrofílica interagir com a cadeia do polímero hidrófobo. Em outros estudos de degradação da PCL (ABOUD-ZEID *et al.*, 2001), utilizando uma

cultura de bactérias anaeróbias, foi constatado que o poliéster sintético sofreu degradação, perdendo massa.

Pereira *et al.* (2008) estudaram a biodegradação em solo de blendas (por 4 meses) com polímeros biodegradáveis (PCL e PHB-V) e com polímero convencional (PP) obtidas por prensagem. Observaram através de MEV início de degradação nos filmes: para o PP, ocorreu a presença de domínios aglomerados; o PHB-V tornou-se bastante quebradiço, ficando mais poroso e frágil; para a blenda de PHB-V/PP (80/20% em massa) houve evidência de descamação do material; para a PCL houve a presença de bolhas (em relevo) e na blenda PCL/PP observou-se grande rugosidade, com a presença de domínios em relevo, em relação ao original. Concluiu-se então que ocorreram mudanças morfológicas de macrofase de PP, PCL e PHB-V, considerando-se sinais de domínios em relevo (PP e PCL) e de liberação de camadas do filme (PHB-V), outras evidências de degradação foram comprovadas através das medidas de FTIR. A presença do PP dificulta a biodegradação do polímero biodegradável (PHB-V).

Campos *et al.* (2010) obtiveram filmes por compressão de blendas de Poli(ϵ -caprolactona)/Polipropileno(PP) e estudaram a biodegradação em solo e solo com chorume. Os autores testaram os polímeros e blendas por testes respirométricos, perda de massa, DSC e MEV. A PCL apresentou grande perda de massa, a blenda apresentou maior perda em solo com chorume do que em solo. Por DSC, a PCL no solo, apresentou aumento da temperatura de fusão e da cristalinidade, em solo com chorume a cristalinidade diminuiu. O PP, para ambas as condições, diminuiu a cristalinidade e a blenda teve diminuição na cristalinidade do 1º pico (referente a PCL) e no 2º pico (referente ao PP) aumentou. No MEV a PCL apresentou grande quantidade de orifícios, já o PP apresentou relevos, que com o passar do tempo tornaram-se maiores e aglomerados e a blenda apresentou mudanças bem menores que para a PCL pura, confirmando o efeito inibidor do PP na degradação. Concluíram então que a adição de chorume ao solo inibiu a biodegradação da PCL. A heterogeneidade da blenda de PP/PCL limita o processo da biodegradação que, neste caso, ocorre nas interfases de PP e PCL.

Casarin *et al.* (2013) estudaram o comportamento de blendas de poli(hidroxibutirato)-(PHB) com EastarBio e Ecoflex (75/25%) tendo por objetivo a diminuição na rigidez do PHB. Realizou-se também um estudo da incorporação de

pó de serra nas blendas PHB/Ecoflex e PHB/EastarBio. O processamento foi por extrusão e injeção de corpos de prova. O ensaio de biodegradação em solo foi realizado seguindo as normas ASTM D6003 e ASTM G160. Observou-se que os três polímeros biodegradaram em contato com o solo bem como as blendas. Verificou-se que as blendas modificadas com pó de serra e o polímero PHB puro foram os materiais que perderam mais massa durante os 90 dias de teste de biodegradação em solo e apresentaram maior redução de resistência ao impacto. Concluiu-se que a biodegradação de todos os materiais estudados inicia-se pela superfície, e que o tempo de 90 dias é insuficiente para alterar a morfologia interna dos mesmos.

Tabasi e Aiji (2015) estudaram a biodegradação de acordo com a norma ASTM D5338 de blendas de PLA/PBAT (50/50%) e PHB/PBAT (50/50%). Os filmes dos polímeros puros e das blendas foram obtidos a partir do fundido em extrusora. Observou-se que a taxa de emissão de CO₂ foi menor para as blendas. Por FTIR-ATR, evidenciou-se a presença de duas fases nas blendas e que a proporção de absorção de ligações éster foi diminuída em função do tempo de compostagem. Observou-se também que as redes apresentaram como componente predominante o PBAT, indicando assim uma degradação seletiva da PLA e PHB nas blendas. Por MEV, observou-se a formação de uma rede porosa tridimensional após 15 dias de compostagem para as blendas. Através da análise das propriedades mecânicas, observaram a ocorrência de uma perda gradual no módulo de Young e os autores atribuíram esta perda à degradação microbiana ativa e à hidrólise, que ocasionaram defeitos a elas.

Zhang *et al.* (2016) estudaram a biodegradabilidade e a taxa de desnitrificação da PCL com diferentes pesos moleculares e estrutura física. O estudo foi realizado em reatores com lodo aditivado e utilizou-se 4 PCL's como amostras: a PCL1 (60.000g/mol), PCL2 (80.000 g/mol) e PCL's 3 e 4 (40.000 g/mol). Os autores observaram que a taxa de biodegradabilidade e desnitrificação da PCL aumentou com a redução do peso molecular, no entanto, para a PCL4 ocorreu uma maior eficiência na remoção de nitrato quando em altas taxas de cisalhamento, o que sugere que a estrutura de superfície rugosa e porosa foi benéfica para a fixação de bactérias desnitrificadoras, podendo assim desempenhar um papel mais importante que o peso molecular. Por MEV, observaram uma forte fixação do biofilme na PCL4. Com isso, concluíram que a redução do peso molecular aumentou a degradabilidade

e melhorou o desempenho na desnitrificação, no entanto, as propriedades físicas da PCL também influenciaram na eficiência para a remoção do nitrato. Logo, o desenvolvimento de peças de PCL com alta porosidade e superfícies ásperas se faz necessário quando se deseja melhorar a adesão da biomassa a elas.

Chinaglia *et al.* (2018) estudaram a influência da área superficial na biodegradação do sebacato de polibutileno em solo por 138 dias de acordo com a norma ASTM D 5988-12. As amostras estudadas foram na forma de pellets com diferentes áreas. Os autores correlacionaram à taxa de biodegradação em função da área superficial e aplicaram a equação Michaelis-Menten. Os autores conseguiram estimar a taxa de biodegradação em função da área superficial e ainda acordaram que, caso o polímero pudesse ser testado de forma nano polimérica, poderia muito provavelmente satisfazer a Organização de Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OCDE) critérios de "pronta biodegradabilidade" para produtos químicos. Os autores mencionam que de acordo com o Regulamento Europeu 1907/2006, chamado "REACH" (Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos) sempre que uma substância satisfaça a requisitos de teste de "pronta biodegradabilidade", pode-se supor que sofrem biodegradação rápida e definitiva em qualquer atividade biologicamente ativa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os polímeros utilizados foram o Poliestireno cristal PS U249 de I.F= 19 g/10min (200°C/5Kg), densidade=1,04 g/cm³ fabricado pela Unigel S.A e a Poli (ε-caprolactona) – PCL, CAPA 6500®, I.F= 7 g/10min (160°C/2,16Kg), fabricada pela Perstorp Winning Fórmulas. Como agente compatibilizante utilizou-se o copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maléico (SEBS), Kraton® FG1901 G, com 1,7% de conteúdo de anidrido maleíco (MA), I.F= 5 g/10 min (200°C/ 5 Kg), fornecido pela Kraton Polymers Group of Companies.

As fichas técnicas dos polímeros e das blendas estão em Anexo (A, B e C). As blendas foram preparadas nas seguintes proporções (massa/massa)%, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Composições

Composições	PS (m/m)%	PCL (m/m)%	Compatibilizante (%)
PS puro	100		
PCL pura		100	
PS/PCL	75	25	
PS/PCL/SEBS	70	25	5

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das Amostras

As composições foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional, Coperion Werner & Pfleiderer ZSK 18mm, L/D=40. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram misturados a seco manualmente para promover uma maior homogeneização. O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 180°C – 185°C – 185°C - 190°C – 190°C – 200°C – 200°C, com velocidade da rosca a 250 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h.

Após a extrusão o material foi granulado em moinho de facas e seco em estufa a vácuo por 24 horas a 40°C. Em seguida, foram confeccionados corpos de prova para os ensaios de resistência à tração, segundo a norma ASTM D638, em

uma injetora da Arburg Allrounder 270C Golden Edition pertencente ao Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG. O perfil de temperatura utilizado para as blendas foi de 180-200°C e molde 20°C.

A Figura 12 ilustra a representação esquemática do processamento do poliestireno puro, poli (ϵ -caprolactona) pura e blendas.

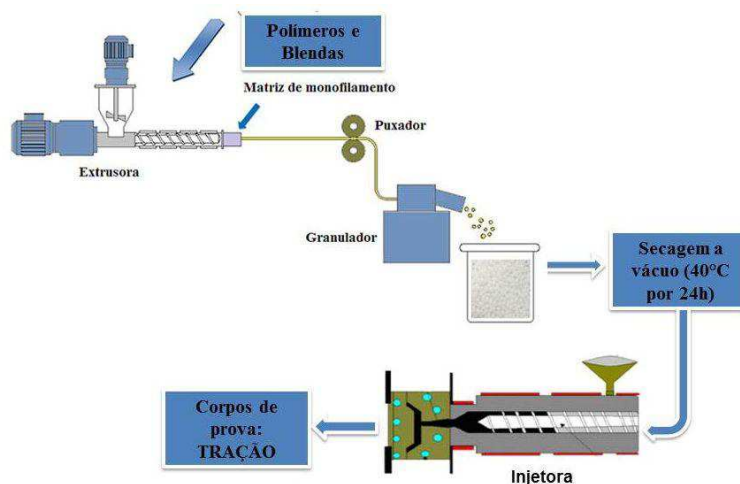


Figura 12 - Representação esquemática do processamento do poliestireno puro, blendas e poli (ϵ -caprolactona) pura (Morais, 2016).

Após a moldagem por injeção, os corpos de prova foram condicionados em um dessecador até a realização dos ensaios mecânicos, térmicos e morfológicos.

3.2.2 Caracterização das Amostras

3.2.2.1 Reometria de Torque

Realizou-se um estudo reológico preliminar por reometria de torque, em um misturador interno Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller operando a uma velocidade de 60 rpm e temperatura de 200°C, sob atmosfera de ar durante 20 minutos.

3.2.2.2 Ensaio Reológico em Regime Oscilatório

O ensaio foi realizado em um Reômetro oscilatório/rotacional modelo Physica MCR 301 da Anton Paar, equipado com geometria de placas paralelas de 25 mm de

diâmetro. Gap entre as placas de 1 mm, temperatura de 200°C, varredura de frequência de 100 até 0,1 rad/s. A deformação (dentro da região de viscoelasticidade linear) utilizada foi de 1%. Para a PCL pura a temperatura foi de 100°C. As amostras utilizadas no ensaio foram retiradas da área útil do corpo de prova de tração.

3.2.2.3 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 10000, operando a uma velocidade de deformação de 5 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638-99, em temperatura ambiente.

3.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FTIR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . Utilizou-se o método ATR- Refletância Total Atenuada como uma forma de minimizar os erros que a mudança de espessura das amostras poderia causar.

3.2.2.5 Perda de Massa

Os valores obtidos para a perda de massa foram medidos antes e após o ensaio de biodegradação em uma balança analítica Bel Engineering – M 503 Classe II com precisão de 0,001. Os cálculos foram feitos com base aos relatos de Vieira *et al.*, 2010, onde tem-se a fórmula:

$$WL\% = 100(W_0 - W_r) / W_0 \quad \text{Equação 1}$$

Onde W_0 é a massa inicial do polímero e W_r é a massa depois do processo de biodegradação.

3.2.2.6 Microscopia Ótica (MO)

As análises de MO foram realizadas em equipamento LEICA DM750 com aumentos de 4 e 10 X. Para as imagens obtidas utilizou-se a região útil do corpo de prova de tração.

3.2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram obtidas no equipamento VEGAN 3 TESCAN, pertencente ao laboratório de engenharia mecânica – UFCG, com uma voltagem de 30 kV, sob alto vácuo. Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova de tração. As superfícies foram previamente recobertas com uma camada de ouro (*sputtering* – Quick Coater SC-701 da marca Sanyu Electron, utilizando uma corrente de 4mA). Foram obtidas imagens com aumentos de 1000, 3000 e 5000X.

3.2.2.8 Envelhecimento por Irradiação UV

O ensaio foi realizado em equipamento apropriado para materiais não metálicos de marca Comexim (tipo C-UV), operando com lâmpadas fluorescentes radiação UV-B F40 40W com radiação de pico em 313nm. As amostras foram expostas a radiação contínua (Figura 13) por tempos de até 9 semanas, fracionadas em retiradas periódicas de 1, 2, 4, 6 e 9 semanas de exposição.

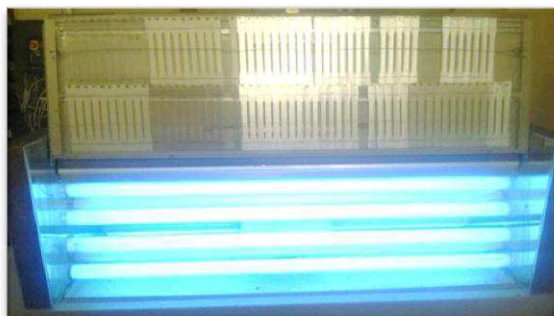


Figura 13 – Imagem ilustrativa dos corpos de prova submetidos ao ensaio de Radiação.

3.2.2.9 Ensaio de Biodegradação em solo simulado

O solo foi formulado em partes iguais de esterco de cavalo seco, areia grossa e solo fértil com baixo teor de argila. Os materiais foram misturados manualmente e após isso o material foi armazenado. O pH e a umidade foram monitorados e mantidos em valores entre 6,5 e 7,5 e 20 e 40%, respectivamente, durante um período de três meses. De acordo com a norma seguida, ASTM G 160-03, a viabilidade do solo para análises de biodegradação deve ser realizada depois

de corridos três meses de maturação do solo. O teste é realizado enterrando cinco lonas de algodão cru por um período de cinco dias, e estas, ao serem desenterradas e secas a temperatura ambiente devem ter perdido pelo menos 50% de sua resistência. A Figura 14 ilustra uma das cinco lonas enterradas no solo (antes e depois de enterrada) e os corpos de prova em ensaio.

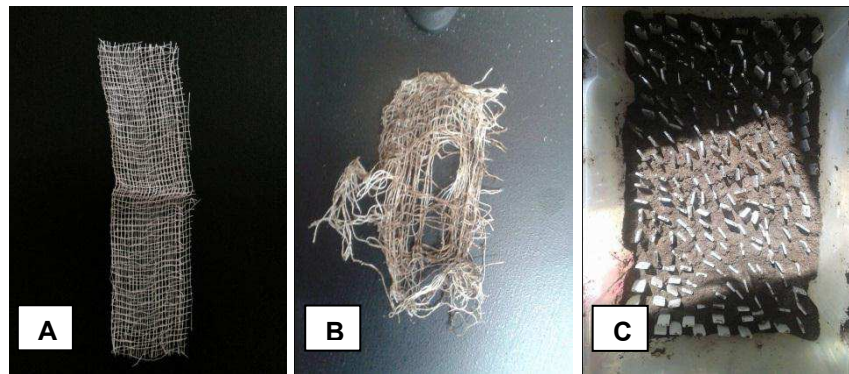


Figura 14 - Imagens do tecido de algodão, antes e após ser enterrada (A e B, respectivamente) e os corpos de prova enterrados para ensaio (C).

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados foi dividida em duas etapas. Na 1ª Etapa são apresentados os resultados dos polímeros e blendas antes e após os testes de fotodegradação. Na 2ª Etapa são apresentados os resultados obtidos após a biodegradação em solo simulado. O ensaio apresentado no item 4.1 foi realizado antes dos ensaios de degradação, uma vez que teve o intuito de mostrar se existe ou não alguma interação entre os componentes das blendas.

4.1. Reometria de torque

A reometria de torque foi empregada para avaliar uma possível interação, miscibilidade e/ou reatividade dos polímeros, PS e PCL, com o compatibilizante SEBS. O comportamento observado funciona como uma previsão do que será obtido no processamento em extrusora dos mesmos.

Na Figura 15, as curvas de torque versus tempo do PS com diferentes teores do copolímero SEBS estão ilustradas. Para as misturas PS/SEBS, observa-se que mesmo com o aumento do teor do copolímero no PS, não há evidência de alteração nas curvas. Isto ocorre devido à ausência de grupos funcionais no PS capazes de reagir com o SEBS, ou seja, neste caso, se tem apenas semelhança química entre os grupos estireno presentes tanto no PS quanto no SEBS.

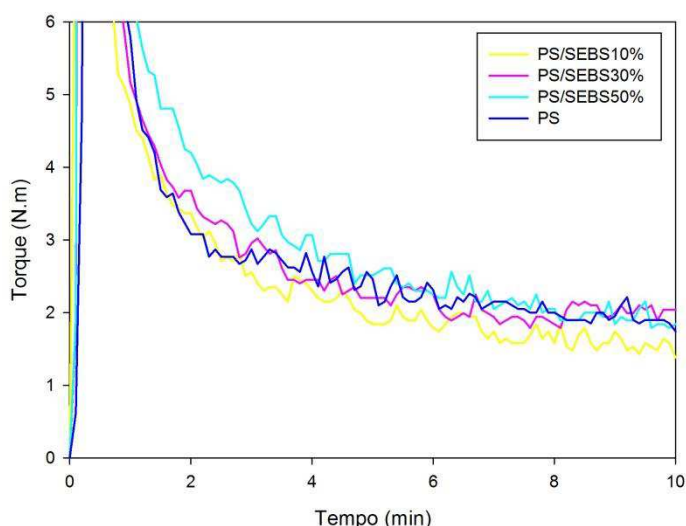


Figura 15 - Curva de torque versus tempo para o PS/SEBS em diferentes teores.

Na Figura 16, as curvas de torque versus tempo da PCL com diferentes teores do copolímero SEBS estão ilustradas. Observa-se que a adição e o aumento

do teor do copolímero promovem um aumento proporcional no torque dos sistemas em comparação à PCL pura, especialmente com 50% de SEBS. Esse aumento no torque pode ter sido devido à reação do anidrido maleico com os grupos hidroxilas terminais da cadeia da PCL, por reações de esterificação, tal apresentado na Figura 17, resultando assim, na formação de outro éster, resultados semelhantes foram visualizados por Moraes (2016).

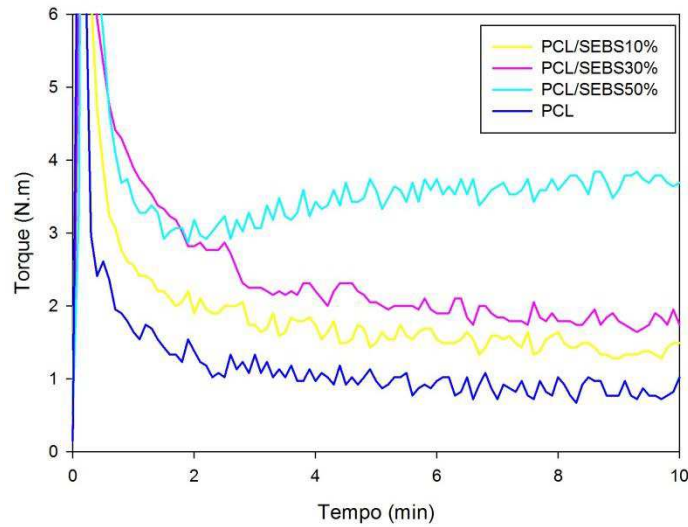


Figura 16 - Curva de torque versus tempo para a PCL/SEBS em diferentes teores.

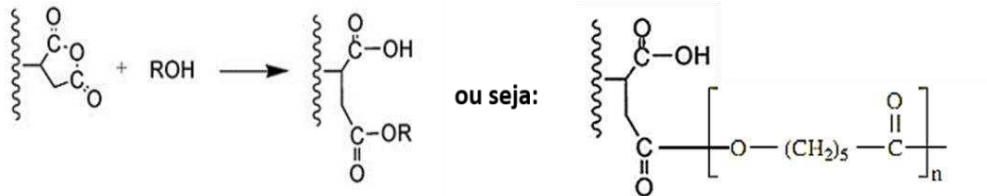


Figura 17 - Reação do SEBS com a PCL (Moraes, 2016).

1ª ETAPA – Resultados obtidos após a fotodegradação

4.2. Ensaio Reológico em Regime Oscilatório

O ensaio reológico foi utilizado para avaliar uma possível interação dos polímeros, PS e PCL, com o compatibilizante SEBS (Figura 18). As propriedades reológicas dos polímeros são fundamentais, pois permitem avaliar informações relacionadas à estrutura molecular e seu comportamento de viscoelasticidade (CRUZ *et al.*, 2008).

A Figura 18 (a, b e c) se refere ao módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade complexa do PS, PCL e blenda PS/PCL/SEBS antes do ensaio fotodegradação e/ou biodegradação. Para o módulo de armazenamento (G') (Figura 18-a) observa-se que ocorre um aumento no valor absoluto para as blendas quando comparadas ao PS puro, e sua inclinação (declividade) torna-se menor em baixas frequências (0,1 a 1 rad/s) o que pode ser atribuído a possíveis interações entre os componentes. Os resultados para o módulo de perda (G'') (Figura 18-b) são coerentes com os observados para os módulos de armazenamento.

Observa-se para a viscosidade complexa (Figura 18-c) que o PS apresenta um platô newtoniano a baixas frequências e, com o aumento desta, ocorre uma diminuição na viscosidade complexa, o que resume um típico comportamento pseudoplástico, conforme também reportado por Arruda (2015). Para as blendas, observa-se um aumento na viscosidade em baixas frequências (0,1 a 1 rad/s) de 18,3% para PS/PCL e 84,6% PS/PCL/SEBS, respectivamente. Para a blenda ternária, esse aumento tão expressivo é explicado pela possível reação dos grupos anidrido maleico do SEBSMA com os grupos terminais da PCL, como já havia sido evidenciado pelo ensaio de reometria de torque (Figura 18) dos componentes. Para a blenda binária esse aumento da viscosidade, de acordo com estudos de Mohamed *et al.* (2007) e Shabbir *et al.* (2013), pode ter sido ocasionado pela ocorrência de reações secundárias do tipo $n-\pi$ entre os polímeros PS e PCL.

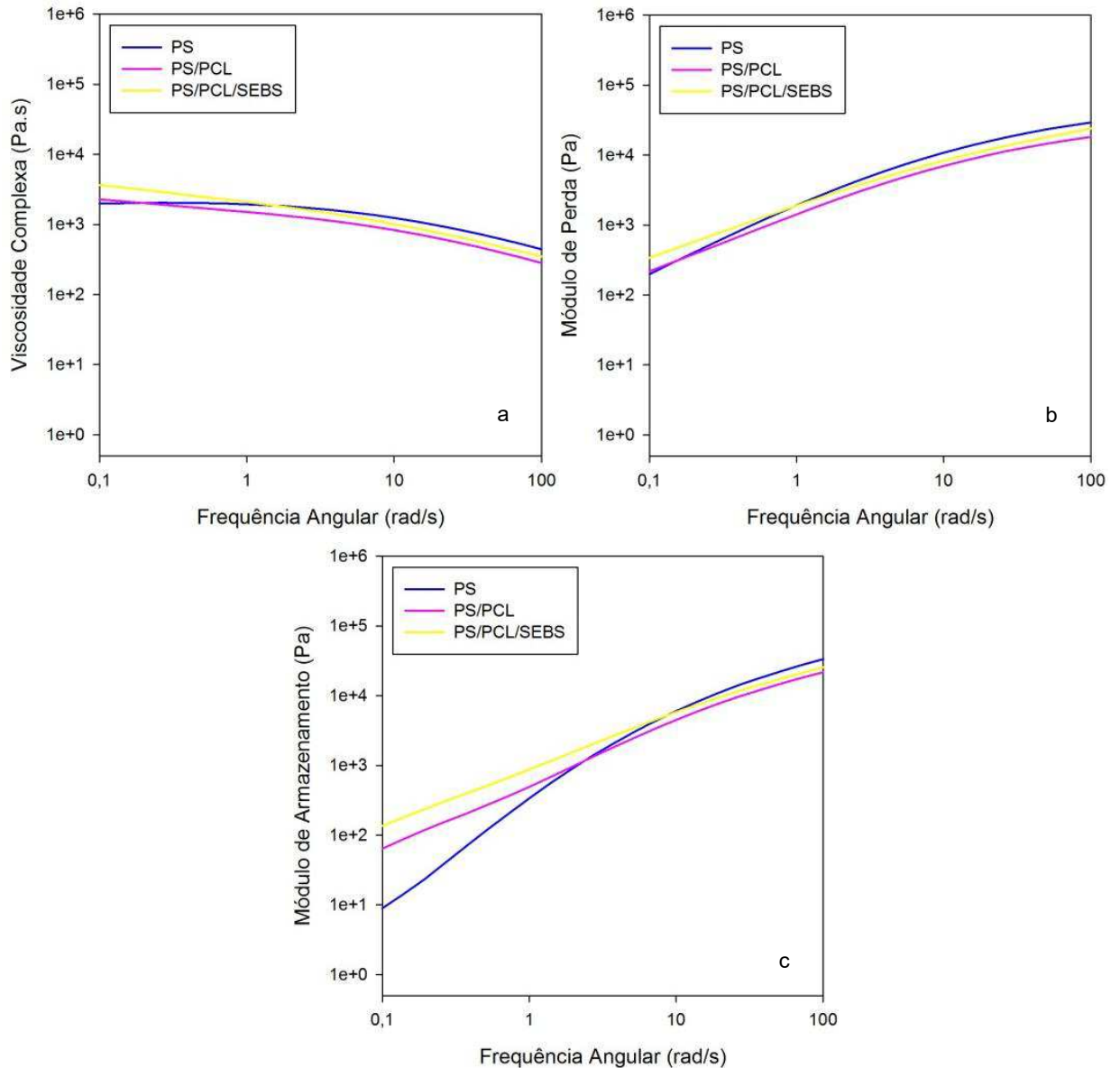


Figura 18 – Curvas reológicas para o PS e as blends PS/PCL e PS/PCL/SEBS antes do ensaio de fotodegradação e biodegradação (a) viscosidade complexa (η^*) versus frequência, (b) Módulo de perda (G'') versus frequência e (c) Módulo de armazenamento (G') versus frequência.

As Figuras 19 (a, b, c e d) ilustram os resultados do módulo de perda (G'') versus frequência dos polímeros e blends em diferentes tempos de fotodegradação. Para a PCL (Figura 19-a), observa-se que quase todos os intervalos apresentaram aumento do valor absoluto em baixas frequências (0,1-1rad/s) e em seguida, com o aumento da frequência houve diminuição do valor e estes ficaram com valores mais baixo que para a PCL (sem estar fotodegradada), já para o maior intervalo, de 9 semanas, desde o início a sua curva se mostrou inferior a todas as outras e se manteve assim até o fim do ensaio. Apesar disso, observa-se

pouca alteração no gráfico o que indica que mesmo após os tempos de exposição à degradação, o comportamento não apresentou grandes alterações.

Para o PS e blendas (Figura 19 -a, b e c) observam-se poucas alterações até para o tempo máximo de exposição. Isso possivelmente pode ter sido por as amostras apresentarem poucas alterações ou também por o ensaio ser realizado apenas em uma superfície do corpo de prova e a camada degradada ser tão superficial que foi incapaz de provocar grandes alterações para esses experimentos.

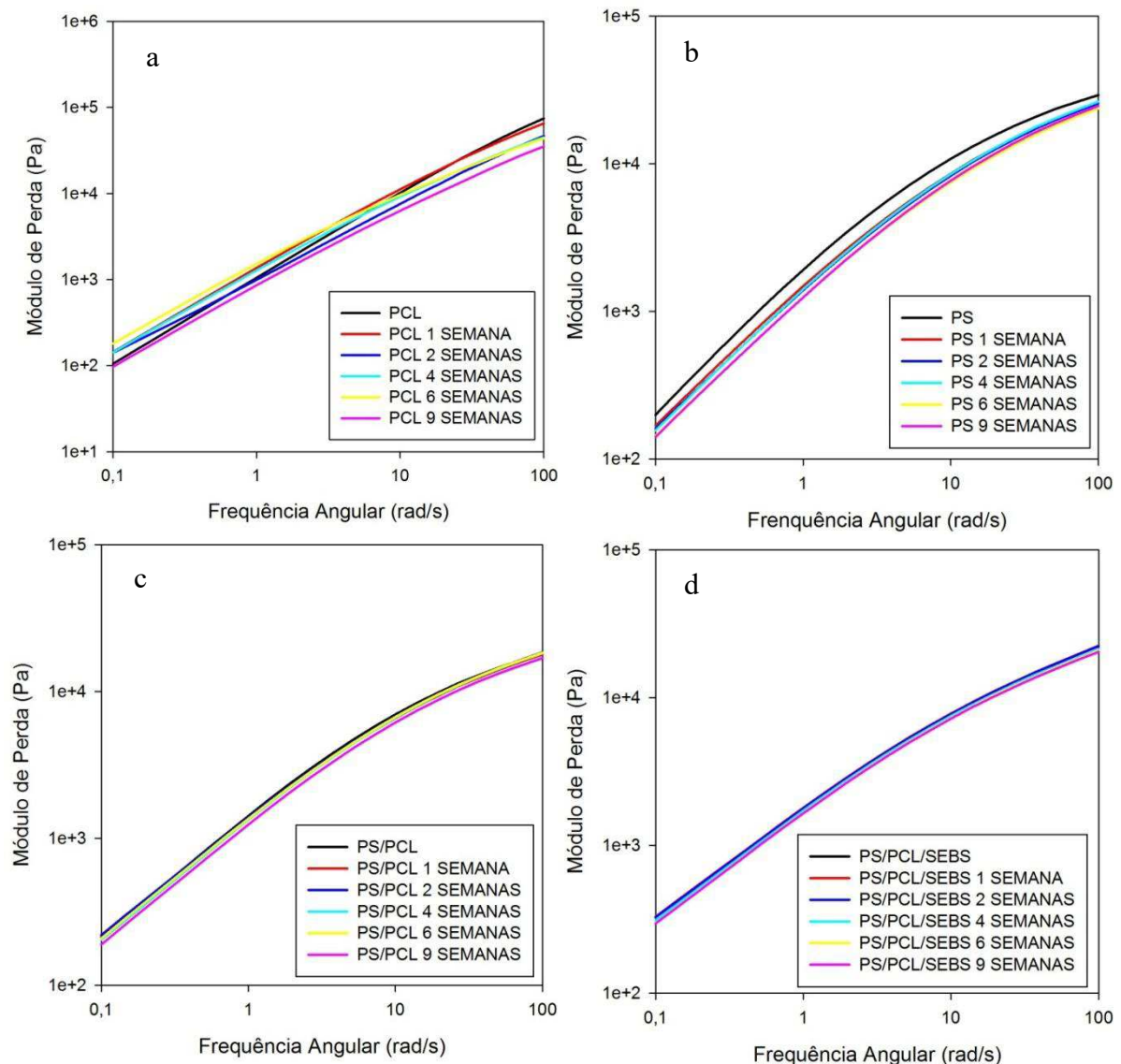


Figura 19 - Módulo de Perda (G'') versus Frequência para PCL, PS, PS/PCL e PS/PCL/SEBS, a, b, c e d respectivamente.

As Figuras 20 (a, b, c e d) ilustram os gráficos do módulo de armazenamento (G') versus frequência dos polímeros e das blendas para todos os intervalos de

fotodegradação estudados. Para a PCL fotodegradada (Figura 20-a), observa-se comportamento bem distinto da PCL antes do ensaio. Segundo os autores Narkis *et al.* (1985) e Tsuji *et al.* (2006) que estudaram a fotodegradação da PCL, eles reportaram que reações de cisão e reticulação estão associadas com o processo de irradiação e que estas ocorrem preferencialmente nas regiões amorfas. Também observaram que dentre as propriedades de tração, o alongamento foi o que apresentou maior sensibilidade, ou seja, o alongamento até a ruptura sofreu uma drástica queda caracterizando o material que antes era dúctil e que passou a ter comportamento frágil. Provavelmente, foi o que ocorreu com a PCL fotodegradada, tornando-se mais rígida, comportamento este evidenciado pelo maior valor no módulo de armazenamento (G').

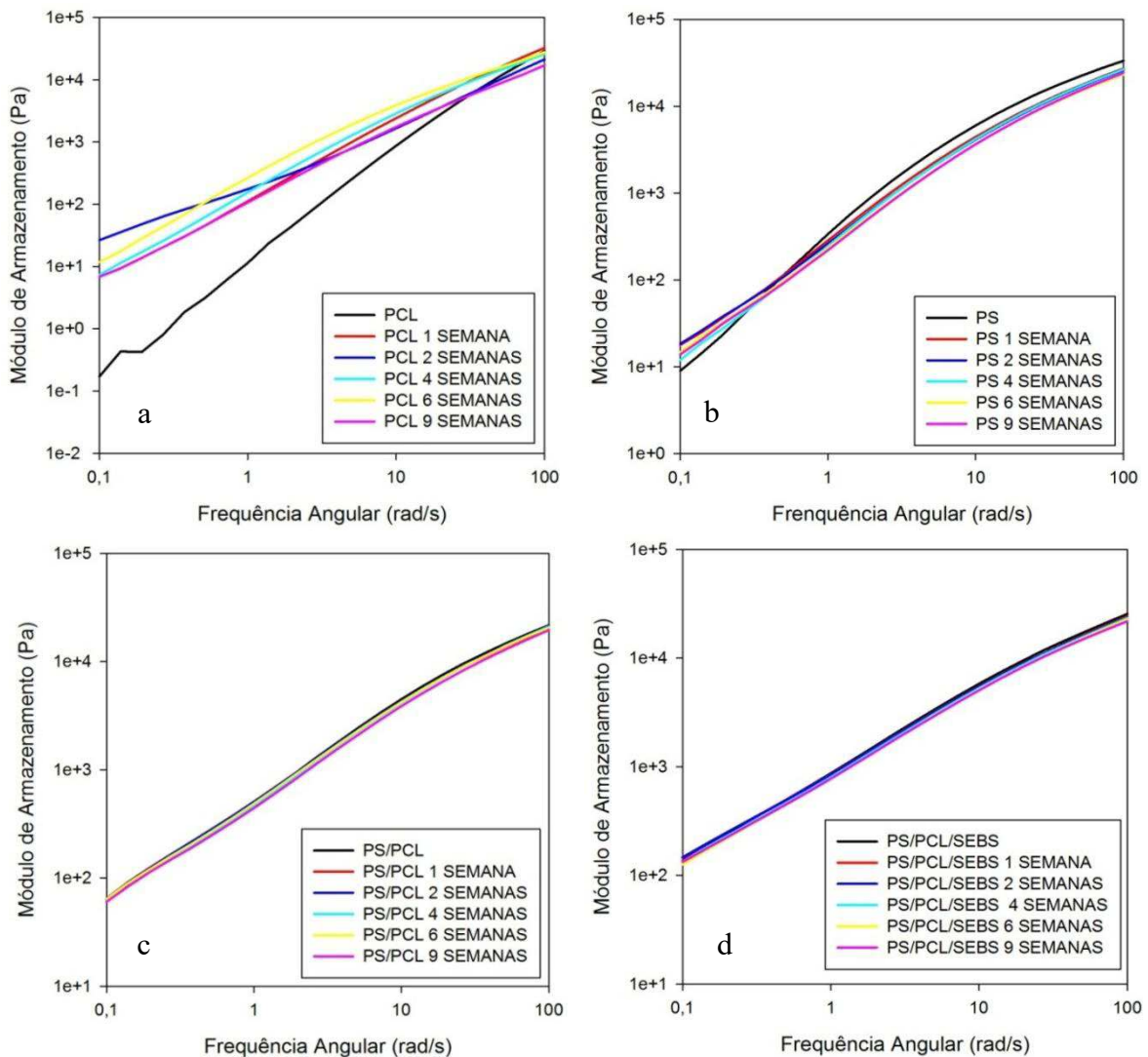


Figura 20 - Módulo de Armazenamento (G') versus Frequência para PCL, PS e blendas, a, b, c e d respectivamente.

Para o PS (Figura 20-b), observa-se que para todos os intervalos estudados, as curvas se mantiveram abaixo da curva do PS antes do ensaio e o comportamento foi constante para todas as frequências investigadas. O PS sofre degradação fotooxidativa em massa, via mecanismo de radicais livres, como reportado por Borrely (2002). Os processos oxidativos do PS ocorrem em duas etapas: primeiro, ocorre à formação de hidroperóxido e, depois, a decomposição deste. O radical livre reage com o oxigênio e forma radicais peróxidos, que podem abstrair um próton a partir de algumas outras posições lábeis, formando assim hidroperóxidos e um novo radical livre, tornado assim, o PS menos rígido.

Para as blendas (Figura 20 c - d), o comportamento foi semelhante ao que ocorreu com o módulo de perda que se manteve constante durante todo o ensaio, provavelmente devido à estabilidade favorecida pela matriz de PS.

As Figura 21 (a, b, c e d) ilustram a viscosidade complexa (η^*) versus frequência angular dos polímeros puros e das blendas após os intervalos de fotodegradação. Para a PCL (Figura 21-a), observa-se uma estabilidade ao longo do ensaio onde sua curva é praticamente uma reta e só começa a declinar em altas frequências. Para a PCL após irradiação, o comportamento foi bastante alterado, apresentando uma queda acentuada em frequências acima de 1 rad/s e corroborando com os resultados de módulo de armazenamento (G'). Observa-se ainda que a PCL exposta ao maior intervalo de tempo (9 semanas) apresentou menor viscosidade em relação às demais, possivelmente devido a uma maior degradação para esse intervalo de exposição à radiação.

Na Figura 21-b, nota-se que o PS apresentou comportamento semelhante em todos os intervalos de exposição, confirmando seu processo degradativo observado para o módulo de armazenamento. Para as blendas (Figura 21, c-d), o comportamento foi praticamente inalterado ou com poucas modificações, tornando-se difícil diferenciar as curvas. Aparentemente, a blenda compatibilizada apresenta maior estabilidade. Assim, conclui-se que a fotodegradação atuou de forma mais drástica nos polímeros puros do que nas blendas. Isso pode ser atribuído ao menor teor de PCL nestas e também a influência do PS que é um polímero convencional que apresentou, para o ensaio realizado, uma degradação mais lenta.

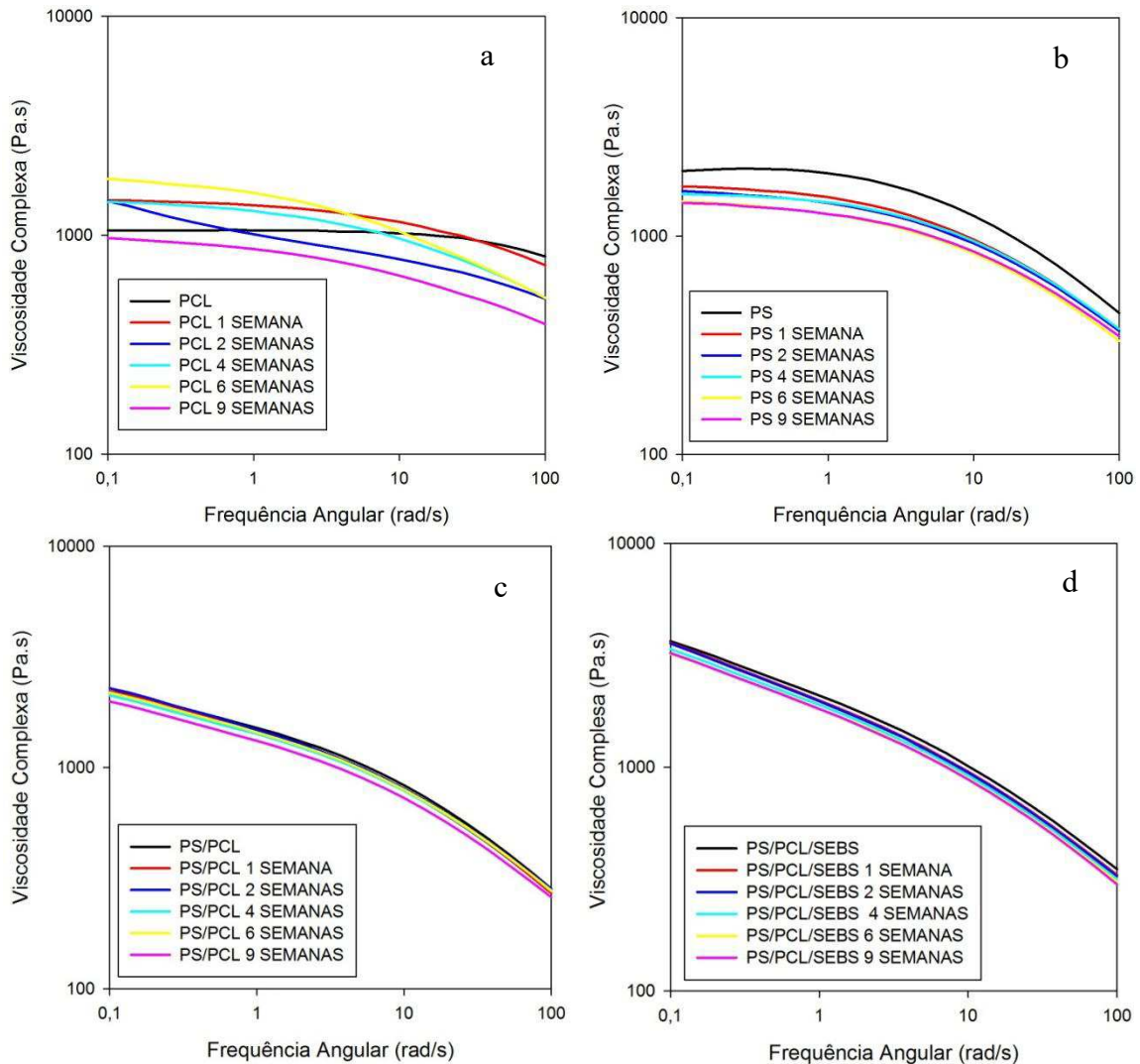


Figura 21 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência para PCL, PS e blends, a, b, c e d respectivamente.

4.3 Ensaio de Tração

As Tabelas 2, 3, 4 e 5 ilustram os valores das propriedades mecânicas sob tração dos polímeros e das blends PS/PCL e PS/PCL/SEBS, em função dos diferentes intervalos de fotodegradação avaliados. A Figura 22(a, b, c e d) apresenta os valores das propriedades mecânicas dos polímeros e das blends, antes do ensaio de fotodegradação para efeito de comparação. Já a Figura 23 (a, b, c e d) ilustra os valores das propriedades mecânicas dos polímeros e das blends, para todos os intervalos avaliados de fotodegradação.

Tabela 2 – Módulo de Elasticidade para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.

Módulo de Elasticidade (MPa)						
Composição	Processado	1 semana	2 semanas	4 semanas	6 semanas	9 semanas
PCL	153,07±14,39	226,32±6,70	224,37±8,59	207,76±7,48	215,83±6,71	207,79±6,19
PS	1330,66±88,04	1229,15±65,67	882,64±29,88	1068,6±89,83	1281,91±62,20	1252,42±79,15
PS/PCL	585,26±26,54	864,09±33,11	736,07±23,28	794,93±45,34	687,37±32,04	647,77±15,65
PS/PCL/SEBS	541,58±25,70	947,53±27,66	747,57±16,44	730,23±53,60	687,88±40,42	636,96±28,53

Tabela 3- Tensão máxima para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.

. Tensão Máxima (MPa)						
Composição	Processado	1 semana	2 semanas	4 semanas	6 semanas	9 semanas
PCL	17,84±4,38	19,49±0,39	19,44±0,55	17,37±0,99	18,74±0,40	18,18±0,35
PS	37,75±3,43	31,87±2,67	32,36±1,66	32,24±2,23	27,31±1,40	27,11±2,24
PS/PCL	24,98±2,58	28,16±1,93	19,81±1,23	24,09±1,40	19,49±1,23	14,83±0,90
PS/PCL/SEBS	23,71±1,27	27,04±1,96	25,93±0,81	24,1±0,90	13,64±1,04	5,51±1,63

Tabela 4 - Tensão na ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.

Tensão na Ruptura (MPa)						
Composição	Processado	1 semana	2 semanas	4 semanas	6 semanas	9 semanas
PCL	20,37±1,99	13,99±0,42	16,56±0,85	15,12±1,08	17,61±0,52	18,18±0,36
PS	37,64±3,43	31,68±2,66	32,03±1,54	32,06±2,26	27,14±1,40	26,89±2,24
PS/PCL	32,76±0,80	27,98±1,85	16,95±1,22	23,9±1,38	19,37±1,26	14,75±0,90
PS/PCL/SEBS	25,26±0,59	25,26±1,38	25,36±1,67	24,06±0,90	13,59±1,07	12,73±1,69

Tabela 5 – Alongamento até a ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de fotodegradação.

Alongamento até a Ruptura (%)						
Composição	Processado	1 semana	2 semanas	4 semanas	6 semanas	9 semanas
PCL	>418	84,45±2,86	24,31±2,62	21,38±2,26	22,31±1,24	20,45±0,35
PS	7,09±0,77	6,46±1,03	7,62±0,85	6,52±1,29	5,19±0,42	6,28±0,65
PS/PCL	8,38±1,6	6±0,67	8,03±1,16	8,01±1,94	7,55±0,69	6,85±0,87
PS/PCL/SEBS	9,57±1,78	7,16±1,12	9,31±0,57	6,74±0,66	6,38±1,12	5,51±0,71

Pode-se observar que os valores de módulo de elasticidade e de alongamento até a ruptura do poliestireno puro (Tabelas 2 e 5) são característicos de polímeros frágeis e com baixa deformação. A PCL pura apresentou baixo valor de módulo e um elevado valor de alongamento, não rompendo durante o ensaio. Nesse caso, o ensaio foi interrompido devido ao equipamento alcançar o seu deslocamento máximo, o que correspondeu a um alongamento de $\approx 418\%$. Esse comportamento é característico de materiais com propriedades dúcteis na temperatura ambiente. Esses resultados da PCL pura corroboram com estudos de Simões *et al.* (2009).

Com a adição da PCL ao PS, verifica-se que os valores do módulo de elasticidade e tensão máxima diminuíram consideravelmente, ficando mais próximos dos valores da PCL pura. Os mesmos resultados foram observados para a blenda ternária, PS/PCL/SEBS e estes corroboram com resultados obtidos por Morais, 2016. Para os resultados de alongamento até a ruptura ocorreu um aumento para a blenda ternária de 55 %, quando comparado ao valor obtido para a matriz polimérica de PS. Esse aumento é atribuído às interações entre os polímeros, bem como com o compatibilizante, corroborando com os resultados de reometria.

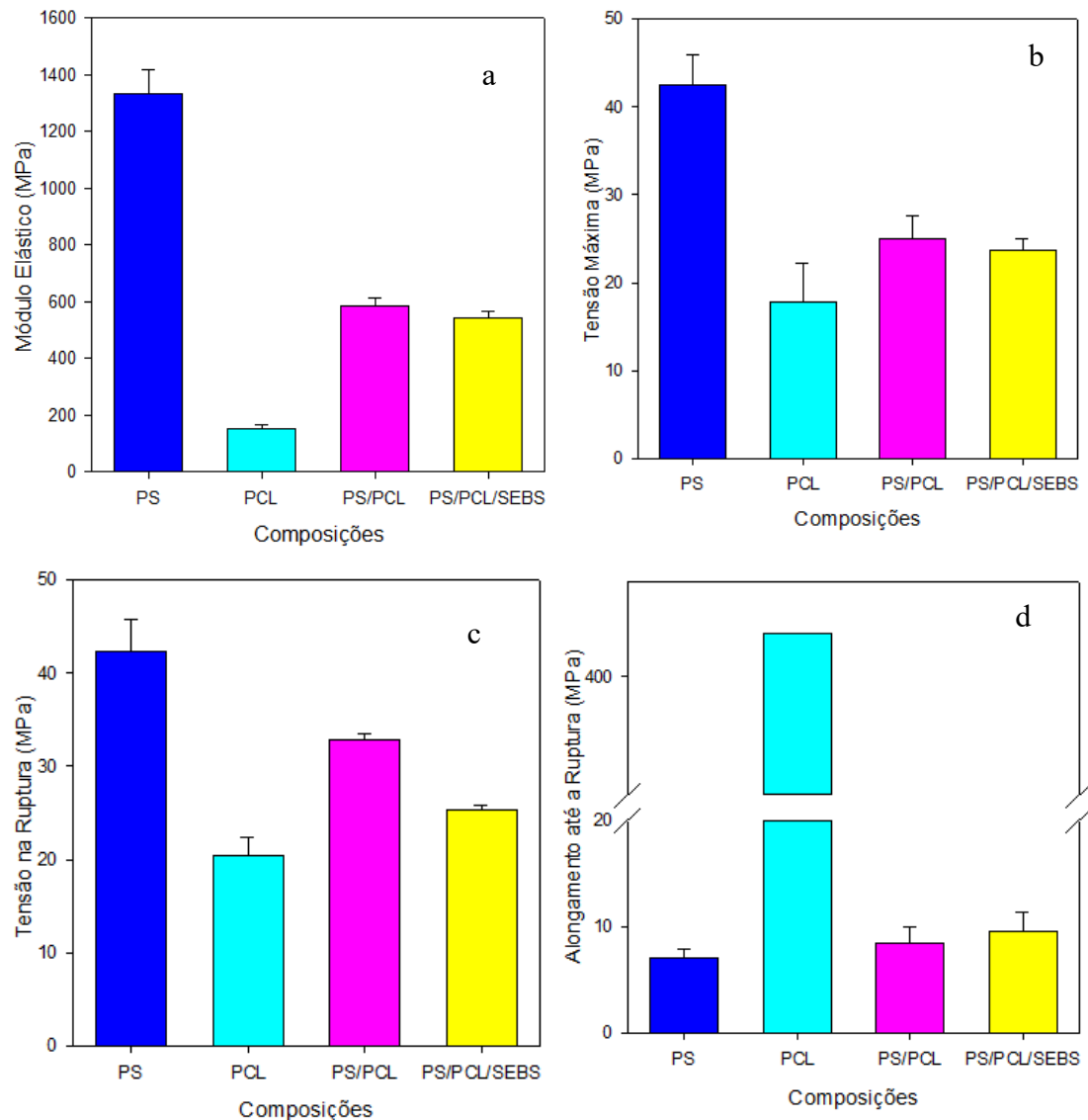


Figura 22 - Propriedades mecânicas sob tração para o PS e PCL puros, e para as blendas, binária e ternária, a- Módulo Elástico, b- Tensão Máxima, c-Tensão na Ruptura e d-Alongamento até a Ruptura.

A partir da Figura 23 podem-se notar as diferenças que ocorreram nas propriedades dos materiais em função do tempo de exposição à radiação. Para a PCL pura é possível observar que houve aumento do módulo e diminuição do alongamento até a ruptura e estes foram proporcionais aos tempos de degradação, indicando mudança química/física no polímero e caracterizando-o como um polímero mais rígido e quebradiço. A diminuição de forma tão pronunciada no alongamento foi previamente reportada por Narkis *et al.* (1985) e Tsuji *et al.* (2006). Segundo Tsuji *et al.* (2006) e Vacciola (2015), o mecanismo de degradação dos poliésteres, em especial a PCL, segue o mecanismo de reação Norrish II, onde se tem a formação

de radicais e, em seguida, a oxidação que conduz à cisão das cadeias e à modificação química do polímero.

O PS apresentou um comportamento bem diferente do previsto na literatura, como reportado por Borrely (2012). Para esse estudo, o módulo do PS se manteve praticamente inalterado até o maior tempo de exposição, assim como, as propriedades de tensão máxima, tensão e alongamento até a ruptura. Isso pode ser atribuído possivelmente, ao ensaio em que o PS foi exposto, ou seja, foi utilizado apenas luz, sem períodos de escuro e, talvez, por isso a degradação pode ter sido apenas superficial, sem ter provocado alterações nas propriedades mecânicas do polímero.

Para as blendas, pode-se observar que o módulo elástico apresentou valores bem semelhantes. Porém, em todos os períodos de exposição obtiveram-se valores maiores do que para o processado e, especialmente, após uma semana o valor ficou 46,6% e 74,9% maior para a blenda binária e ternária, respectivamente. Alguns estudos relatam que a radiação pode ser usada para melhora das propriedades, nesse caso, esse aumento foi inesperado. Isso pode ter sido, possivelmente, devido as finas camadas que a degradação se localiza podendo não afetar as propriedades das blendas, também como estas blendas tem 70% de seu teor de PS que também apresentou poucas modificações, espera-se que as blendas apresentem comportamento semelhante ao da matriz.

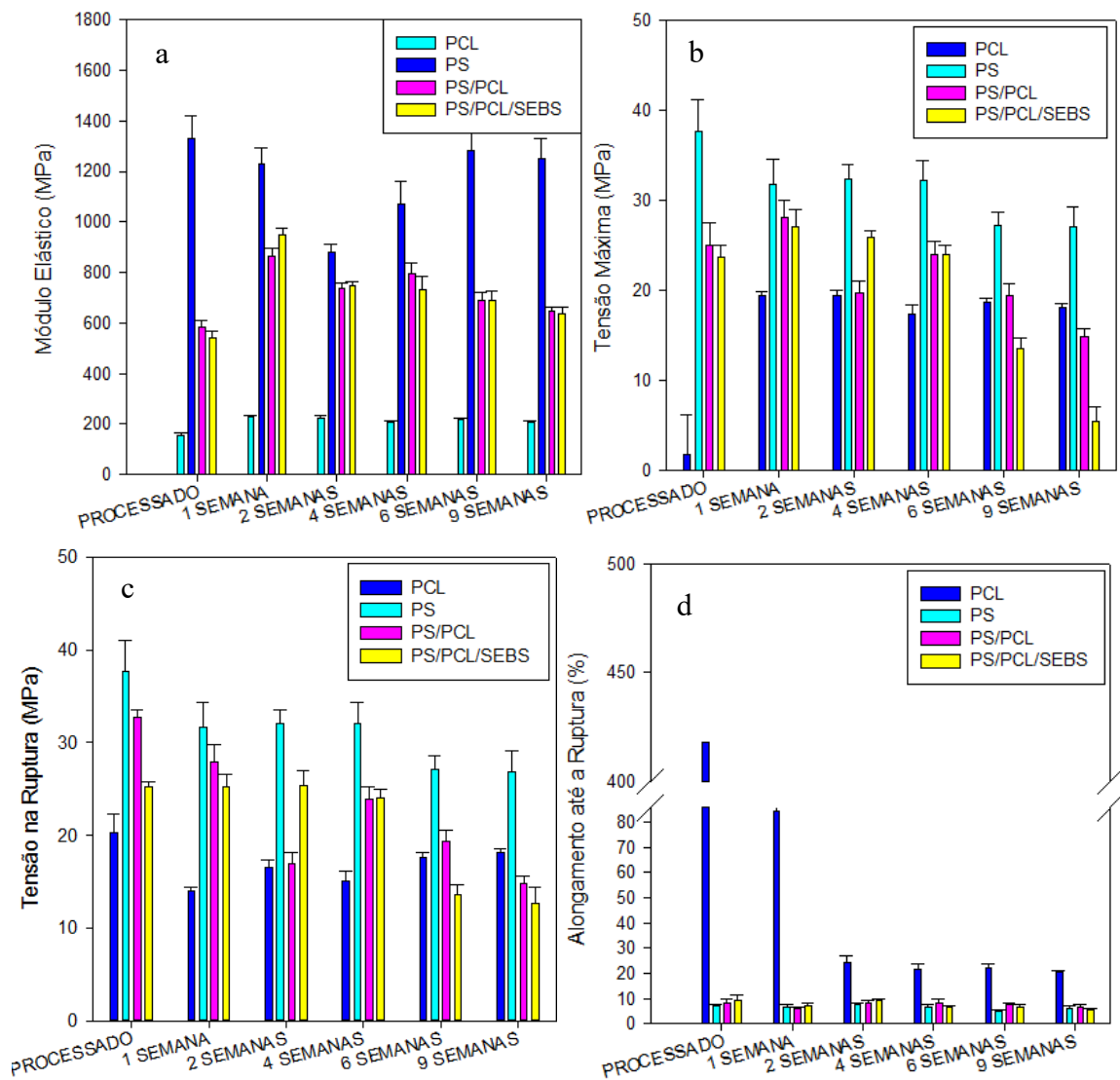


Figura 23 - Propriedades mecânicas dos polímeros e das blendas antes e após a fotodegradação, a- Módulo elástico, b- Tensão Máxima, c-Tensão na Ruptura e d- Alongamento até a Ruptura.

4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Figura 24(a e b) ilustra os resultados da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier dos polímeros puros. Segundo a literatura, a PCL (Figura 24-a) apresenta algumas bandas de absorção no infravermelho relevantes para a caracterização do polímero e suas mudanças, sendo assim, a PCL é constituída de duas fases: amorfa e cristalina. Bandas na faixa $1735-1740\text{ cm}^{-1}$ indicam grupos em regiões amorfas e bandas em $1720-1730\text{ cm}^{-1}$ indicam grupos

em regiões cristalinas da PCL (Campos, 2010). Os principais picos identificados no FTIR da PCL estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Identificação das bandas por Infravermelho da PCL (Elzein et al., 2004).

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo químico
2944	Estiramento assimétrico (CH_2)
2867	Estiramento simétrico (CH_2)
1725	Estiramento da carbonila (CO)
1294	Estiramento dos grupos C-O e CC na fase cristalina
1240	Estiramento assimétrico C-O-C
1170	Estiramento simétrico C-O-C

Para o PS (Figura 24-b) observa-se picos menos intensos, que podem ser identificados na Tabela 7.

Tabela 7 - Identificação das bandas por Infravermelho do PS.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo químico
3030-3080	Estiramento do grupo aromático (CH)
1625-1475	Estiramento de ligações do grupo (CC)
1250-900	Deformação do grupo aromático (CH)

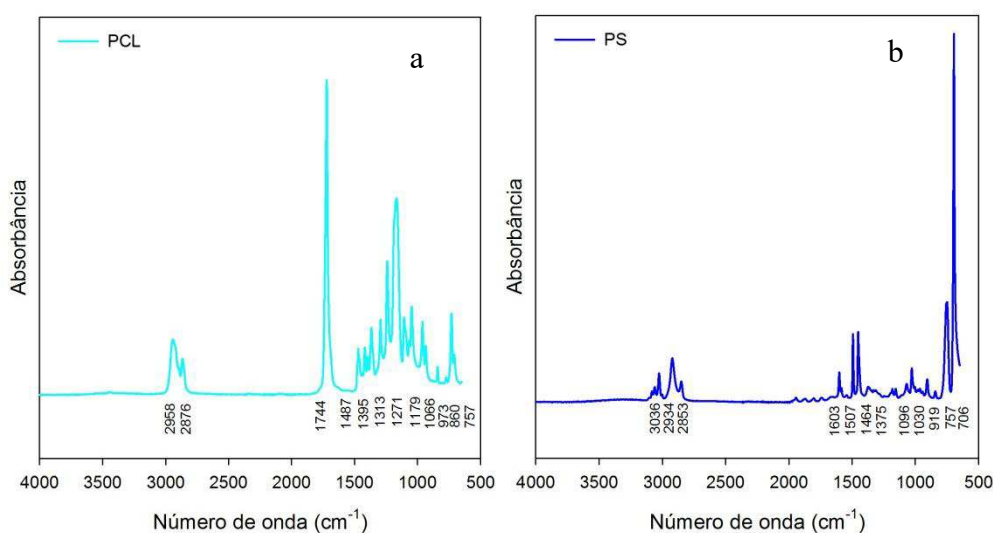


Figura 24 – Espectros de FTIR dos polímeros puros, a- PCL e b-PS.

Na Figura 25(a e b) estão ilustrados o FTIR das blends, binária e ternária, a e b respectivamente. Observa-se a presença de picos característicos do PS e da PCL. Assim exalta-se para as duas blends a presença de picos na faixa de

absorbância de aproximadamente 1720 cm^{-1} que é referente ao grupo carbonila (C=O).

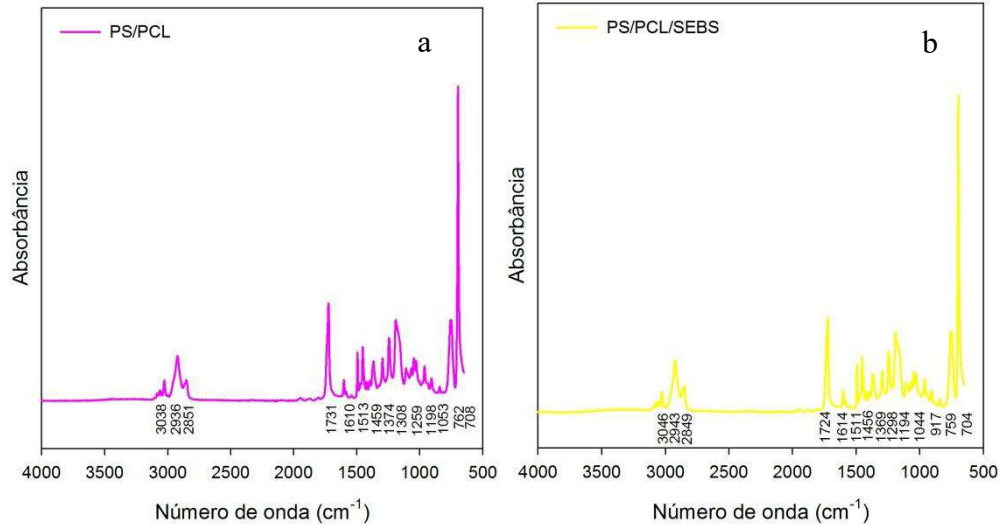


Figura 25 – Espectros de FTIR das blends poliméricas, a-PS/PCL e b-PS/PCL/SEBS.

As Figuras 26, 27, 28 e 29 ilustram os FTIR's dos polímeros e blends após os diferentes tempos de fotodegradação. Através da Figura 26 (b) observa-se que a partir da primeira semana de exposição o pico característico da absorção da carbonila foi apresentando alargamento ou ainda, possivelmente, pode ter tido a formação de ombros que correspondem provavelmente a outras carbonilas presentes no polímero e que podem estar em diferentes camadas dentro do polímero.

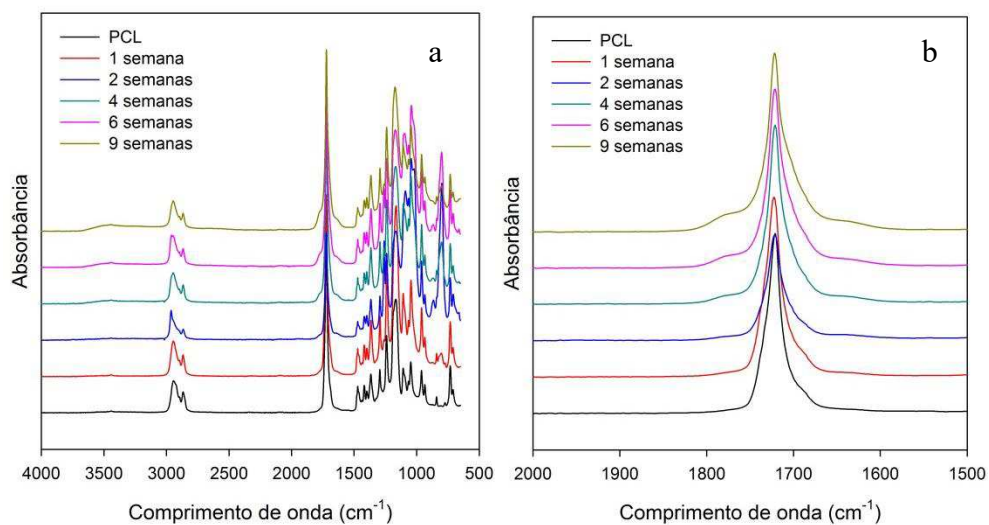


Figura 26 - a) Espectros de FTIR da PCL após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

A Figura 27 (a e b) mostra o efeito do tempo de fotodegradação no FTIR do PS. Observa-se que na primeira e segunda semana têm-se modificações expressivas no espectro de FTIR, e após estas, as alterações são pouco pronunciadas. Essas modificações podem ser atribuídas a produtos de reações formados após a irradiação das amostras ou até impurezas presentes que absorvem nessa região e que após isso, ou se degradaram ou reagiram formando outros compostos mais estáveis.

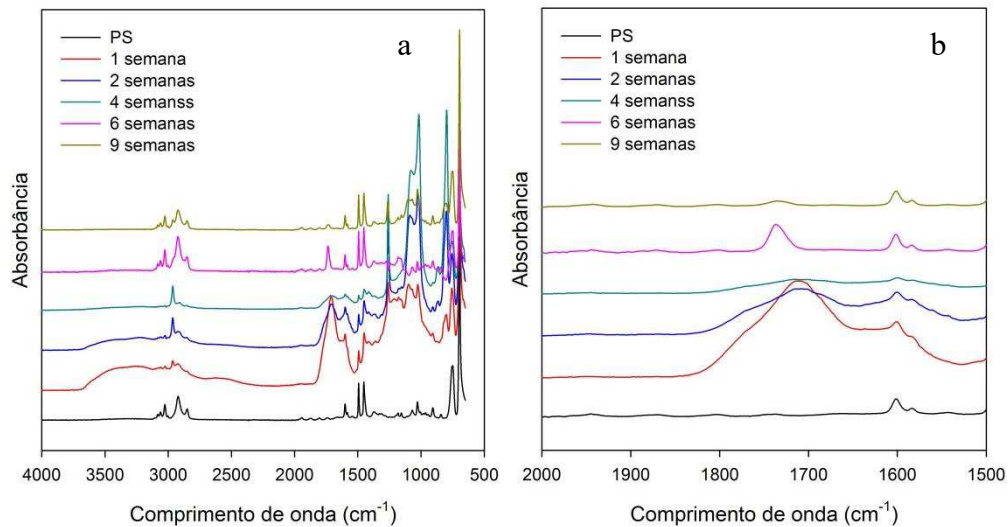


Figura 27 - a) Espectros de FTIR do PS após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

Para a blenda PS/PCL, Figura 28 (a e b), observam-se mudanças na região entre 4000 a 3000 cm^{-1} e também alterações na região referente à absorção do grupo carbonila que foram semelhantes com o que aconteceu com a PCL, porém em maior proporção, possivelmente isso deve ocorrer pelo aumento desses grupos na amostra após os tempos de radiação bem como das diferentes localizações desta nas amostras.

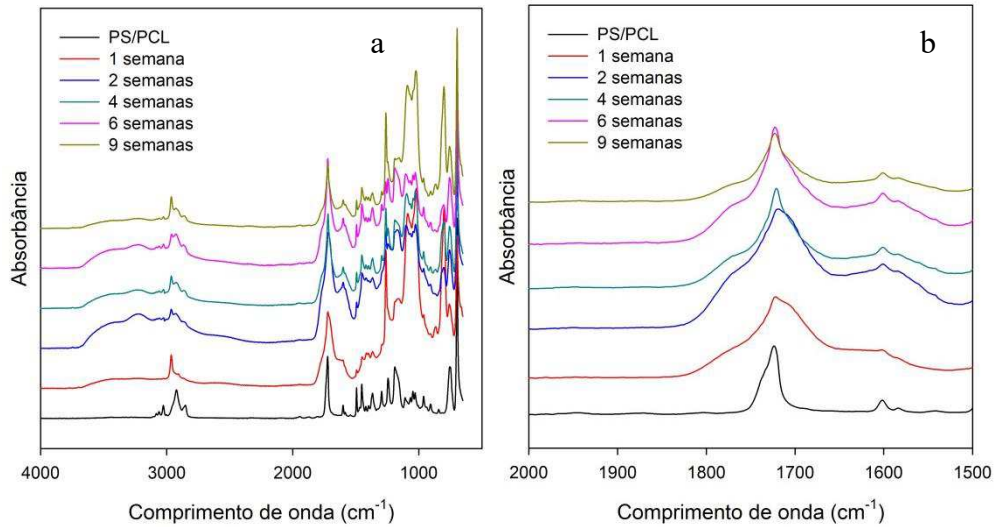


Figura 28 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

Para a blenda PS/PCL/SEBS (Figura 29, a e b) observa-se alterações nas bandas entre 4000 e 3000 cm^{-1} após a segunda semana de exposição e essa segue constante até o fim do ensaio. Da mesma forma, a absorção na região do grupo carbonila surge apenas a partir da segunda semana de exposição. Possivelmente isso ocorreu devido às interações sofridas entre a PCL e o SEBS que em sua própria formação já têm presente grupos carbonilas em diferentes posições na cadeia. Assim, esse alargamento e formação de ombros podem ser possivelmente da formação desses grupos em diferentes zonas no polímero.

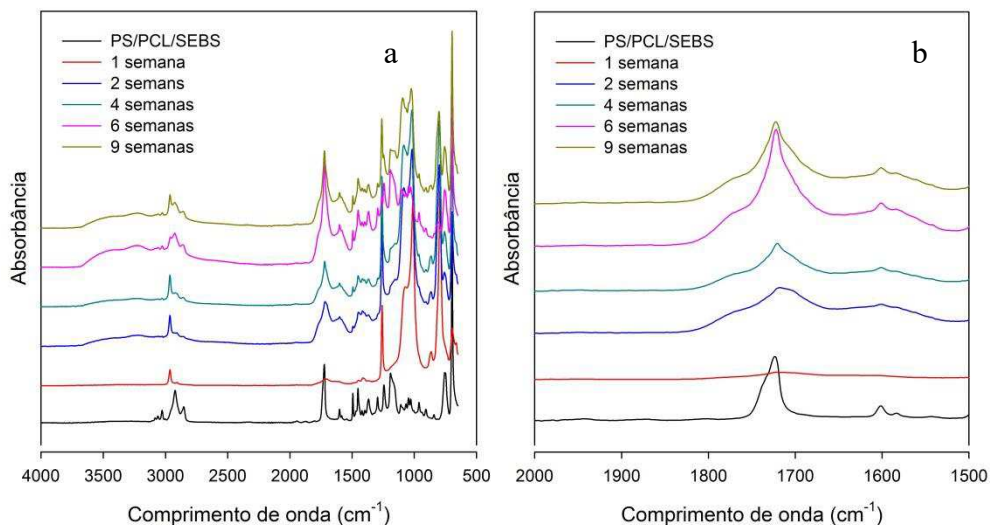


Figura 29 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL/SEBS após os diferentes intervalos de fotodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

4.5 Análise Visual

A Figura 30 ilustra os corpos de prova através de fotografias que registram as amostras antes e após os diferentes tempos de fotodegradação. Foi possível observar o amarelecimento de todas as amostras logo após a primeira semana de exposição e quanto maior foi o tempo de exposição, mais amarelados os corpos de prova ficaram. Também se observa que essa alteração de cor ocorreu apenas na superfície que foi exposta à luz.

O amarelecimento é um claro sinal de degradação e isto ocorre possivelmente devido as mudanças químicas e físicas por conta da absorção de radiação pelos grupos cromóforos (intrínsecos ou extrínsecos) dos polímeros e das blendas.

Segundo De Paolli (2008), os processos fotoquímicos sempre se limitam a camadas de alguns μm de espessura. No caso dos corpos de prova em estudo, ao se romperem no ensaio de tração, foi perceptível que a mudança na coloração ocorreu apenas na superfície irradiada. A explicação para isto é que a radiação provoca excitação e formação de radicais livres quando absorvida e estes radicais são atraídos pelos oxigênios que são abundantes na superfície. Ocorre então, a formação de grupos instáveis como peróxidos e hidroperóxidos que são responsáveis pelas mudanças químicas e físicas das amostras. Em alguns casos, quando ocorrem intervalos com luz e outros sem luz, o oxigênio se difunde para maiores profundidades nas amostras.

No caso em estudo, não houve períodos sem luz. Desta forma, provavelmente, as reações se localizaram apenas na superfície. Esse dado pôde ser inferido pela observação da amostra após sua ruptura, onde pode ser observada a mudança na coloração de uma camada muito fina da superfície da amostra.

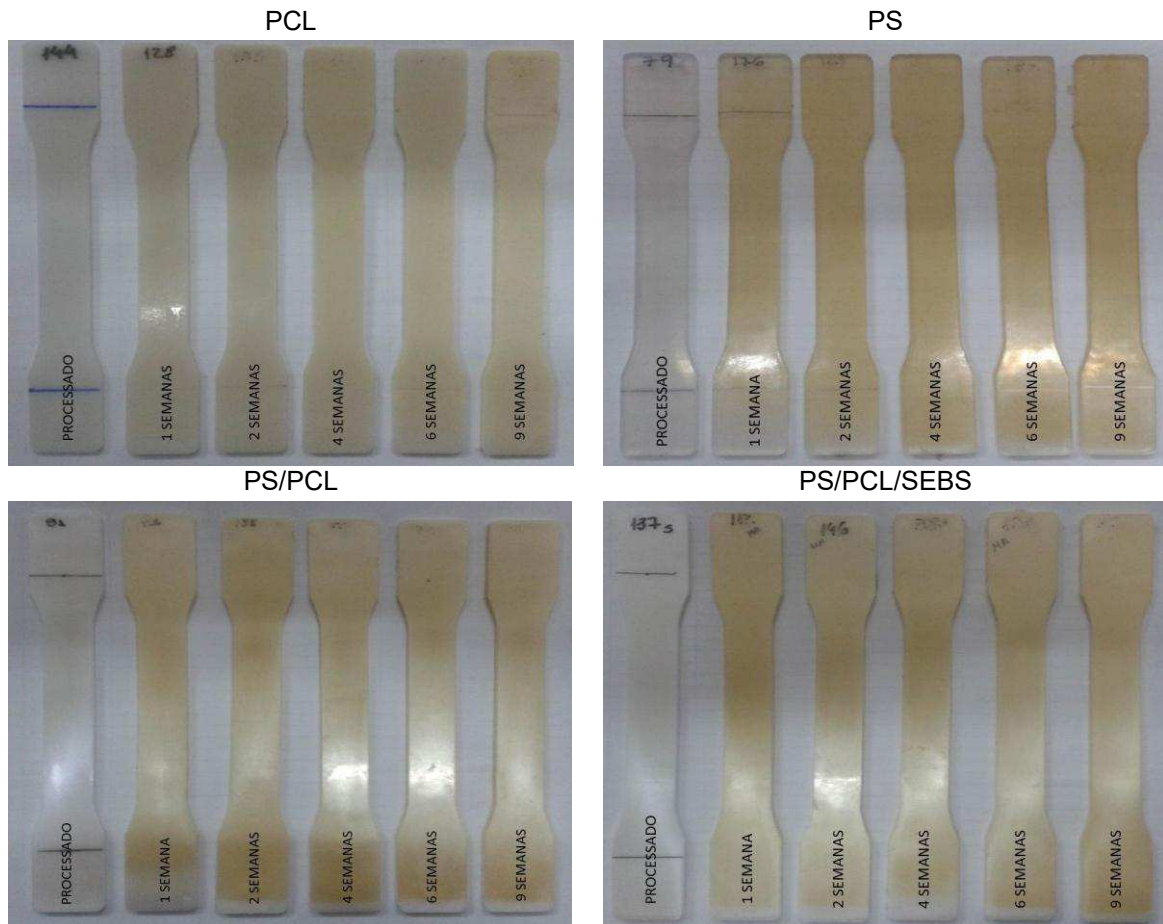


Figura 30 - Fotografias dos corpos de prova antes e após todos os intervalos de fotodegradação.

4.6 Microscopia Ótica – MO

As Figuras 31, 32, 33 e 34 ilustram as micrografias obtidas em microscópio ótico, com aumentos de 10x, dos polímeros e das blendas em estudo, bem como, as modificações da morfologia com os diferentes tempos de exposição à radiação. Para a PCL antes do processo de fotodegradação observa-se uma superfície densa e não porosa. Com a fotodegradação foi possível observar a presença de microfissuras que foram aumentando proporcionalmente ao tempo de exposição e estas tornaram as amostras frágeis e quebradiças refletindo nos seus resultados de módulo e alongamento obtidos e apresentados anteriormente.

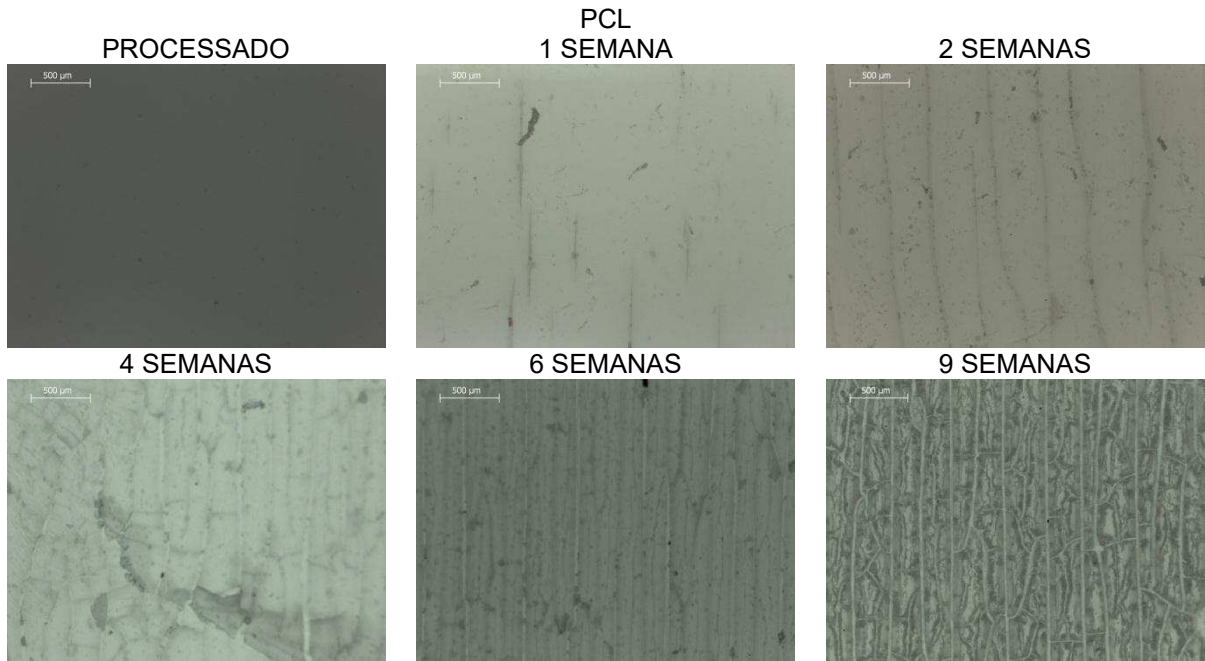


Figura 31 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para a PCL após diferentes intervalos de fotodegradação.

Para o PS, percebe-se a presença de algumas impurezas nos corpos de prova antes do ensaio de tração. Provavelmente, essas impurezas podem ser responsáveis pela absorção da radiação. Após o ensaio, observou-se a presença de poucas microfissuras ao longo do corpo de prova, porém percebeu-se também que não houve muitas modificações como na PCL, o que pode ser um reflexo da pouca alteração nas outras propriedades já discutidas.

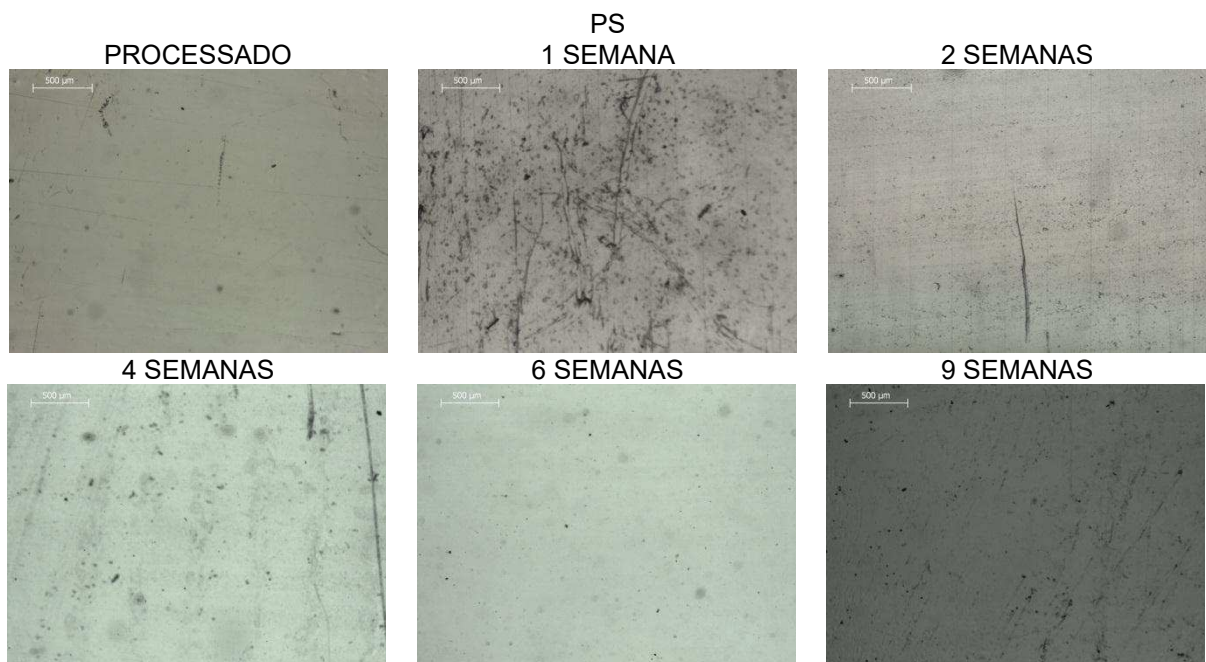


Figura 32 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para o PS após diferentes intervalos de fotodegradação.

Para as blendas não foi possível evidenciar mudanças significativas através das microscopias, Figuras 33 e 34. Para a blenda ternária percebe-se a presença de microfissuras em algumas regiões, mas essas aparecem em pequenas proporções. Isso era esperado uma vez que a blenda tem um teor de 70% de PS e como este não sofreu grandes alterações ao longo do ensaio, isso pode ter sido refletido também nas blendas.

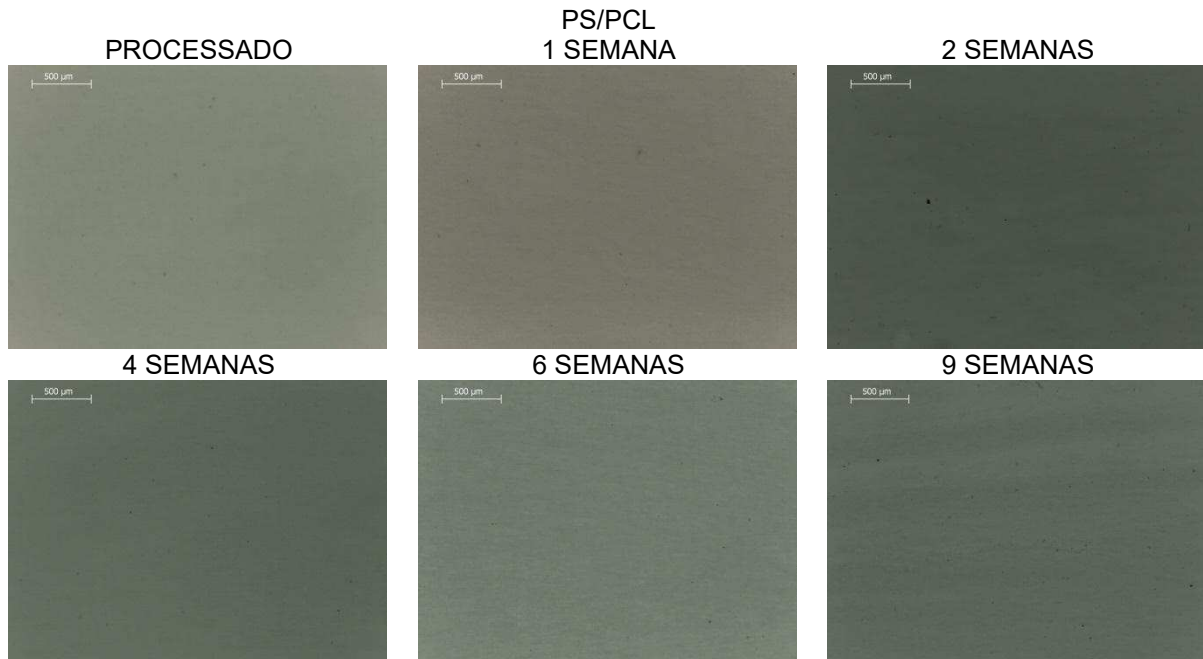


Figura 33 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para a blenda PS/PCL após diferentes intervalos de fotodegradação.



Figura 34 - Micrografias obtidas por Microscopia Ótica para a blenda PS/PCL/SEBS após diferentes intervalos de fotodegradação.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As micrografias apresentadas nas Figuras 35, 36, 37 e 38 são referentes à superfície de fratura do corpo de prova de tração antes e após o ensaio de fotodegradação. Estão apresentadas as micrografias com aumento de 5000x.

Através do MEV é possível observar que a PCL (Figura 35) apresenta morfologia característica de uma fratura dúctil, com evidências de deformação plástica. Com o tempo de exposição, após o intervalo de uma semana, a PCL apresentou uma morfologia com superfície mais lisa, caracterizando uma fratura frágil, confirmando os resultados obtidos por tração. Para os outros tempos de exposição, nota-se uma superfície menos lisa. Para o tempo máximo de exposição de 9 semanas, observa-se o aparecimento de uma morfologia com fibras. Esse comportamento já havia sido reportado por Castilla-Cortazar *et al.* (2012) para a PCL com um tempo de degradação hidrolítica de 59 semanas. Eles observaram a presença de uma estrutura quase que completamente fibrosa e justificaram o acontecimento como sendo uma degradação em massa sofrida pela amostra devido à penetração do meio de degradação (no caso deles, a água) na amostra. Possivelmente, isso aconteceu com a PCL que para o intervalo de tempo estudado apresentou algumas de suas propriedades diminuídas, indicando provavelmente uma degradação em massa.

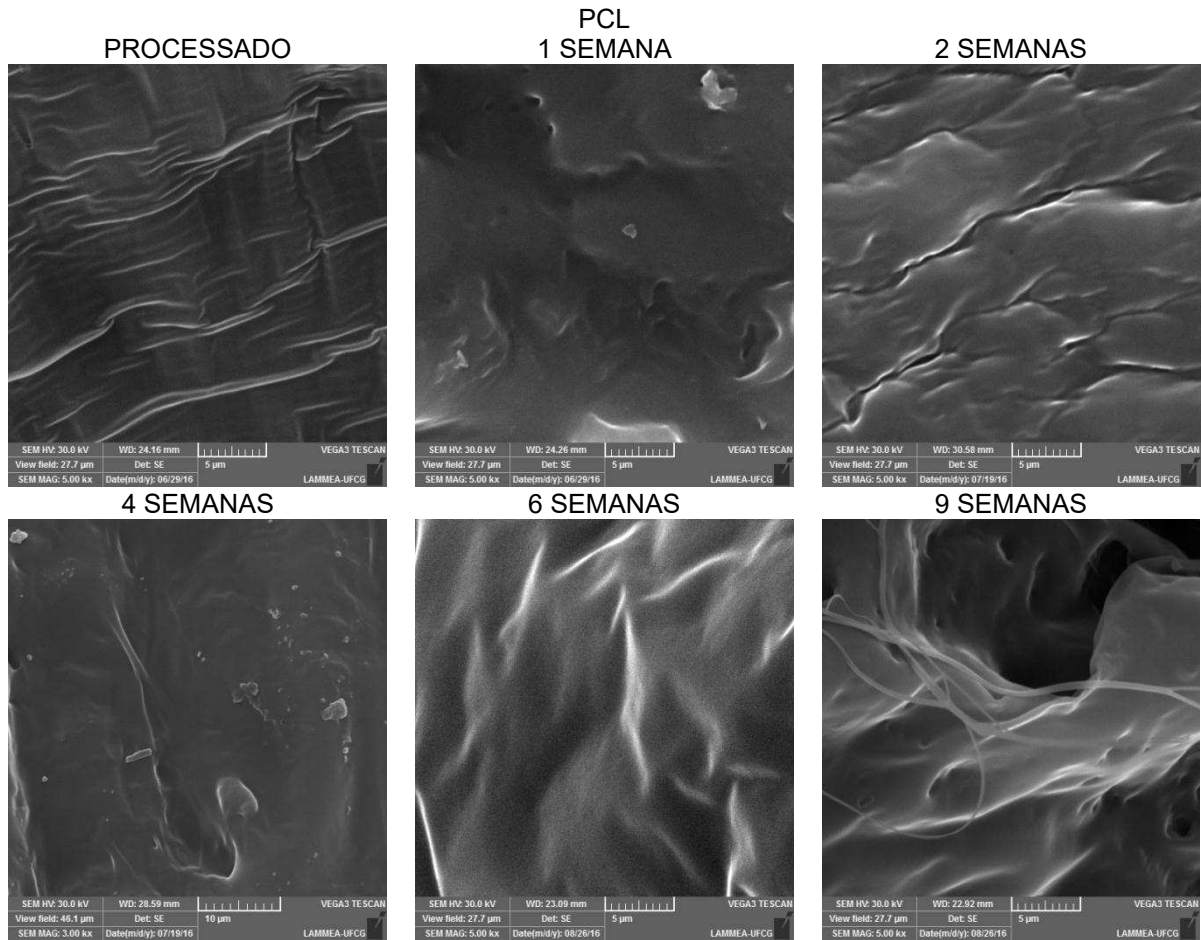


Figura 35 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da PCL com diferentes intervalos de exposição.

O PS apresenta uma superfície irregular e lisa, característica de polímeros frágeis com baixa deformação. Após a exposição observa-se que o PS não sofreu grandes alterações em sua morfologia.

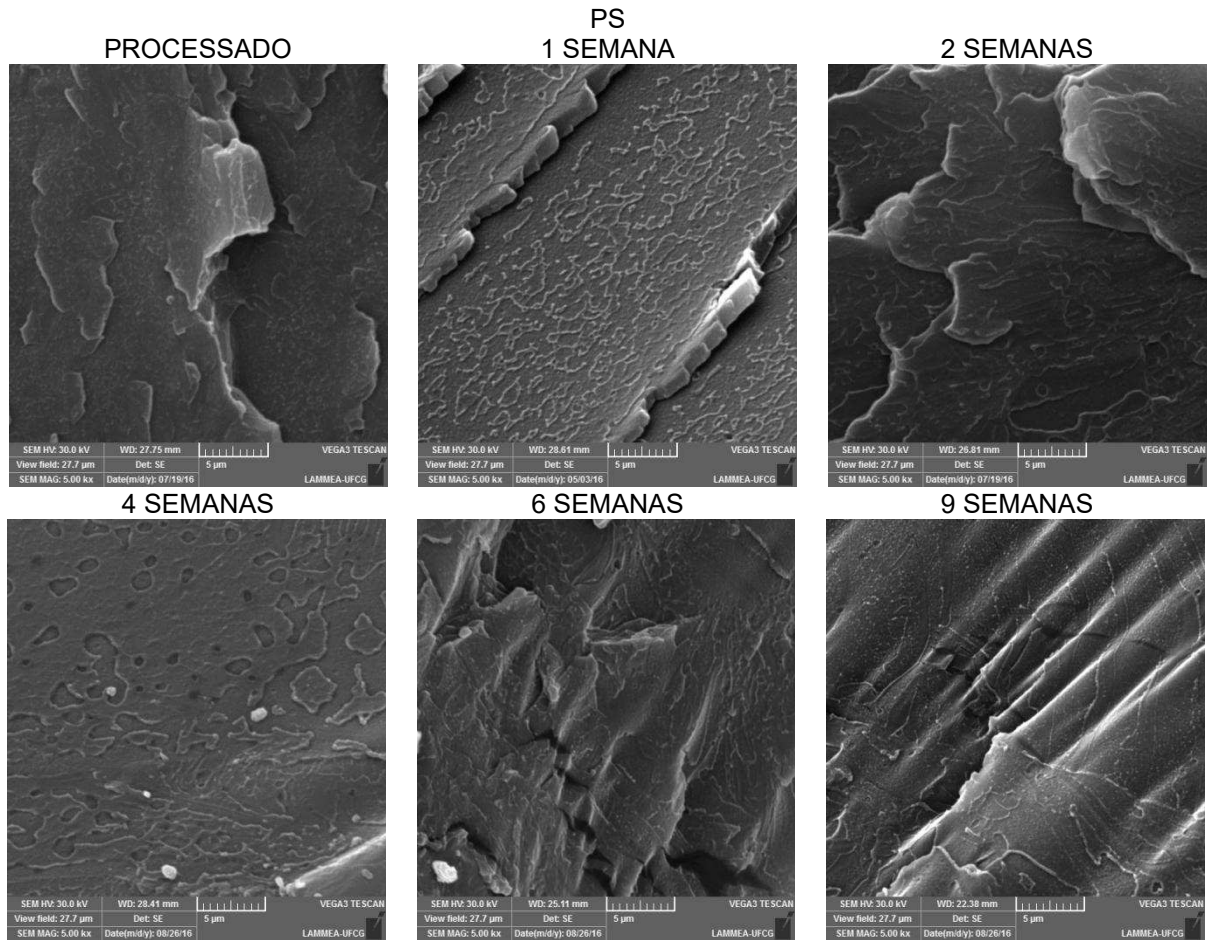


Figura 36 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração do PS com diferentes intervalos de exposição.

Para a blenda PS/PCL (Figura 47) é possível observar a fase PCL na matriz PS como se estivesse sendo alongada. Após uma semana de radiação, nota-se uma diminuição dessas fibrilas na superfície o que pode ser um sinal da degradação do material, em especial da PCL que ao ser analisada pura, com pouco tempo de exposição, já apresentou uma brusca queda no alongamento. Para os maiores intervalos de tempo de exposição, as fibrilas não aparecem mais e a morfologia fica bem semelhante e característica de uma blenda com fratura frágil, com pouca deformação, o que já era esperado devido à matriz frágil de PS.

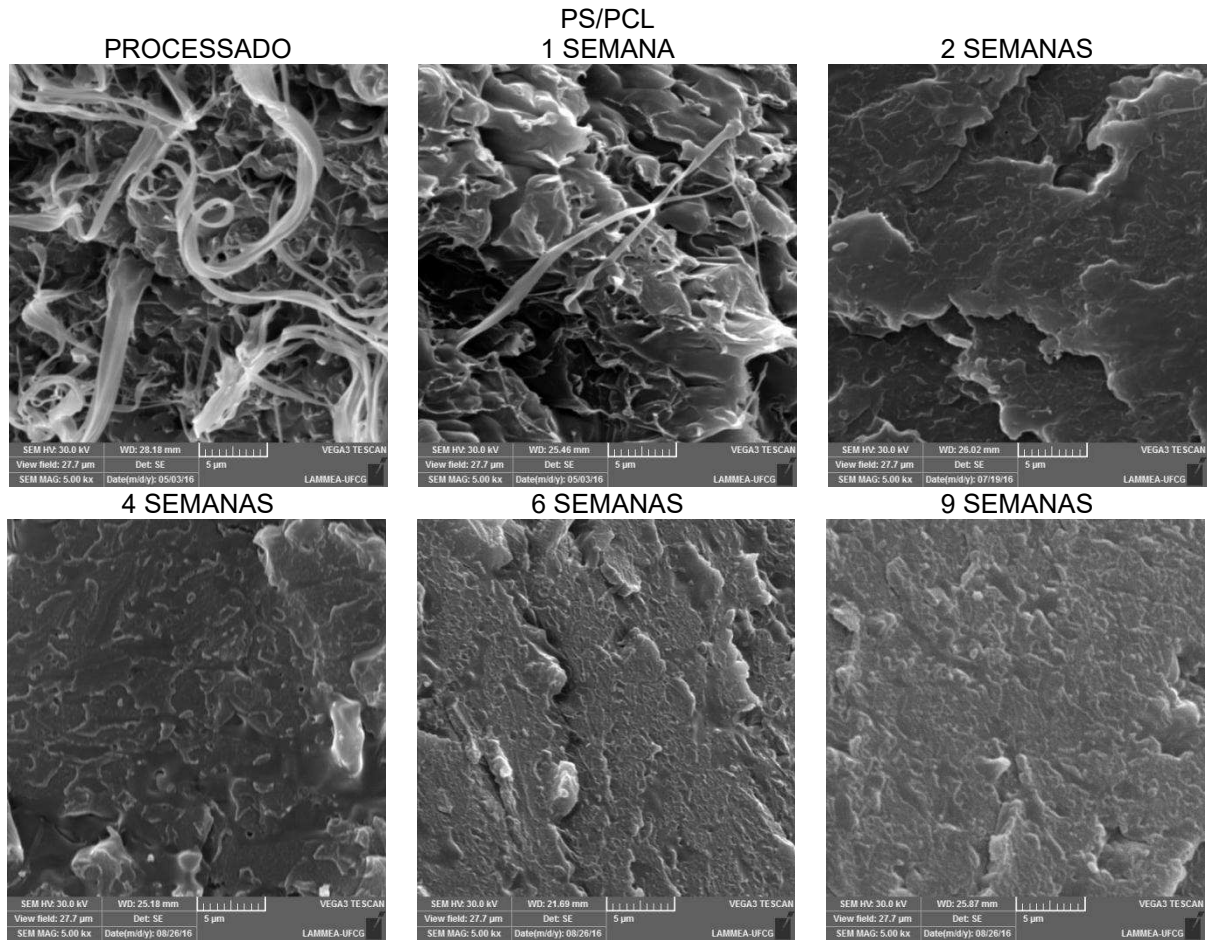


Figura 37 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da blenda PS/PCL com diferentes intervalos de exposição.

Para a blenda PS/PCL/SEBS nota-se a presença de ligações no sentido em que o corpo de prova foi tracionado, ou seja, um indício de interações entre os componentes, promovida pela ação compatibilizante do SEBS na mistura que possivelmente atuou como um tenso ativo na interface, possibilitando a transferência de tensão entre a fase dispersa e a matriz. Essa boa adesão entre as fases ficou confirmada também com os resultados de reometria, reologia e propriedades mecânicas.

Com o tempo de exposição de uma semana, percebe-se a fase dispersa de PCL alongada na matriz. Para maiores tempos de exposição, mudanças na morfologia podem ser observadas, possivelmente atribuídas à degradação da PCL tornando assim a blenda frágil, apesar dos valores para as perdas mecânicas não serem tão expressivas.

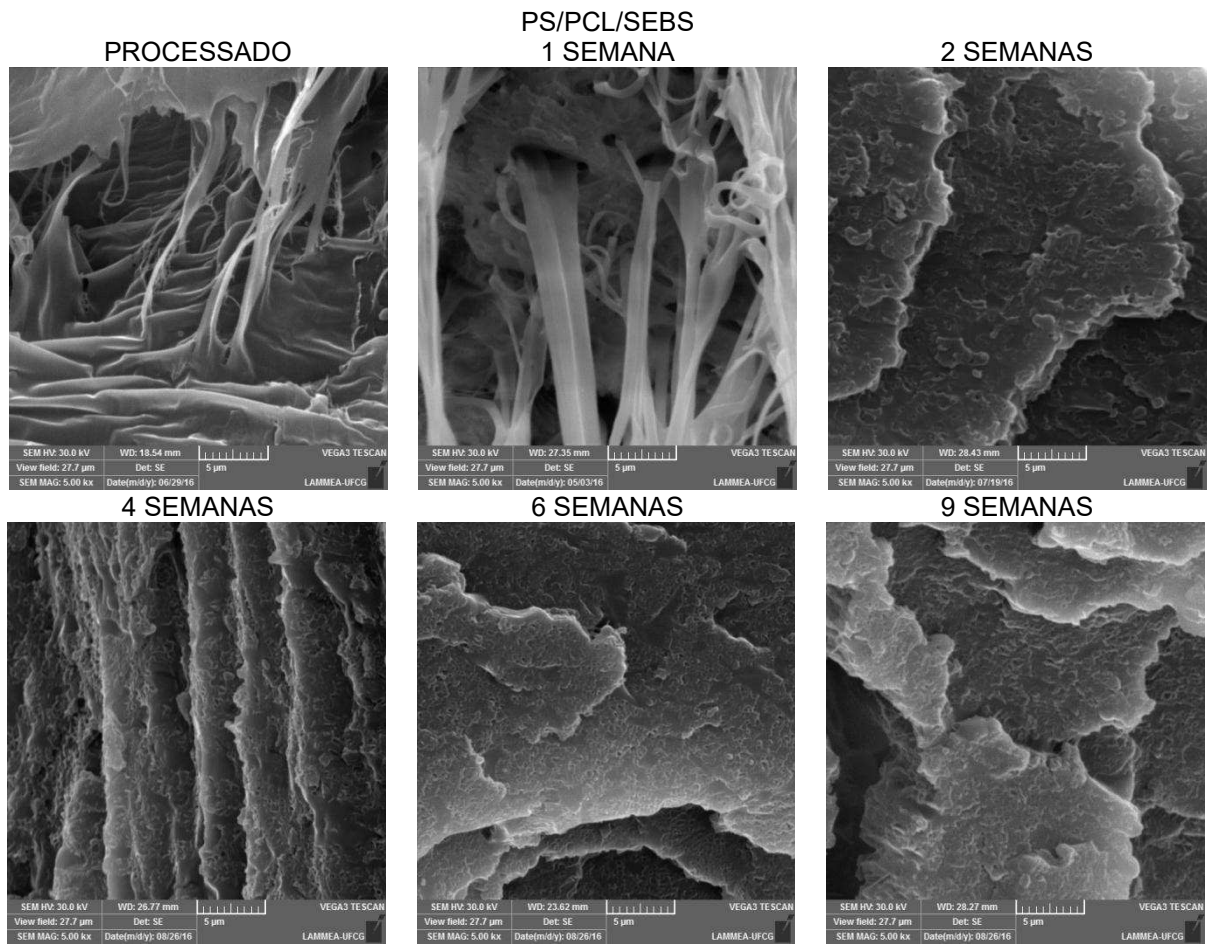


Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova de tração da blenda PS/PCL/SEBS com diferentes intervalos de exposição

2ª ETAPA – Resultados obtidos após o ensaio de biodegradação

4.8 Reometria Oscilatória

A Figura 39 (a, b, c e d) ilustra o efeito do tempo de biodegradação no módulo de armazenamento para a PCL, PS, PS/PCL e PS/PCL/SEBS, respectivamente. Na Figura 39(a) é possível observar que o módulo seguiu uma tendência para a PCL, ou seja, quanto maior o intervalo de tempo submetido à biodegradação, maior foi o valor absoluto da curva para baixas frequências (0,1 - 1 rad/s). Esse comportamento é um indício de um aumento na rigidez do material. Esse aumento na rigidez também foi confirmado pelo aumento do módulo elástico da PCL que pode ser visualizado na Tabela 8.

O módulo de armazenamento do PS e das blendas, não foi alterado em função do tempo de biodegradação. Para essas composições, de acordo com os resultados obtidos, a biodegradação não provocou alteração nos sistemas e as propriedades se mantiveram similares às da matriz do PS.

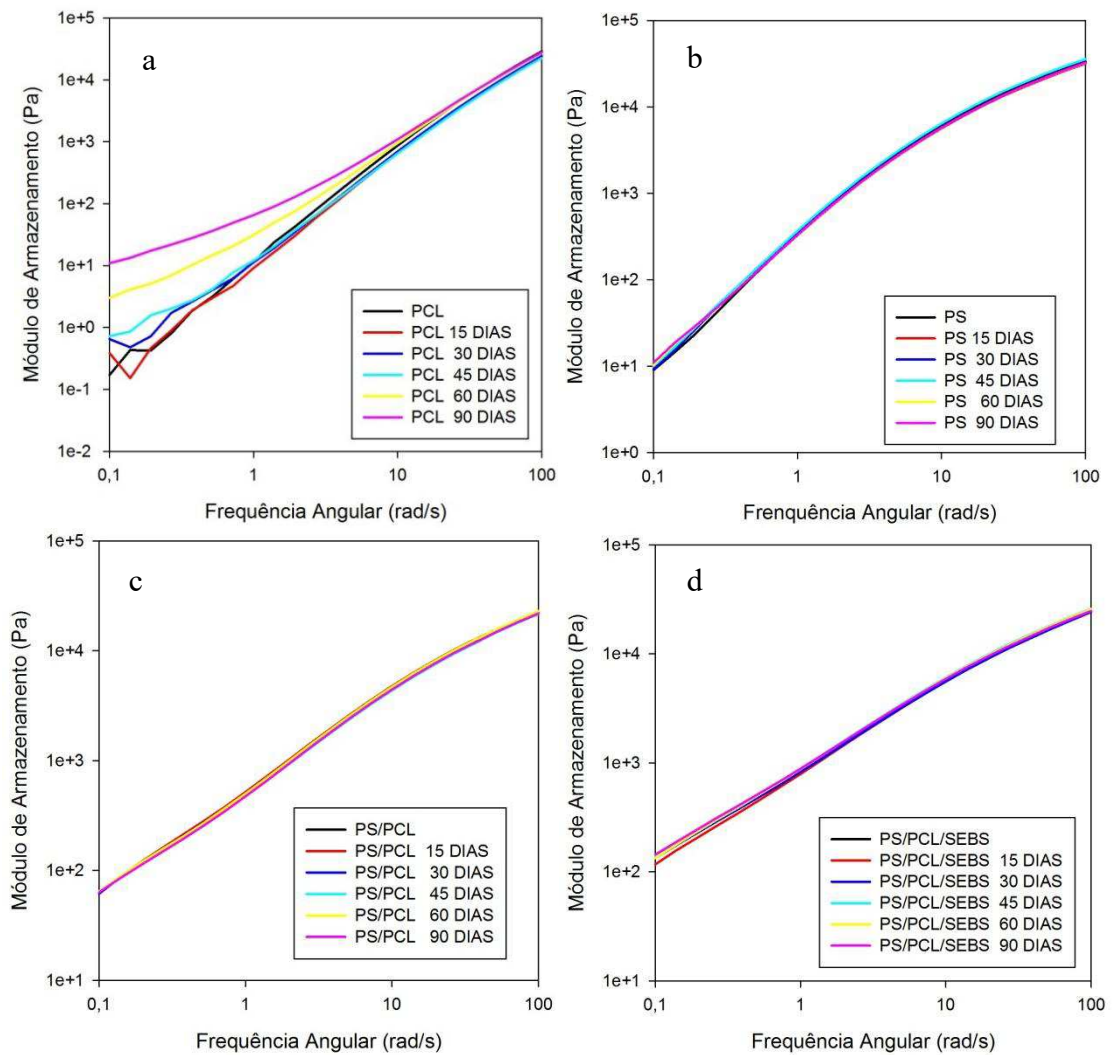


Figura 39 - Módulo de Armazenamento (G') versus Frequência para (a)PCL, (b) PS, (c) PS/PCL e (d) PS/PCL/SEBS.

A Figura 40 (a, b, c, d) ilustra o Módulo de Perda (G'') para a PCL, PS, PS/PCL e PS/PCL/SEBS, respectivamente. Para a PCL, Figura 40(a), observa-se a mesma tendência que para o módulo de armazenamento, ou seja, quanto maior o tempo submetido ao ensaio de biodegradação, maior o valor observado. Para essa propriedade as curvas se aproximaram muito, ficando difícil sua identificação e separação. Para as outras composições (Figura 40 b, c, d) o comportamento foi o mesmo observado para o módulo de armazenamento, não ocorrendo alteração ao longo do ensaio.

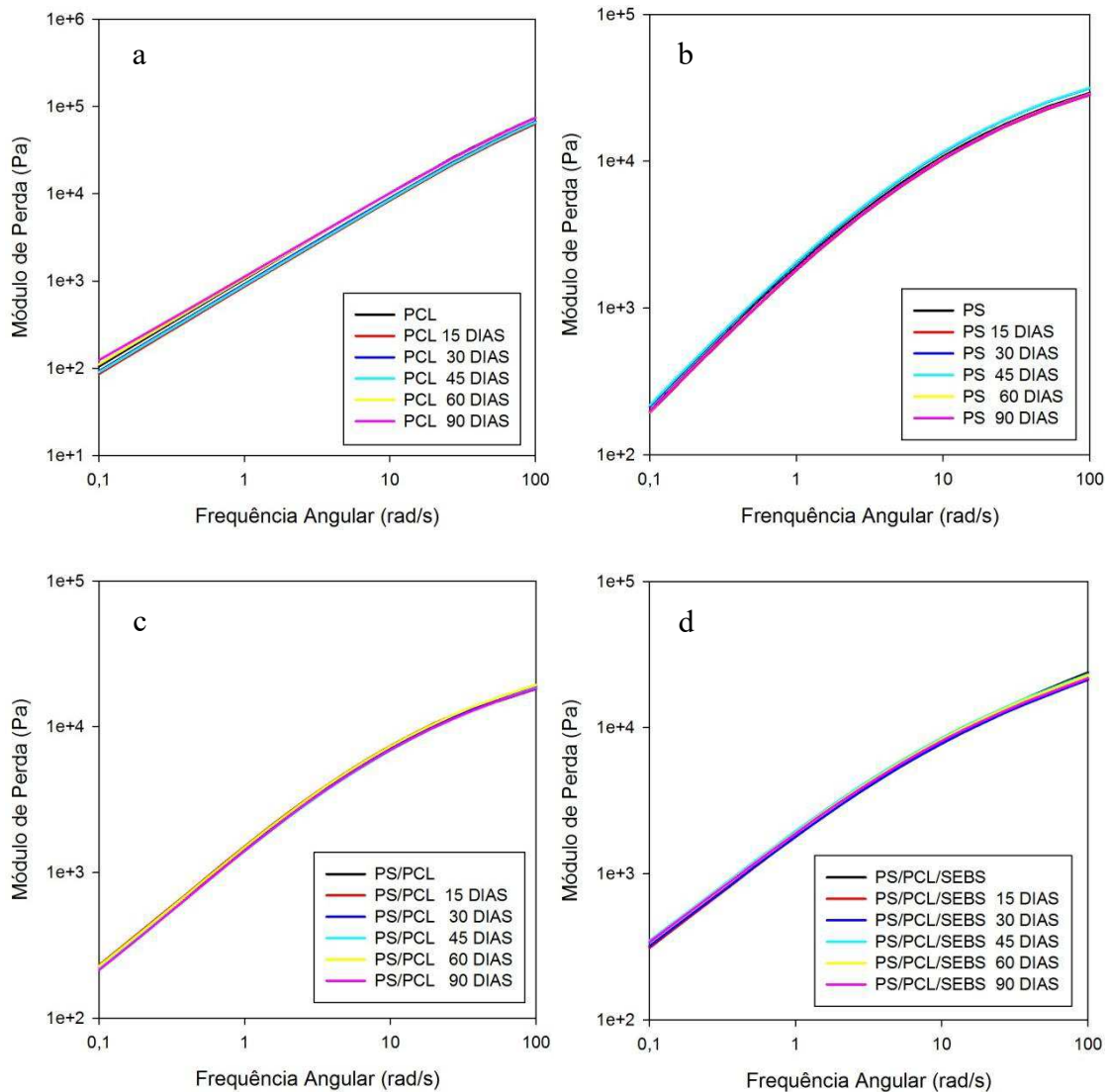


Figura 40 - Módulo de Perda (G'') versus Frequência para (a) PCL, (b) PS, (c) PS/PCL e (d) PS/PCL/SEBS.

A Figura 41 (a, b, c, d) ilustra a Viscosidade Complexa versus Frequência para a PCL, PS, PS/PCL e PS/PCL/SEBS. Para a PCL, observa-se que para os maiores tempos de biodegradação (60 e 90 dias), o valor absoluto para baixas frequências foi maior que para a PCL processada, e que os outros intervalos de exposição (15, 30 e 45) apresentaram menor valor que para a PCL.

Para o PS e para as blendas essa propriedade apresentou resultado semelhante aos módulos de armazenamento e de perda, não havendo para esse ensaio mudanças aparentes e significativas. Isso indica que o PS e as blendas não foram suscetíveis ao ensaio de biodegradação e o mesmo não provocou alterações que pudessem ser visualizadas, nas condições submetidas para este ensaio.

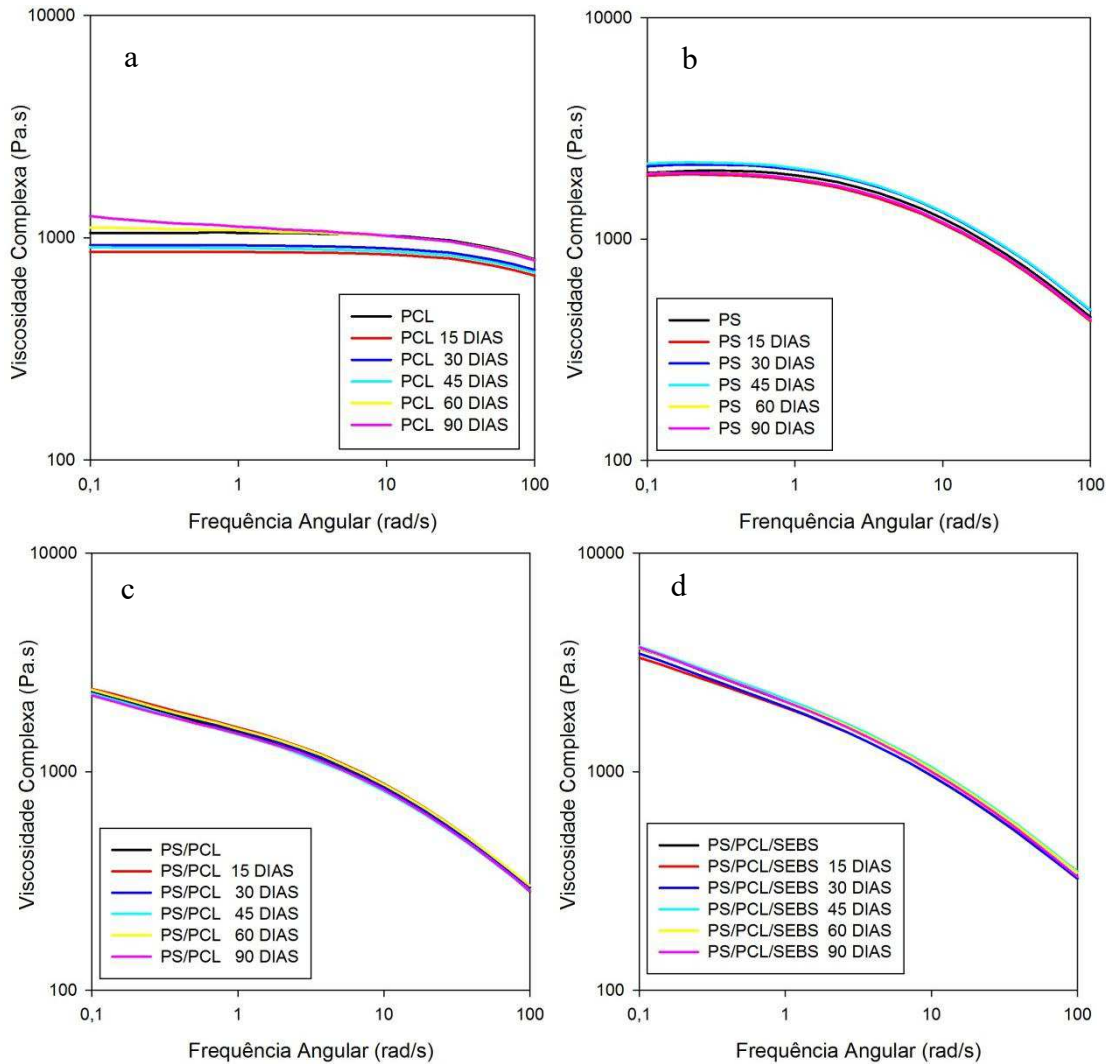


Figura 41 - Viscosidade Complexa versus Frequência para (a) PCL, (b) PS, (c) PS/PCL e (d) PS/PCL/SEBS

4.9 Ensaio Mecânico de Tração

As Tabelas 8, 9, 10 e 11 e a Figura 42 (a, b, c, d) ilustram os valores obtidos para módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão na ruptura e alongamento até a ruptura para as amostras submetidas ao ensaio de biodegradação por tempos de até 90 dias.

Tabela 8 – Módulo de Elasticidade para a PCL, PS e as blendas em todos os intervalos de biodegradação

Módulo de Elasticidade (MPa)						
Composição	Processado	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	90 dias
PCL	153,10±14,40	238,79±18,30	278,62±5,62	270,53±25,50	204,28±16,36	79,69±12,10
PS	1330,66±88,04	1304,02±79,54	1291,37±61,18	1600,18±70,72	1402,97±37,91	1335,1±121,5
PS/PCL	585,26±26,5	762,34±29,50	1110,49±33,48	1103,92±30,77	1105,10±49,26	1157,8±31,3
PS/PCL/SEBS	541,58±25,7	929,46±47,56	989,27±44,40	1042,89±67,26	1035,90±68,65	1081,5±26,7

Tabela 9 - Tensão Máxima para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de biodegradação

Tensão Máxima (MPa)						
Composição	Processado	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	90 dias
PCL	17,84±4,38	19,82±1,25	19,36±0,47	17,07±1,87	6,38±1,07	0,66±0,01
PS	37,75±3,43	28,71±2,44	27,54±1,41	35,17±1,98	32,85±3,25	33,06±1,94
PS/PCL	24,98±2,58	27,86±0,51	32,40±1,20	28,95±2,12	27,67±1,62	30,79±2,18
PS/PCL/SEBS	23,71±1,27	27,02±0,95	27,49±0,58	27,92±1,25	28,61±1,82	28,27±0,73

Tabela 10 - Tensão na Ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de biodegradação

Tensão na Ruptura (MPa)						
Composição	Processado	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	90 dias
PCL	20,37±1,99	15,37±0,74	14,52±0,79	13,77±1,52	5,59±0,47	0,51±0,21
PS	37,64±3,43	28,49±2,43	27,33±1,40	35,07±2,06	32,01±3,65	33,87±3,72
PS/PCL	32,76±0,80	26,97±1,99	32,21±1,18	27,91±2,36	24,38±2,48	30,31±2,29
PS/PCL/SEBS	25,26±0,59	25,93±1,09	25,91±0,51	25,96±0,85	25,63±0,88	25,19±1,02

Tabela 11 - Alongamento até a Ruptura para o PS, PCL e as blendas em todos os intervalos de biodegradação

Alongamento até a Ruptura (%)						
Composição	Processado	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	90 dias
PCL	>418	389,36±9,20	13,96±3,24	10,40±0,77	7,13±1,47	5,81±1,28
PS	7,09±0,77	5,28±0,43	6,06±0,42	5,46±0,75	5,71±0,45	6,07±0,67
PS/PCL	8,38±1,6	9,01±0,80	8,69±0,45	5,74±0,32	7,75±0,76	5,89±0,43
PS/PCL/SEBS	9,57±1,78	7,21±0,73	8,29±1,13	7,92±1,61	11,01±0,98	8,09±0,90

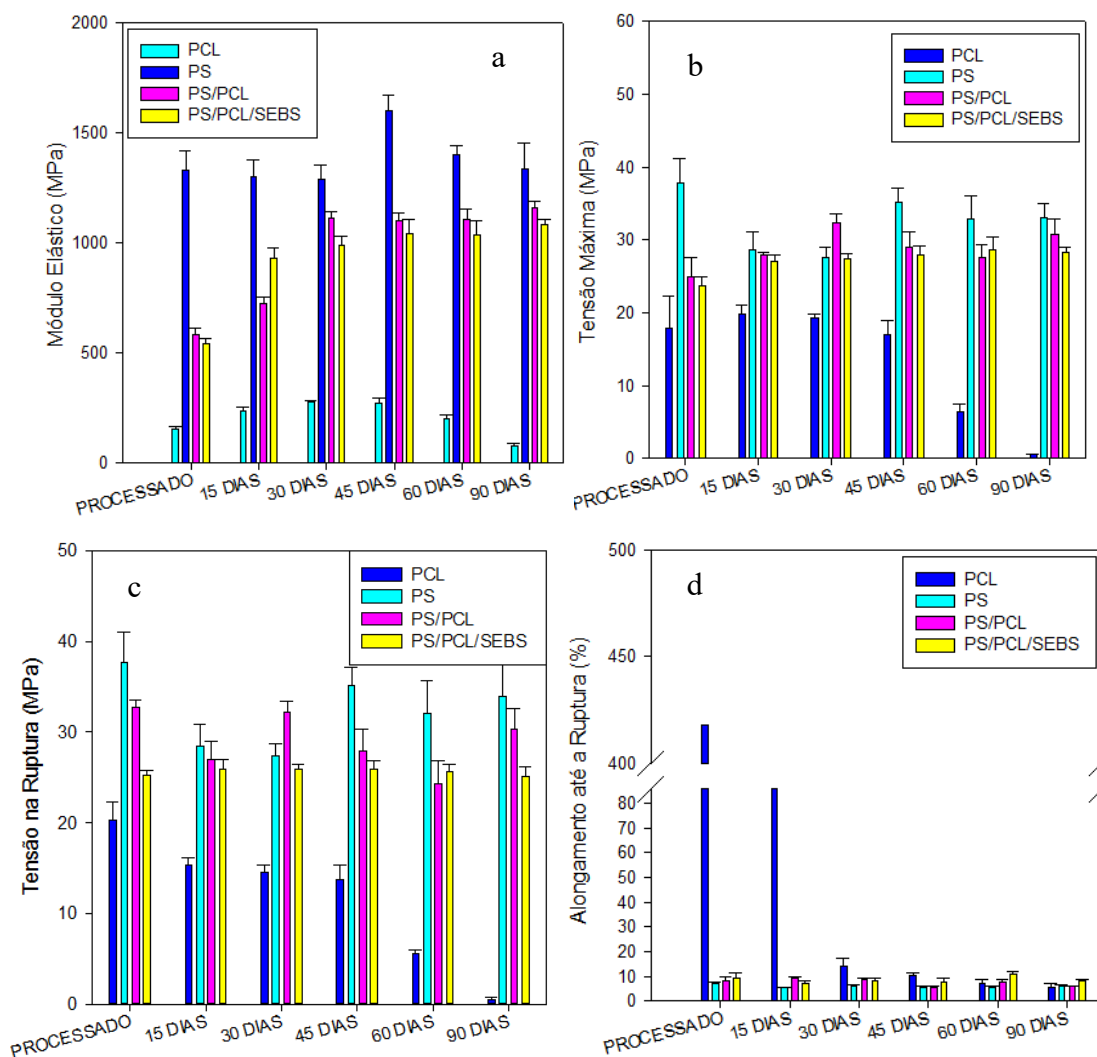


Figura 42 - Módulo de Elasticidade (a), Tensão Máxima (b), Tensão na Ruptura (c) e Alongamento até a Ruptura (d) para a PCL, PS e blendas após ensaio de biodegradação.

Para a PCL, observa-se uma redução bastante pronunciada do alongamento até a ruptura. Com apenas 30 dias de ensaio, o alongamento já apresenta uma diminuição de 96,6%; com 60 dias essa diminuição é ainda mais pronunciada de 98,29% e, para o máximo de dias o valor para o alongamento da PCL já se compara aos valores obtidos para o PS que é um polímero extremamente frágil e quebradiço.

Para o PS e suas blendas, o comportamento após o tempo de ensaio foi similar. Ocorreu aumento para o módulo de elasticidade e da tensão na ruptura e uma discreta diminuição no alongamento até a ruptura. A matriz apresentou resistência ao ensaio e as blendas, apesar da presença de um polímero biodegradável na mistura, não apresentaram grandes alterações para esse resultado.

Alguns autores como Pereira *et al.* (2008) e Campos *et al.* (2010) estudaram a biodegradação em solo de outros polímeros, PP/PHB-V e PCL/PP, respectivamente, e observaram que a presença de polímeros convencionais na blenda dificultam a biodegradação. Assim, os resultados obtidos para o ensaio mecânico e por reometria oscilatória corroboram com os resultados observados pelos autores citados.

4.10 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

As Figuras 43, 44, 45 e 46 ilustram os espectros de FTIR para a PCL, PS e PS/PCL e PS/PCL/SEBS antes e após o ensaio de biodegradação. A Figura 43 ilustra o espectro da PCL. Algumas alterações ocorreram e o comportamento foi semelhante ao observado para o polímero fotodegradado (Figura 34). Ocorreu alteração do pico referente à carbonila, ou seja, seu alargamento. Porém, observa-se que a fotodegradação alterou mais o espectro do que a biodegradação. Provavelmente, porque a fotodegradação é fortemente influenciada pela incidência de luz ao polímero que pode provocar a presença de radicais livres que desencadeiam a degradação. Já na biodegradação, ocorre pouca incidência de luz e a degradação ocorre praticamente apenas pela presença de micro-organismos e não de luz.

Para o PS (Figura 44) e para as blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS (Figuras 45 e 46), o espectro apresentou alterações pouco significativas, indicando que a biodegradação não alterou a estrutura química dos materiais e que, em comparação com a fotodegradação, a biodegradação agrediu menos o polímero apesar da presença de um polímero biodegradável no sistema. Esses resultados corroboram com os obtidos para as propriedades mecânicas e reometria oscilatória.

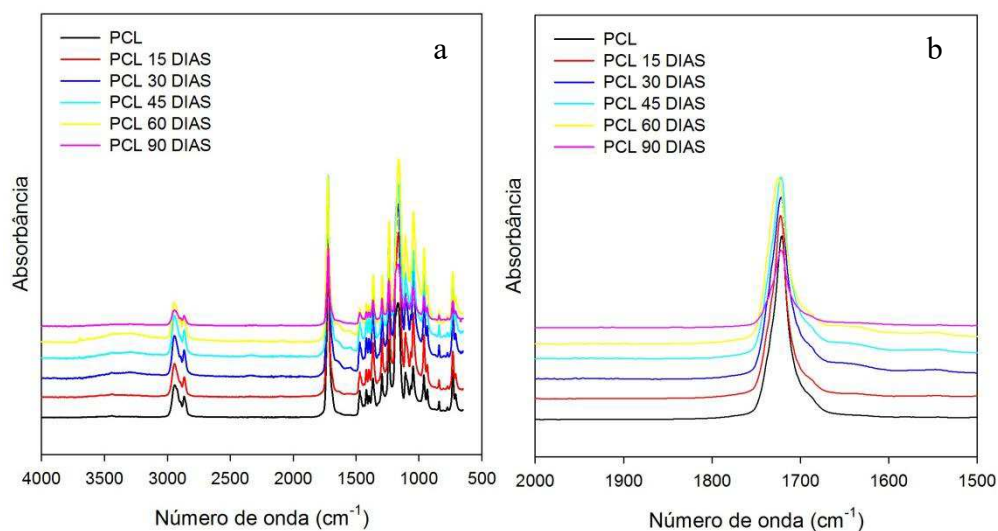


Figura 43 - a) Espectros de FTIR da PCL após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

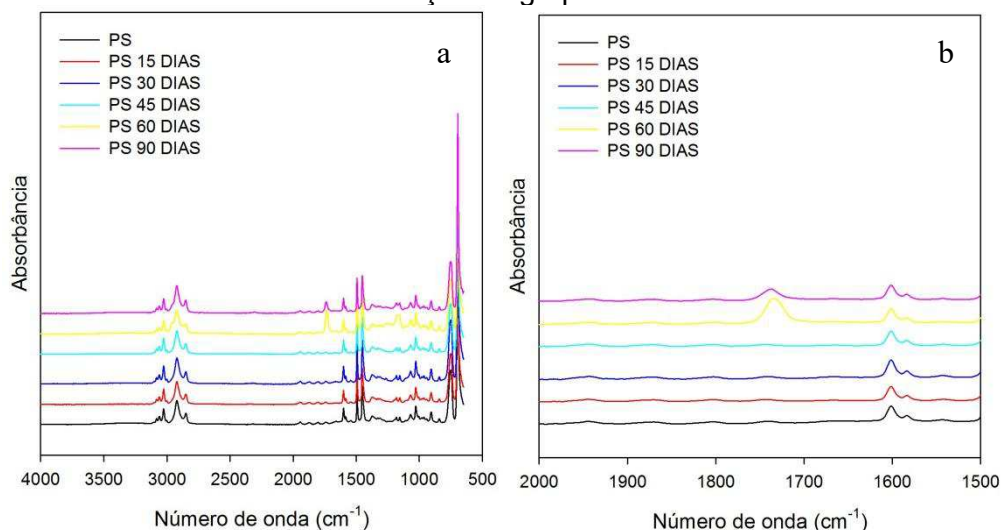


Figura 44 - a) Espectros de FTIR do PS após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

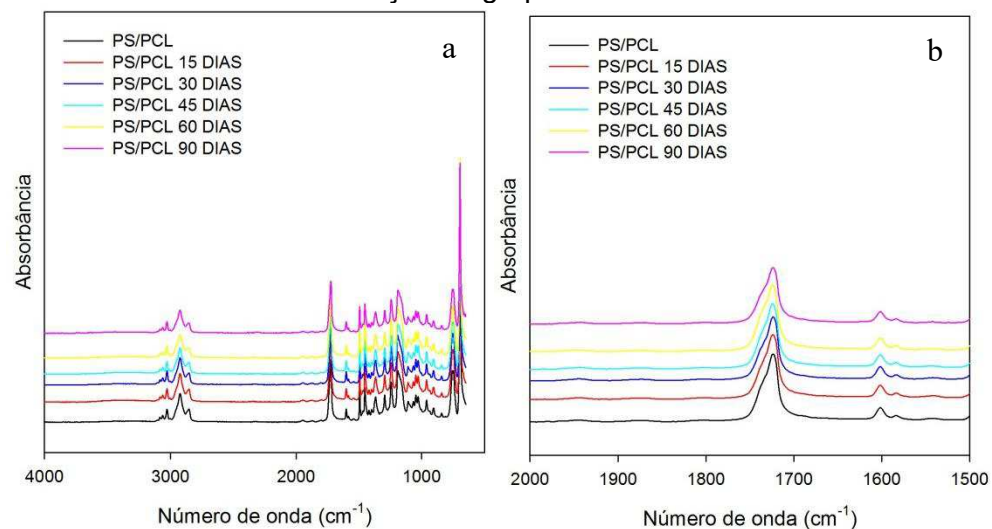


Figura 45 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

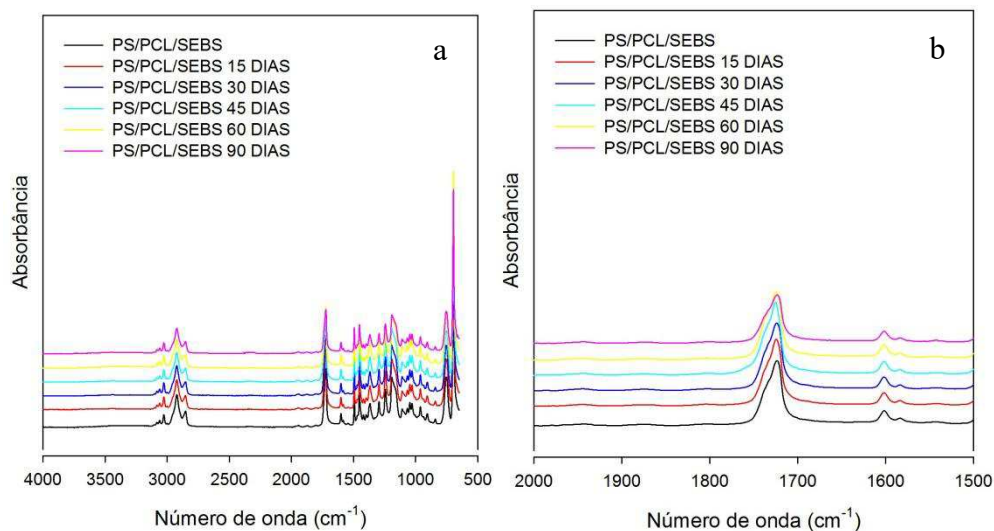


Figura 46 - a) Espectros de FTIR da blenda PS/PCL/SEBS após os diferentes intervalos de biodegradação e b) Espectros de FTIR referentes à absorção do grupo carbonila.

4.11. Perda de Massa

A análise da perda de massa em função do tempo de biodegradação está apresentada nas Tabelas 12 e 13 para os polímeros puros e para as blendas, respectivamente. Para a PCL, observa-se um comportamento coerente e linear. Ocorre a perda de massa desde o primeiro intervalo em estudo e esta perda vai aumentando conforme o aumento de tempo no ensaio, até atingir o máximo de tempo em um valor de 9,3% em perda que é bastante significativo.

Esse valor de perda de massa apresentado para a PCL se torna mais expressivo quando comparado com do PS que apresenta, mesmo com o máximo de tempo no ensaio, perda de apenas 0,47%, bem como, as blendas. Dessa forma, esse resultado corrobora com todos os outros resultados obtidos nessa tese para biodegradação. Todos os resultados indicaram que o PS e as blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS não foram suscetíveis a este ensaio e que mesmo com a inserção da PCL ao sistema, a biodegradação foi mínima.

A perda de massa ocorrida na PCL já era esperada uma vez que esse polímero é suscetível ao ataque de microrganismos e que eles provocam a erosão do polímero e a cisão de suas cadeias,

Tabela 12- Valores de Perda de Massa após a biodegradação para a PCL e para o PS

Composição	Perda de Massa (%)	Composição	Perda de Massa (%)
PCL	0	PS	0
PCL 15 DIAS	-0,31	PS 15 DIAS	-0,17
PCL 30 DIAS	-0,77	PS 30 DIAS	-0,21
PCL 45 DIAS	-1,16	PS 45 DIAS	-0,24
PCL 60 DIAS	-2,39	PS 60 DIAS	-0,19
PCL 90 DIAS	-9,30	PS 90 DIAS	-0,47

Tabela 13 - Valores de Perda de Massa após a biodegradação para as blendas.

Composição	Perda de Massa (%)	Composição	Perda de Massa (%)
PS/PCL	0	PS/PCL/SEBS	0
PS/PCL 15 DIAS	-0,26	PS/PCL/SEBS 15 DIAS	-0,25
PS/PCL 30 DIAS	-0,28	PS/PCL/SEBS 30 DIAS	-0,22
PS/PCL 45 DIAS	-0,22	PS/PCL/SEBS 45 DIAS	-0,27
PS/PCL 60 DIAS	-0,29	PS/PCL/SEBS 60 DIAS	-0,30
PS/PCL 90 DIAS	-0,22	PS/PCL/SEBS 90 DIAS	-0,52

4.12 Análise Visual

A Figura 47 apresenta as fotografias obtidas dos corpos de prova após o ensaio de biodegradação. Para a PCL, observa-se mudança na coloração das amostras confirmando a atuação dos micro-organismos neste material. Além disso, a amostra se tornou áspera e quebradiça. Esses resultados corroboram com as mudanças observadas nos valores para as propriedades mecânicas da PCL e para a perda de massa.

Para o PS e suas blendas, mesmo após terem sido submetidos ao ensaio, as amostras não apresentaram mudanças na coloração e nem na estrutura física, indicando que esse tipo de ensaio não foi eficiente na degradação dos sistemas. Assim, percebe-se que a característica da matriz PS predominou em relação à PCL. Os resultados obtidos corroboram com os outros resultados analisados ao longo dessa tese, uma vez que, para o PS e suas blendas, ocorreram poucas alterações na reometria oscilatória e poucas alterações no ensaio mecânico.

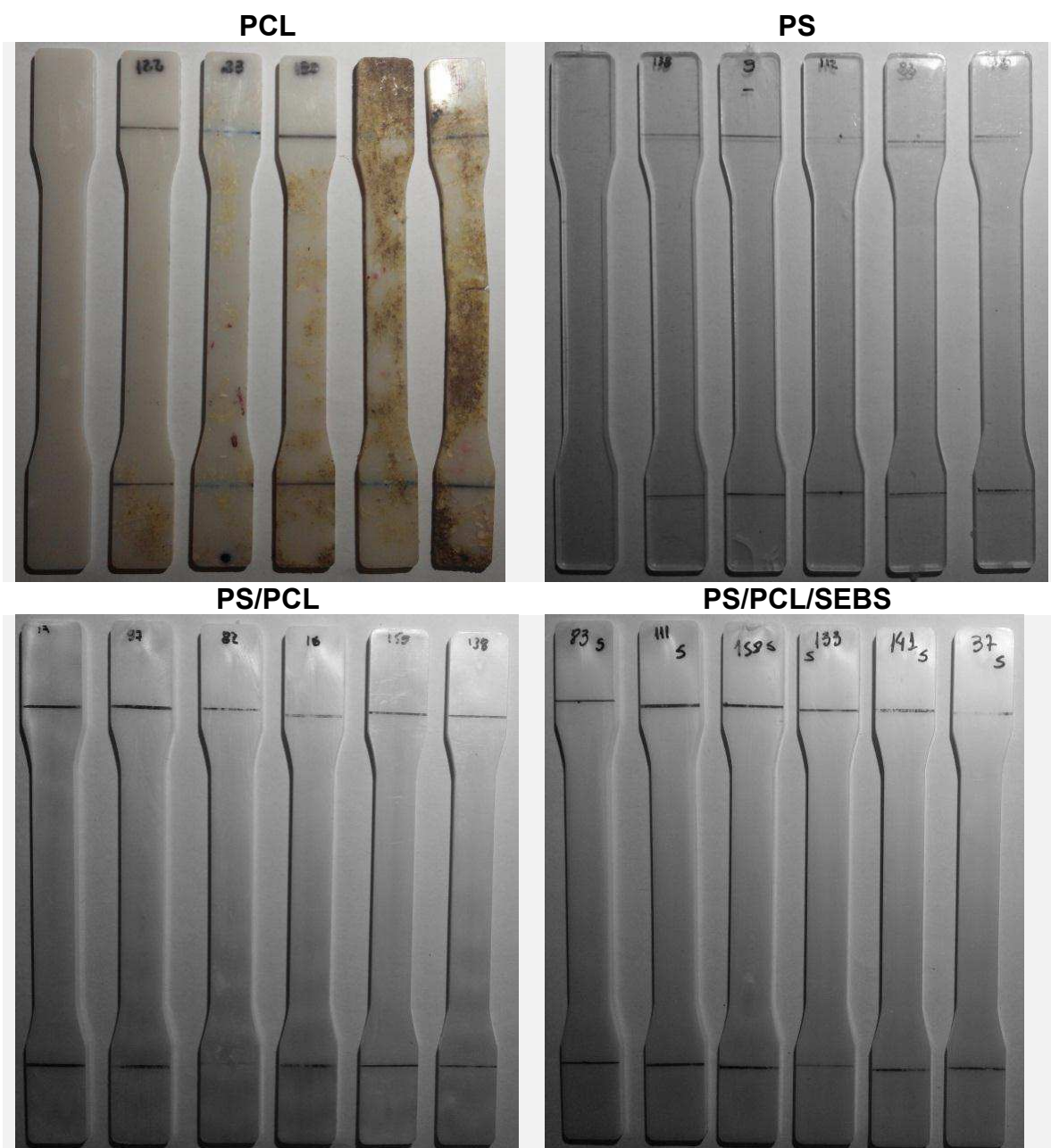


Figura 47 - Fotografias das amostras antes e após os experimentos de biodegradação

4.13 Microscopia Ótica - MO

As Figuras 48, 49, 50 e 51 ilustram as imagens obtidas no Microscópio Ótico para os polímeros e as blendas, após os intervalos do ensaio de biodegradação.

Na Figura 48 é possível visualizar as imagens da PCL após a biodegradação. Observa-se a presença de micro-organismos nas amostras e que esses causaram erosão na superfície e ocasionaram a formação de fissuras ao longo do corpo de prova. Além disso, em todos os corpos de prova houve uma mudança da coloração

que segundo Fechine (2013), essa mudança de coloração é comum em polímeros quando expostos à biodegradação uma vez que alguns microrganismos produzem pigmentos e esses se difundem pela matriz polimérica, explicando assim a mudança na coloração sofrida pela PCL. Para o máximo de dias no ensaio, 90 dias, o corpo de prova ficou extremamente frágil e com rachaduras em toda a superfície, indicando uma degradação com erosão em massa. Esses resultados confirmam os valores obtidos no ensaio mecânico, em especial para o alongamento até a ruptura.

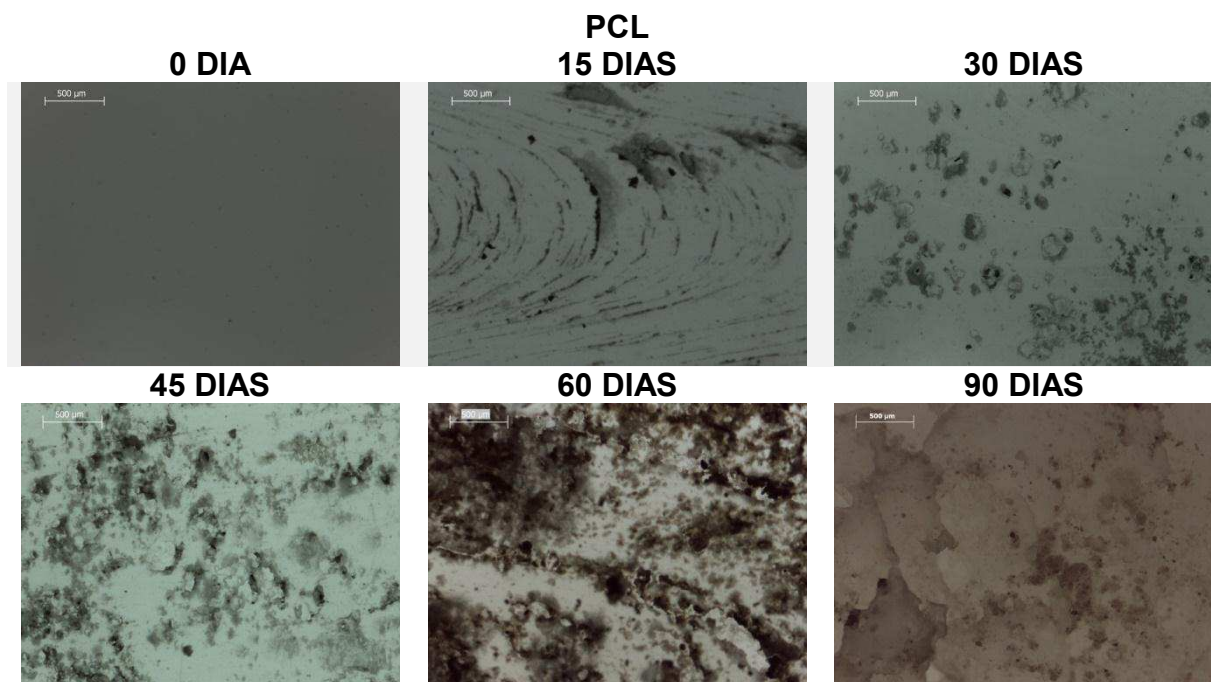


Figura 48 – Imagens obtidas por MO da PCL após todos os intervalos de biodegradação

A partir das imagens de MO observadas nas Figuras 49, 50 e 51 não foi possível observar mudanças significativas na morfologia do PS e das blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS. Mesmo após o máximo de tempo, 90 dias, as amostras mantiveram as propriedades e a morfologia, o que indica que esse ensaio não foi eficiente para a biodegradação destes sistemas apesar da presença de um polímero biodegradável. As propriedades ficaram semelhantes àsquelas da matriz PS.

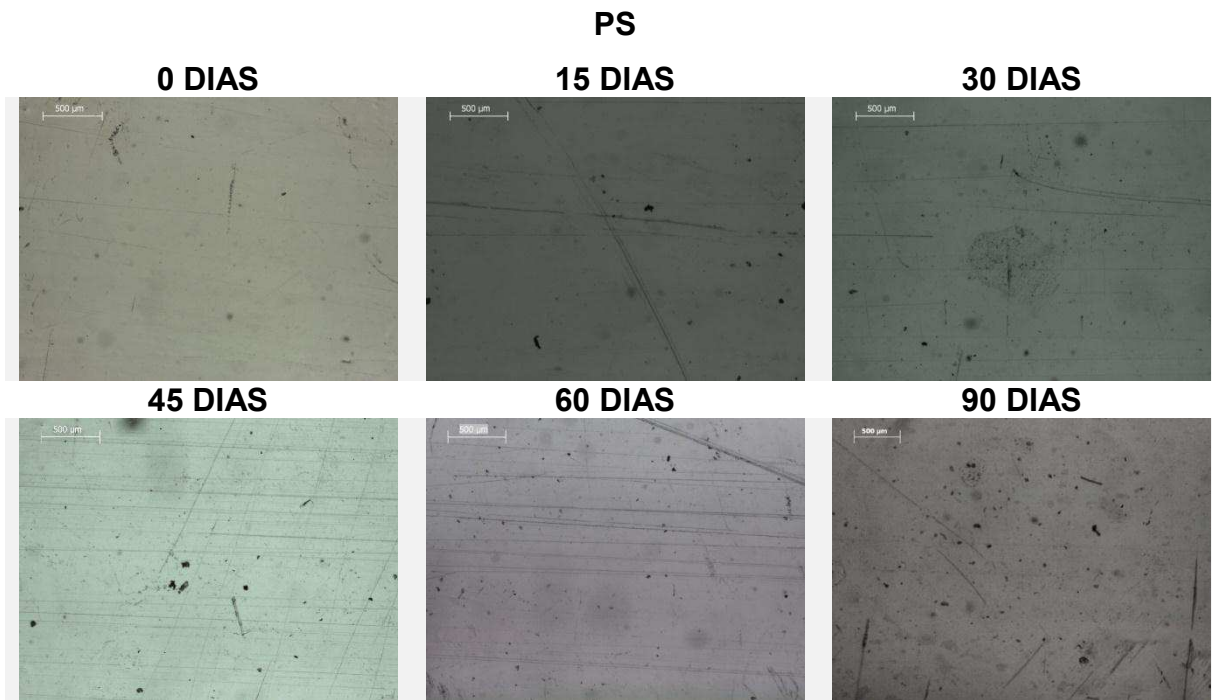


Figura 49 - Imagens obtidas por MO para o PS após todos os intervalos de biodegradação

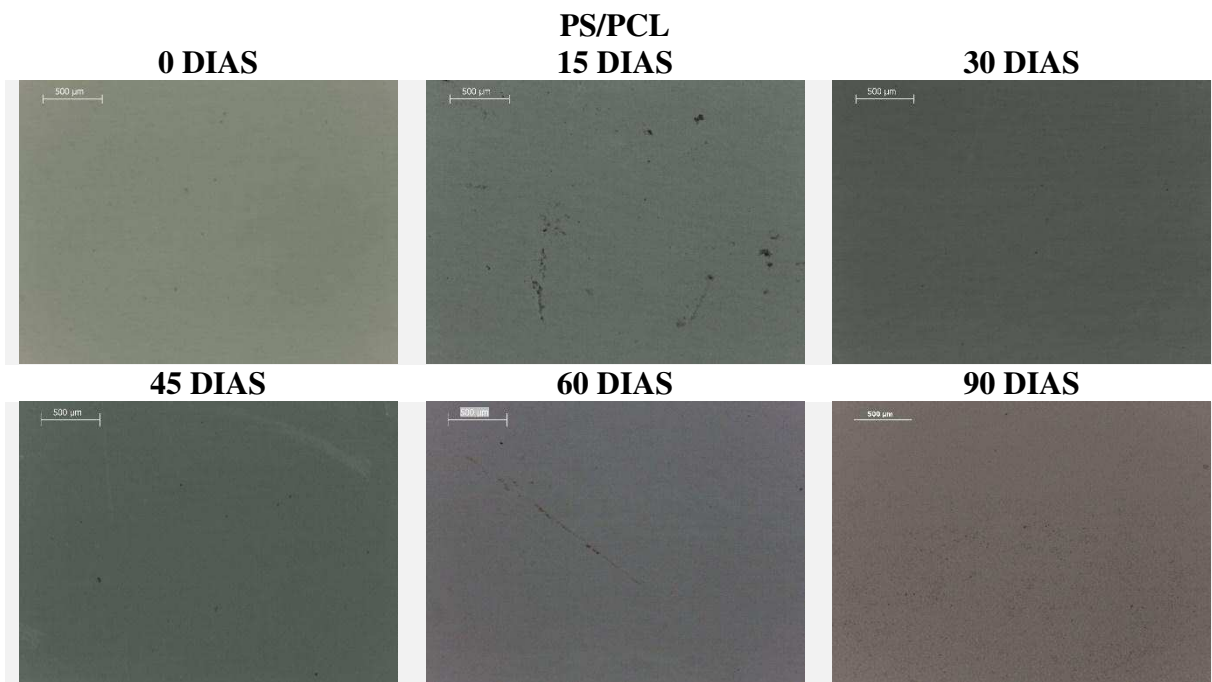


Figura 50 - Imagens obtidas por MO para a blenda PS/PCL após todos os intervalos de biodegradação

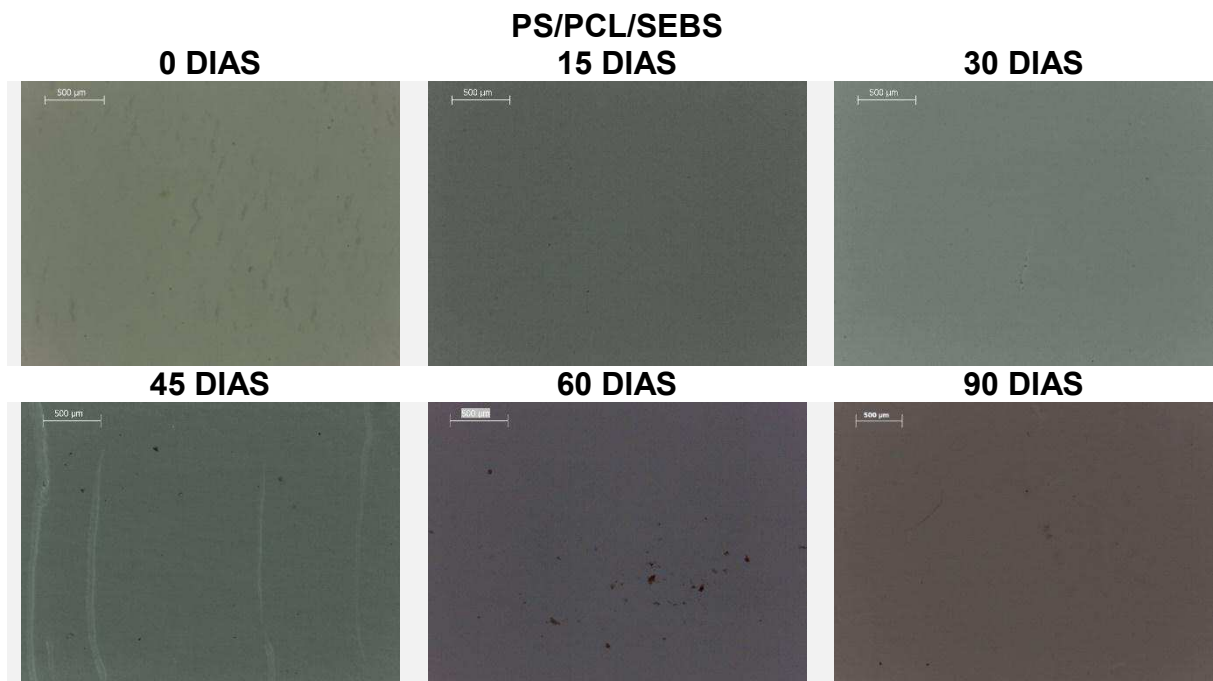


Figura 51 - Imagens obtidas por MO para a blenda PS/PCL/SEBS após todos os intervalos de biodegradação

4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

As micrografias apresentadas nas Figuras 52, 53, 54 e 55 são referentes à superfície fraturada do corpo de prova de tração antes e após o ensaio de biodegradação.

A partir da Figura 52 é possível observar que a PCL apresentou mudanças em sua morfologia ao longo do ensaio de biodegradação. Inicialmente, uma superfície densa e uniforme, característica de polímeros dúcteis. À medida que aumenta o tempo de biodegradação, observa-se a presença de erosões na superfície da PCL que podem ser atribuídas à fragilização da amostra, após os tempos expostos à biodegradação.

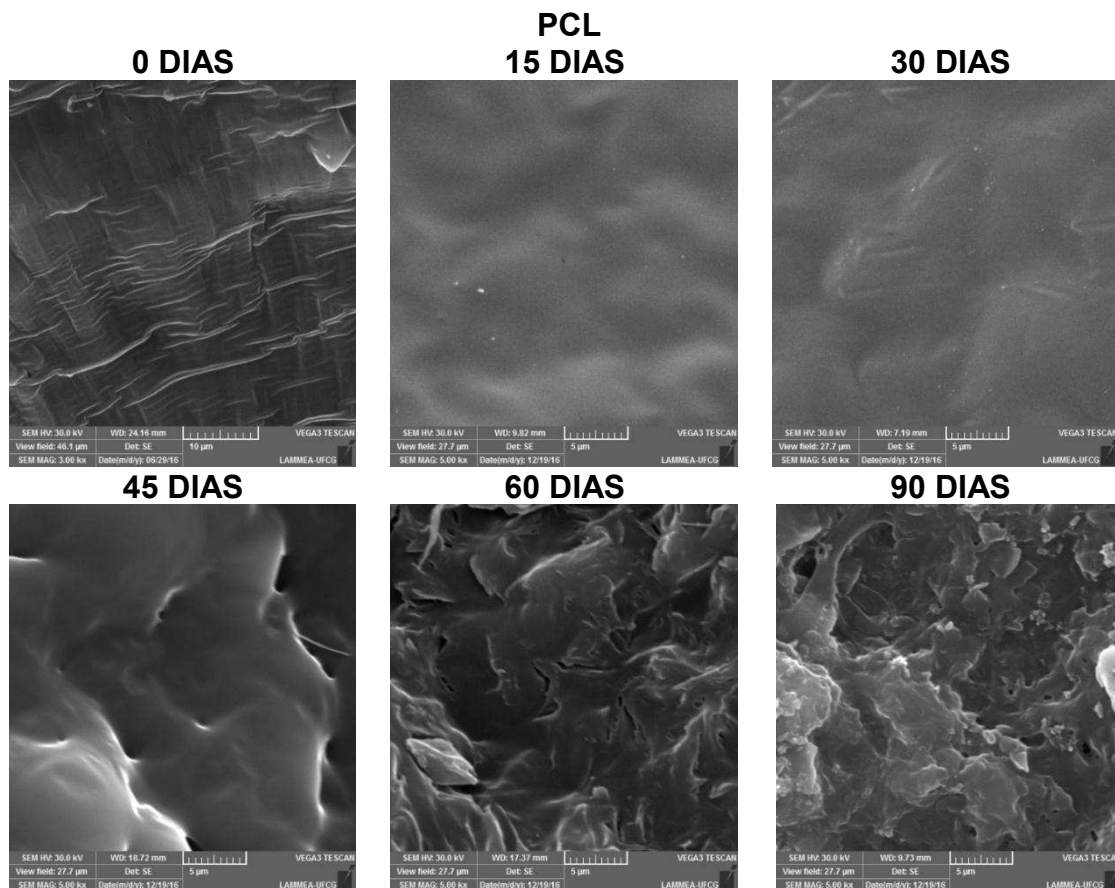


Figura 52 – Micrografias obtidas por MEV da PCL, após os intervalos de biodegradação.

Para o PS (Figura 53), o comportamento foi similar ao observado para o ensaio de fotodegradação, ou seja, não houve alterações significativas ao longo do ensaio em estudo. Observa-se apenas uma superfície lisa característica de polímeros frágeis.

Para as blendas é possível observar a presença de cavidades ao longo de todo o ensaio. Como a micrografia foi realizada a partir da superfície de fratura do corpo de prova de tração, possivelmente esses vazios são da fase que foi extraída durante o ensaio, devido à falta e/ou pouca adesão entre elas.

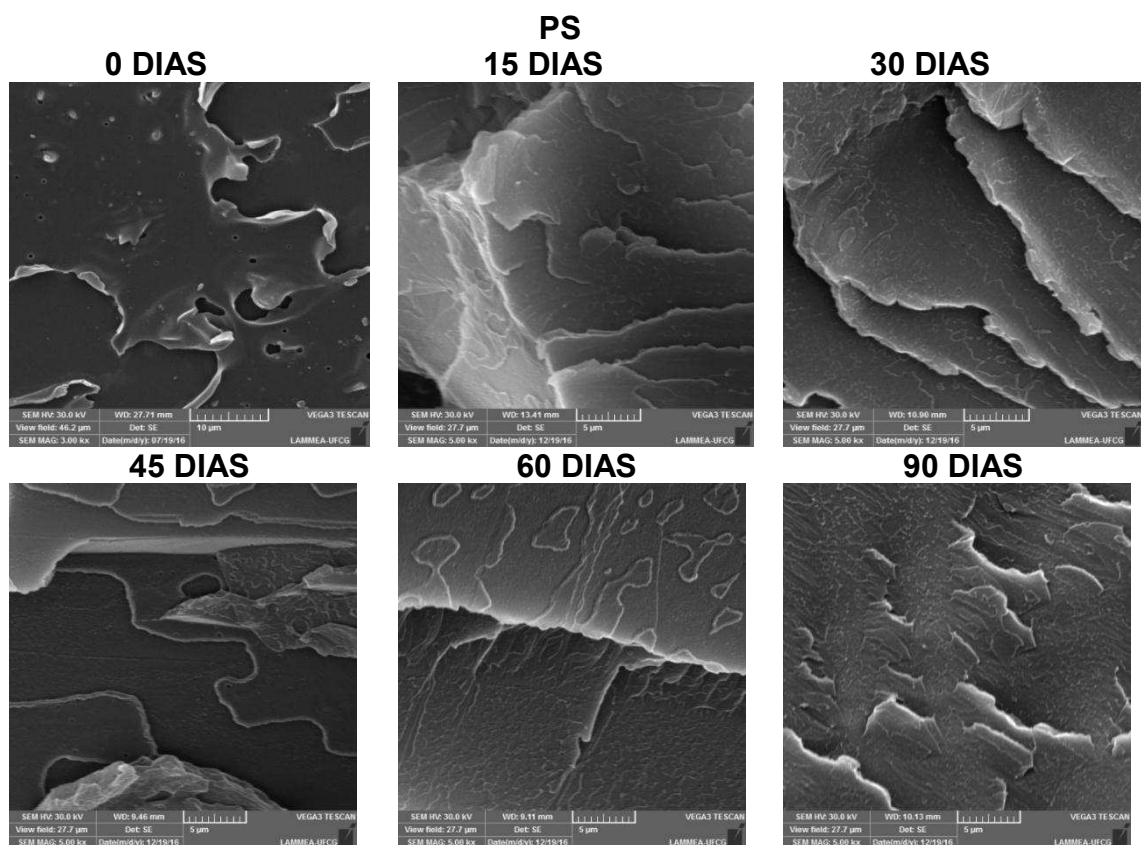


Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV para o PS, após os intervalos de biodegradação.

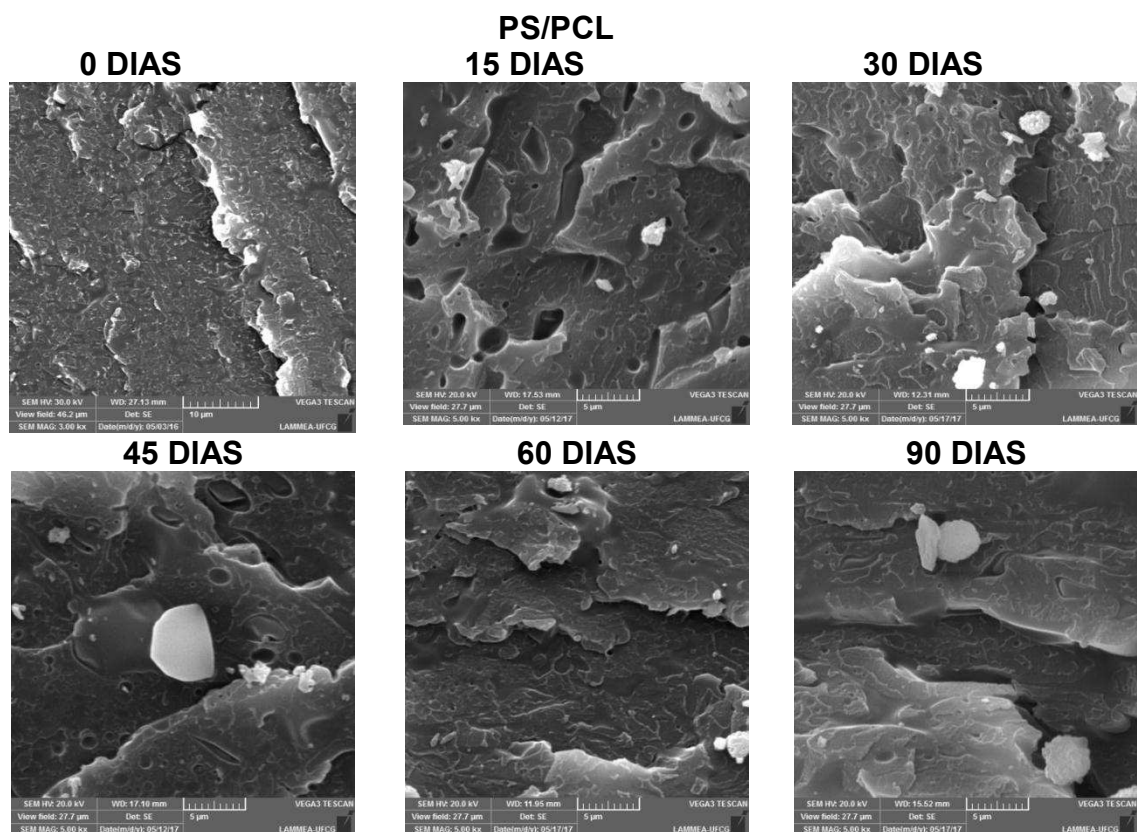


Figura 54 - Micrografias obtidas por MEV para a blenda PS/PCL, após os intervalos de biodegradação.

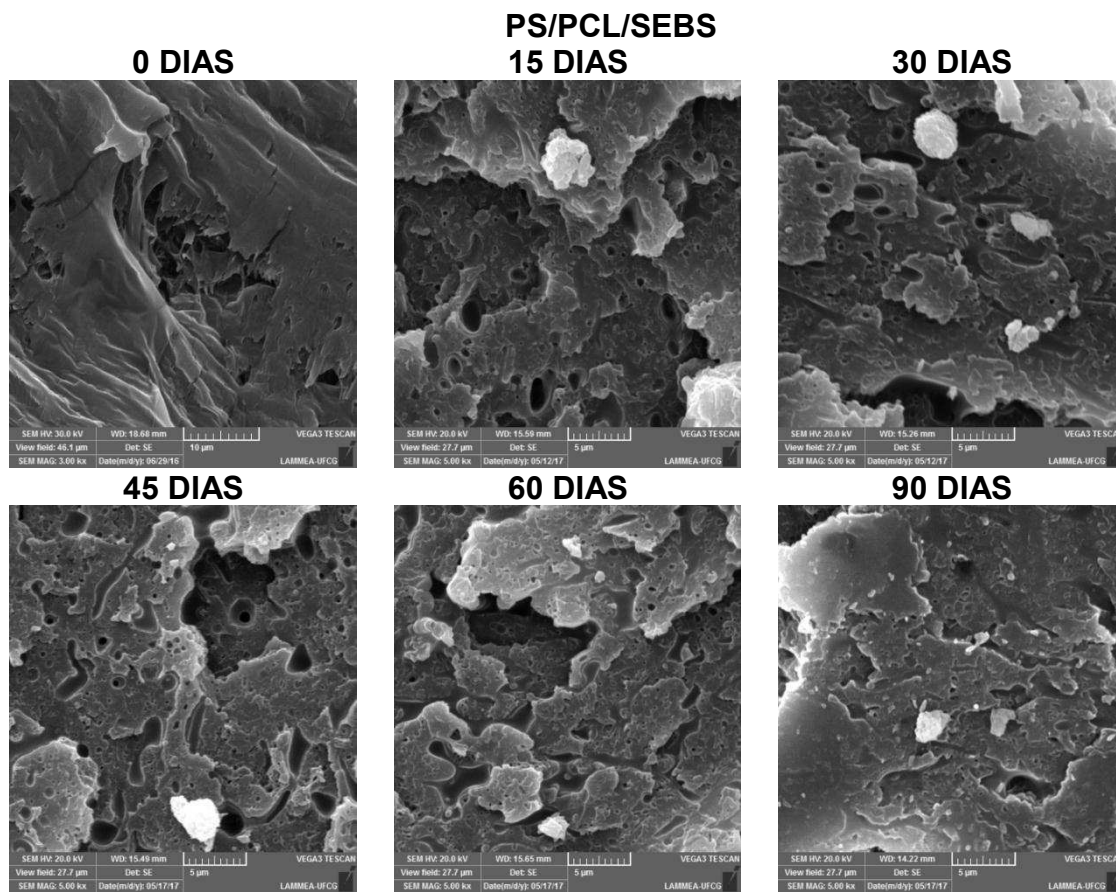


Figura 55 - Micrografias obtidas por MEV para a blenda PS/PCL/SEBS, após os intervalos de biodegradação.

5. CONCLUSÕES

Ao finalizar esse estudo, pôde-se concluir que, os polímeros puros apresentaram, de forma geral, maiores alterações nas propriedades que as blendas, após serem submetidos ao ensaio de fotodegradação e de biodegradação. A PCL, por ser um polímero biodegradável, apresentou variações ao longo do tempo de degradação, com diminuição no alongamento na ruptura e alteração na morfologia conforme as imagens de MO e MEV que evidenciaram mudança de um comportamento dúctil para frágil.

O ensaio de fotodegradação atuou apenas superficialmente no PS. As blendas tiveram comportamento semelhante ao do PS, ou seja, a fotodegradação e a biodegradação foram menos intensas do que na PCL. É possível que o PS e/ou o SEBS tenham atuado protegendo as amostras da ação degradativa por fotodegradação e por biodegradação.

Dessa forma, concluiu-se que os polímeros biodegradáveis são mais suscetíveis aos agentes de degradação analisados que os polímeros convencionais, tais como, o PS em estudo que além de apresentar maior resistência, atuou inibindo a degradação. Para as blendas, a inserção da PCL ao PS não modificou a degradabilidade deste material, uma vez que as propriedades da blenda se mantiveram praticamente inalteradas com a exposição aos dois tipos de agentes de degradação, a fotodegradação e a biodegradação.

Assim, a utilização e o incentivo ao uso de polímeros biodegradáveis são de grande relevância para o meio ambiente. Estes apresentam, como ilustrados a partir dos resultados, uma degradação acelerada em vários ambientes e uma decomposição mais rápida que os polímeros convencionais, tais como o PS.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar por DSC e TG as transições térmicas dos polímeros e das blendas, antes e após os ensaios de degradação.

Avaliar por SEC e através da viscosidade a diminuição ou aumento das cadeias e massas molares.

Realizar análise da fotodegradação e biodegradação de forma cumulativa, uma vez que se pode observar o comportamento do material, simulando seu uso e seu descarte e, a influência da fotodegradação na biodegradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUD-ZEID, D. M.; MÜLLER, R.J.; DECKWER, W.D. Degradation of natural and synthetic polyester under anaerobic conditions. **J. Biotechnol.**, v.86, p.113-126,2001.

AL-SALEM, S.M.; ABRAHAM G.; AL-QABANDI, O.A.; DASHTI, A.M. Investigating the effect of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of high content plastic solid waste (PSW) blends with virgin linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Testing**, vol. 46, p. 116-121, 2015.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current, developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polym. Internat.**, v.47, p. 89-144, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM D – 883-99 – Terminology Relating to Plastics, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, v. 801,1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING E MATERIALS – ASTM G 160-03 - Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial, p.1-3, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D 6400 - 99 - Specification for Compostable Plastics

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D 6002 – 96 - Guide to Assess the Compostability of Environmentally Degradable Plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D5338 – 98 - Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, p.1-6.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM-D-638-99. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -ASTM-D-256-97. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM D648-07-Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edge wise Position.

ANNWOODRUFF, M.; HUTMACHER, D. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.1217–1256, 2010.

AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. *Polymer Degradation and Stability*, V. 76, n. 1, p. 53-59, 2002.

ARRUDA, L.C. **Efeito do extensor de cadeia na morfologia, propriedades reológicas e mecânicas de filme tubular de blendas de poli(ácido láctico) PLA com poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT**. 102f. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Sergipe.

ATLAS, R. M.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1998. 4th. ed.694 p.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science. Part C - Polymer Reviews*, v.C44, n.3, p.231–274, 2004.

BADIA J.D.; GIL-CASTELL O.; RIBES-GREUS A. Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources. *Polymer Degradation and Stability* v.137, p. 35-37, 2017.

BALSAMO, V.; NEWMAN, D.; GOUVEIA, L.; HERRERA, L.; GRIMAU, M.; LAREDO, E. Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends. *Polymer*, v.47, p.5810 – 5820, 2006.

BALTÁ-CALLEJA, F. J.; CAGIO, M. E.; ADHIKARI, R. & MICHLER G. H. Relating microhardness to morphology in styrene/ butadiene block copolymer/polystyrene blends. *Polymer*, v.45, p.247, 2004.

BARBOSA, J. D. V. **Obtenção de bionanocompósitos de blendas PLA/PBAT com argila organofílica**. 117f. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

BARDI, M.A.G.; ROSA, D.S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.26, n. 1, 43-47, 2007.

BIRESAW, G.; CARRIERE, C. J.; WILLETT, J. L. Interfacial Adhesion in Model Bioblends. *Journal of Applied Polymer Science*, v.94, p.65–73, 2004.

BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. Blendas de poliamida 6/elastômero. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 2, p. 94-101, 2003.

BORRELLY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**. 108f. 2002. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BOTELHO, G; QUEIRÓS, A.; MACHADO, A.; FRANGIOSA, P.; FERREIRA, J. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. *Polymer degradation and stability*, v.86, p.493-497, 2004.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais, uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Souaras. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPOS, A.; MARCONATO J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, UNESP. Biodegradação de filmes de PP/PCL em solo e solo com chorume. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 295-300, 2010.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, vol. 23, n. 1, p. 115-122, 2013.

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 158f. 2004. Tese. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo.

CASTILLA -CORTÁZAR, I.; MÁ S-ESTELLÉS, J.; MESEGUER-DUEÑAS, J.M.; ESCOBAR IVIRICO, J.L.; MARÍ, B.; VIDAURRE, A. Hydrolytic and enzymatic degradation of a poly(ϵ -caprolactone) network. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 97, pag. 1241 -1248, 2012.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, n.7, p.1273-1335, 1998.

CHEE, W. K.; IBRAHIM, N. A.; ZAINUDDIN, N.; RAHMAN, M. F. A.; CHIENG, B. W. Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(-caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. In: **Advances in Materials Science and Engineering**. v. ID 976373, 2013.

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

CHINAGLIA, S.; TOSIN, M.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level, **Polymer Degradation and Stability** v. 147, p. 237–244, 2018.

CHRISTENSEN, P.A.; EGERTON, T.A.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; CHANGQING JIN; WHITE, J.R. Photodegradation of Polycaprolactone /poly(vinyl chloride) blend. **Polymer Degradation and Stability** vol. 93, p. 305-309, 2008.

CORAZZA FILHO, E. C. Poliestireno: O material e sua transformação, 2.ed. São Paulo: **Plásticos em Revista**, 1987, p.18.

CORREA A. C.; CARMONA V. B.; SIMÃO J. A.; MATTOSO L. H. C.; MARCONCINI J. M. Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and

poly(ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers** v. 167, p. 177-184, 2017.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. S.; Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros-2^a** versão on-line – 2008.

DUARTE, M. A. D. T. **Estudo do processamento e da degradação térmica do poli (3-hidroxi-butirato) e de suas blendas com poli (ϵ -caprolactona)**. 2004. Dissertação (Mestrado). Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Joinville.

DUPRET, I.; DAVID, C.; DARO, A. Biodegradation of polyester-amides using a pure strain of micro-organisms or papain II. *Polymer*. **Polym. Degrad. Stab**, vol. 67, nº 3, p. 505-513, 2000.

ELZEIN, T.; NASSER-EDDINE, M.; DELAITE, C.; BISTAC, S.; DUMAS, P. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 381–387, 2004.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Innovating for sustainable growth: a bioeconomy for Europe. Institute for Bioplastics and Biocomposites, 19-20, 10117, Berlin, 2012.

FERREIRA, J. C. C. G. **Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado quimicamente**. 103f. 2004. Dissertação. Universidade do Minho.

FERREIRA, L. A. S.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Comportamento Mecânico e Termo Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 67-72, 1997.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 4, 674-680, 2006

FECHINE, G. J. M; **Polímeros biodegradáveis: Tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo: Editora Mackenzie, 2013.

FRANCHETTI, S.M.M; CAMPOS, A.; EGERTON, T.A.; WHITE, J.R. Structural and morphological changes in Poly(caprolactone)/poly(vinyl chloride) blends caused by UV irradiation. **J Mater Sci**, v.43, p. 1063–1069, 2008.

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

GAUTAM, R.; BASSI, A. S.; YANFUL, E. K. A. Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams. **Applied Biochemical Biotechnology**, p.141, 2007.

GONÇALVES, S. P. C. **Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de microrganismos de solo**. 157 f. 2009. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista.

GORGHIU, L. M.; JIPA, S.; ZAHARESCUB, B. T.; SETNESCU, R.; MIHALCEA, I. The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, v.84, p.7-11, 2004.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.3, p.158-168, 2001.

GRIGULL, V. H.; MAZUR, L. P.; GARCIA, M. C. F.; SCHNEIDER, A. L. S.; PEZZIN, A. P. T. Estudo da degradação de blendas de poli(hidroxibutirato-cohidroxivalerato)/ poli(l-ácido láctico) em diferentes condições ambientais. **Engevista**, v. 17, n. 4, p. 444-462, 2015.

GRIMA, S.; BELLON-MAUREL, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE, F. Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulation. **Journal Polymer Environment**, v.8, p.4, 2002.

GU, J-D. Microbial deterioration and degradation of synthetic polymeric material: recent research advances – **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2003.

GUGUMUS, F. Photooxidation of polyethylene films, 2. Mechanisms and kinetics of functional group formation. **Angewandte Makromolekular e Chemie, Basel**, v.182, n.1, p.111-134, 2003.

HUANG, J.C.; SHETTY, A.S.; WANG, M.S. – Biodegradable Plastics – A Review – **Advances in Polymer Technology**, v.10, p. 23-30, 1990.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; LON-ERGAN, G. Biodegradability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. **Journal Polymer Environment**, v.13, p.231, 2005.

JOSHI, P.; MADRAS, G. Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids. Department of Chemical Engineering, Indian. **Polymer Degradation and Stability** v.93, p. 1901–1908, 2008.

KAPLAN, D. L.; HARTENSTEIN, R.; SUTTER, J. Biodegradation of polystyrene, poly(methyl methacrylate) and phenol formaldehyde. **Applied and environmental microbiology**, v.38, n.3, p.551-553, 1979.

KIM, Y.C.; JUN, H.S.; CHANG, H.N.; WOO, S.I. Effect of polymer position in nutrient-salt ágar medium on fungal degradation of polycaprolactone. **Koren J. of Chem. Eng.**, v. 12, p. 320-324, 1995.

KOWALONEK, J.; VUKOVIC-KWIATKIWSKA, I.; MOSZYNKI, D.; KACZMAREK, H. Surface properties of poly(lactic acid)/polyacrylate semi-interpenetrating networks – Effect of UVC radiation, **Polymer Degradation and Stability**, v.131, p.71-81, 2016.

KYRIKOU J.; BRIASSOULIS, D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. **Journal Polymer Environment**, v.15, p.125, 2007.

LAN C-H.; SUN Y-M. Influence of the surface properties of nano-silica on the dispersion and isothermal crystallization kinetics of PHB/silica nanocompósitos. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 88-97, 2017.

LAYCOCKA B.; NIKOLI M.; COLWELL J.M.; GAUTHIERA E.; HALLEYA P.; BOTTLE S.; GEORGE G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p.144-189, 2017.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. **Polish Journal of Environment Studies**, v.19, n.2, p.255-266, 2010.

LIVANOVA, N.M.; ZAIKOV, G.E. The initiation of polypropylene oxidation. **Polymer degradation and Stability**, Oxford, v.57, n.1, p. 1-5, 1997.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 197p.

MARTINS, F. H. S. **O futuro biodegradável**. Monografia Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. 2011.

MATTA, A. K.; UMAMAHESWARA RAO, R.; SUMANA, K. N. S.; RAMBABUC, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL. **Polymeric Blends. Procedia Materials Science**, v.6, p.1266 – 1270, 2014.

MEEKUM, U.; KENHARAJ, R. Comparative study of polystyrene foam degradation in the open-air and artificial weathering exposure. **Arabian journal for science and engineering**, v.27, n.1c, p.23-52, 2002.

MOHAMED, A.; GORDON, S. H.; BIRESAW, G. Poly(lactic acid)/polystyrene bioblends characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and photoacoustic infrared spectroscopy. **Journal of applied polymer science**, v.106, n. 3, p. 1689-1696, 2007.

MONTAGNA, L. S.; SANTANA, R. M. C. Influência da radiação solar na degradação do polipropileno. **3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**. Bento Gonçalves – RS, 2012.

MORAIS, D. D. S. **Desenvolvimento de bioblendas e Poliestireno/Poli (ϵ -caprolactona)**. 118 p. Tese. Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

MOTA, J.P.; NETO, J.T.P.; CEBALLOS, B.S.O.; SOUZA, F.C. Contribuições para o estudo e avaliação da relação carbono nitrogênio na compostagem – **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, PB, 2002.

MOTHÉ, C. G.; DIAS, F. T. G.; MOTHÉ, M. G. Avaliação térmica e mecânica da degradação de materiais poliméricos na proteção ao meio ambiente. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Rio de Janeiro – RJ, 2009.

NARKIS, M.; SIBONY-CHAOUAT, S.; SIEGMANN, A.; SHKOLNIKT, S.; J BELL. J. P. Irradiation effects on polycaprolactone. **Polymer**, v. 26, January, 1985.

NEGRIN, M.; MACERATA, E.; CONSOLATI, G.; QUASSO, F.; GENOVESE, L.; SOCCIO, M.; GIOLA, M.; LOTTI, N.; MUNARI, A.; MARIANI, M. Gamma radiation effects on random copolymers based on poly(butylene succinate) for packaging applications, **Radiation Physics and Chemistry** v.142, p. 34–43, 2018.

NOROOZI, N. **Rheology and processing of biodegradable poly(ϵ -Caprolactone) polyesters and their blends with polylactides**. 2013. Tese (Doutorado em Filosofia em Engenharia Química e Biologia). Universidade de British Columbia, Vancouver.

NORTERMANS S, DORMANS JAMA, MEAD GC – Contribution of surface attachment to the establishment of microorganisms in food processing plants – A review, **Biofouling**, v.5, p.1-16, 1991.

OJEDA, T. F. M. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**. Tese (Doutorado em Ciências do solo). 2008. 120f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

OJEDA, T.; FREITAS, A.; DALMOLIN E.; DAL PIZZOL, M.; VIGNOL, L.; MELNIKD, J.; JACQUES R.; BENTO, F.; CAMARGO, F. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable foamed polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 2128–2133, 2009.

PAUL, D.R.; Newman, S. – **Polymer blends**. Academic Press, New York, 1978. Vol.1.

PEREIRA, R. C. T., FRANCHETTI, S. M. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. 2008. Biodegradação de blendas de polímeros: biodegradável e sintético. **In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (CBCIMat 2008)**. Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2008.

PERSENAIRE, O.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone). **Biomacromolecules**, v. 2, p. 288-94, 2001.

PONJAVIC M.; NIKOLIC M. S.; NIKODINOVIC-RUNIC J.; JEREMIC S.; STEVANOVIC S.; DJONLAGIC J. Degradation behaviour of PCL/PEO/PCL and PCL/PEO block copolymers under controlled hydrolytic, enzymatic and composting conditions. **Polymer Testing**, v. 57, p. 67-77, 2017.

PRADHAN S.; BORAH A. J.; PODDAR M. K.; DIKSHIT P. K.; ROHIDAS L.; MOHOLKAR V. S. Microbial production, ultrasound-assisted extraction and characterization of biopolymer polyhydroxybutyrate (PHB) from terrestrial (*P. hysterophorus*) and aquatic (*E. crassipes*) invasive weeds. **Bioresource Technology**, v. 242, p.304-310, 2017.

QIU, Z.; YANG, W.; IKEHARA, T.; NISHI, T. Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, Inglaterra, v. 46, p. 11814-11819, 2005.

RABELLO, M. **Aditivaco de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora. 2000

RAO, R. U.; SUMAN, K. N. S; KESAVA RAO, V. V. S; BHANUKIRAN, K. Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v.3, n.8, 2011.

RIOS, A. S. **Estudo do envelhecimento acelerado em materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicados em aerogeradores**. 2012. Dissertao. Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia.

ROSA, D. S.; CARRARO, G. Avaliaco de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH. In: **5 Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1250-1254, 1999.

ROSA, D. S.; P FILHO, R.; CHUI, Q. S. H.; CALIL, M. R.; GUEDES, C. G. F. The biodegradation of poly-b-(hydroxybutyrate), poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate) and poly(ϵ -caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**, v. 39, n.2, p. 233-237, 2003.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 208p

SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**, 2 and – ed. Dordrecht/Boston/London: Kluiver, 2002. 493p.

SEVERINI, F.; GALLO, R.; IPSALE, S. Environmental degradation of stabilized LDPE. Later stages. **Polymer degradation and stability**, v.17, p.57-64, 1987.

SHIN, B. Y.; HAN, D. H. Compatibilization of immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blend through electron-beam irradiation with the addition of a compatibilizing agent. **Radiation Physics and Chemistry**, v.83, p.98–104, 2013.

SIMÕES C. L.; VIANA, J. C.; CUNHA, A. M. Mechanical Properties of Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(lactic acid) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p.345–352, 2009.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v.50, n.8, p.962-1079, 2005.

SIVALINGAM, G.; MADRAS, G. Thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone). Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, v.70, p. 631-647, 2003.

SHABBIR S.; ZULFIQAR, S.; AL-AMRI, I. S.; SARWAR, M. I. Enhancement of thermal stability, processability and morphology of polystyrene blends. **Thermochimica Acta**, v.573, p.213–219, 2013.

SHANG, J.; CHAI, M.; ZHU, Y. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light. **Environmental Science&Technology**, v.37, p.4494-4499, 2003.

SHEELA, T.; BHAJANTRI, R.F.; RAVINDRACHARY, V.; RATHOD, S.G.; PUJARI, P.K.; POOJARY BOJA. Effect of UV irradiation on optical, mechanical and microstructural properties of PVA/NaAlg blends. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 103, p. 45–52, 2014.

SHIMÃO, M. Biodegradation of plastics. **Current opinion in biotechnology**, New York, v.12, n.3, p. 242-247, 2001.

SOUZA, E. C. V. S.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades biocompatíveis do poli (ϵ -caprolactona) com topologia estrela**. 2009. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá, Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia.

TABASI, R.Y.; AJJI, A.. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. **Polymer Degradation and Stability**, v.120, p. 435-442, 2015.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B.P. Biodegradability and biodegradation of polyesters. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 15, n. 4, p. 259-267, 2007.

TOTTORA, G.; FUNKE, B. R.; CASE, C. **Microbiologia** – 6.ed. Artmed, p.15, 2002.

TSUJI, H; ECHIZEN, Y; NISHIMURA, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1128e1137, 2006.

VACCIOLI, K. **ESTUDO DA BLEND A PBAT/PLA COM CARGAS**. 124f. 2015. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil.

VALLE, M.L.M. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, SP, v.14, p. 17-21, 2004.

VERBEEK, C. J. R.; HICKS, T.; LANGDON, A. Degradation as a result of UV radiation of blood meal-based thermoplastics. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p. 515-522, 2011.

VIDELA, H.A. **Biocorrosão, Biofouling e Biodeteriorização de Materiais** – Ed. Edgard Blucher, 1988.

VIEIRA, A.C. B; VIEIRA, J.C.; FERRA, J.M.; MAGALHÃES, F.D.; GUEDES, R.M.; MARQUES, A.T.; Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation. Institute of Mechanical Engineering and Industrial Management, UMEC. **Journal of the mechanical behavior of biomedical material**. Porto, Portugal, 2010.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; AHMADA, Z.; PASOMSOUKB, K.; TODO, M. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.6930–6937, 2010.

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; ANDRADE LIMA, M. A. G.. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007.

WACHIRAHUTTAPONG S.; THONGPIN C.; SOMBATSOMPOP N. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends **Energy Procedia** v. 89, p. 198–206, 2016.

WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-estylene compatibilisation effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.273e280, 2008.

WANG, J.; CHEUNG, M. K.; MI, Y. Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly(caprolactone)/poly(4-vinylphenol) as studied by FTIR, DSC and ¹³C solid state NMR. **Polymer**, v.43, p.1357-1369, 2002.

WELLEN, R.M.R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. 278f. 2007. Tese. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

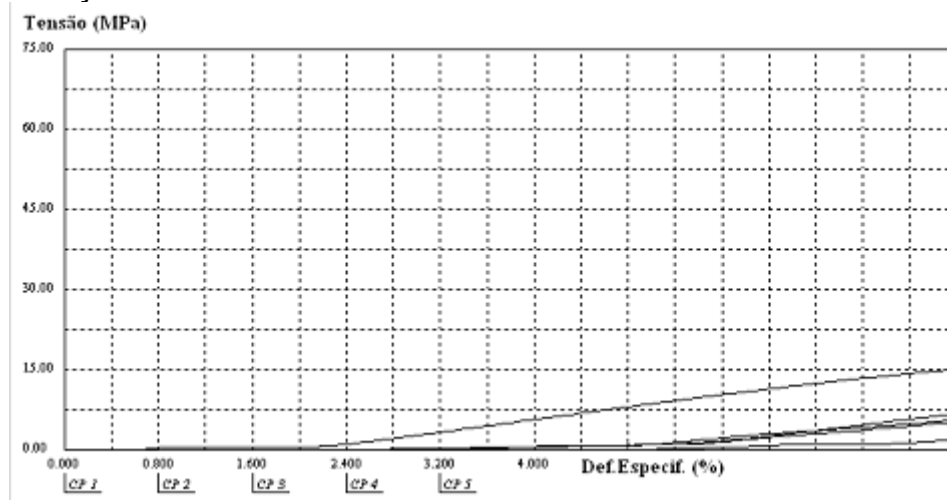
WU, C.; GAN, Z. A novel method of studying polymer biodegradation. **Polymer**, v.18, p. 4429-4431, 1998.

YASIN M, AMASS AJ, TIGHE BJ – Environmentally Friendlily Biodegradable. **Polymer Blends** - Polymat 94 – Polymers in extreme environments II, p. 94-100, 1994.

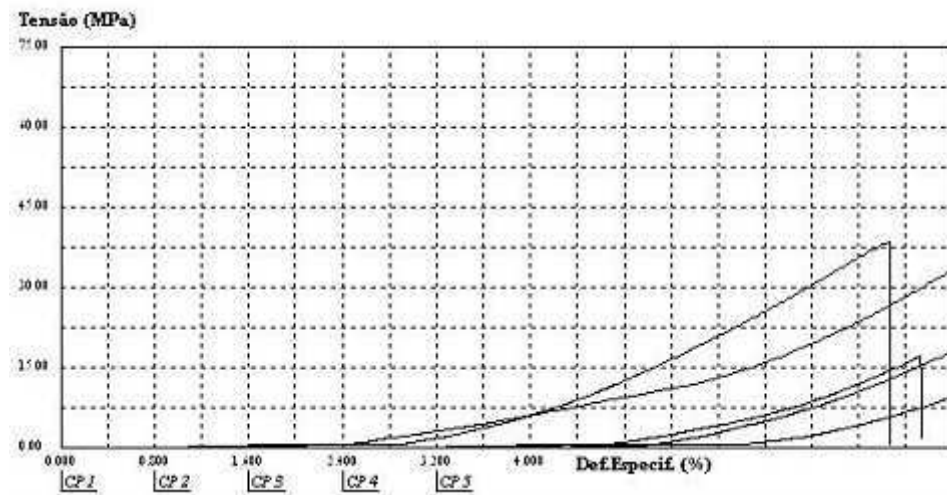
ZHANG, Q.; JI, F.; XU, X.. Effects of physicochemical properties of poly-ε-caprolactone on nitrate removal efficiency during solid-phase denitrification. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 604–613, 2016..

APÊNDICE A – GRÁFICOS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO EXTRAÍDOS DA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS PARA OS POLÍMEROS E BLENIDAS

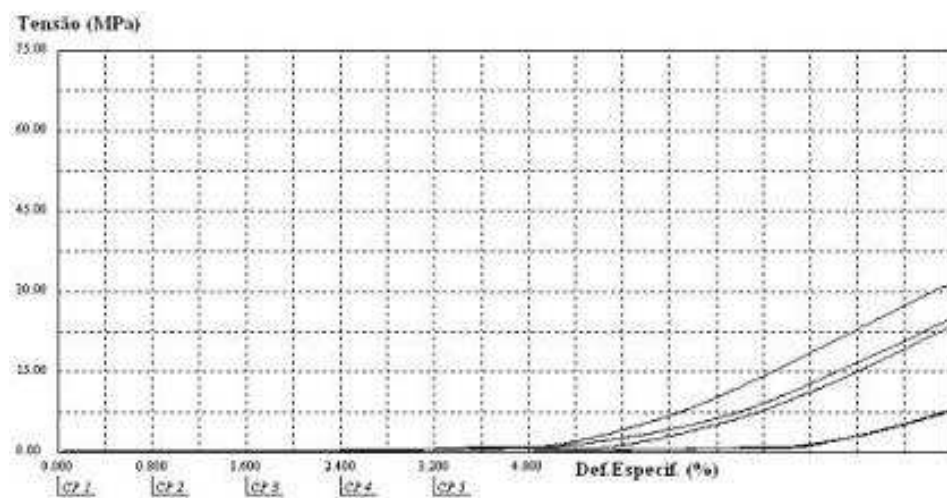
TRAÇÃO PCL PURA



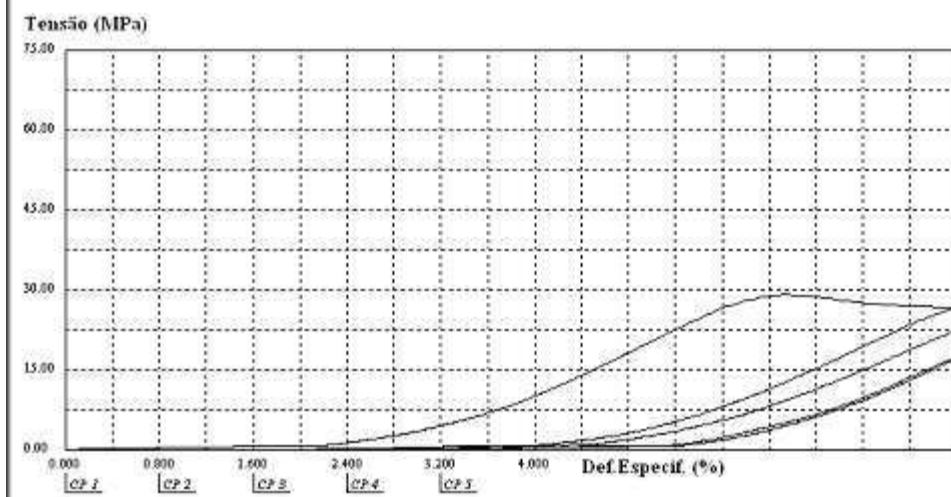
TRAÇÃO PS PURO



TRAÇÃO PS/PCL

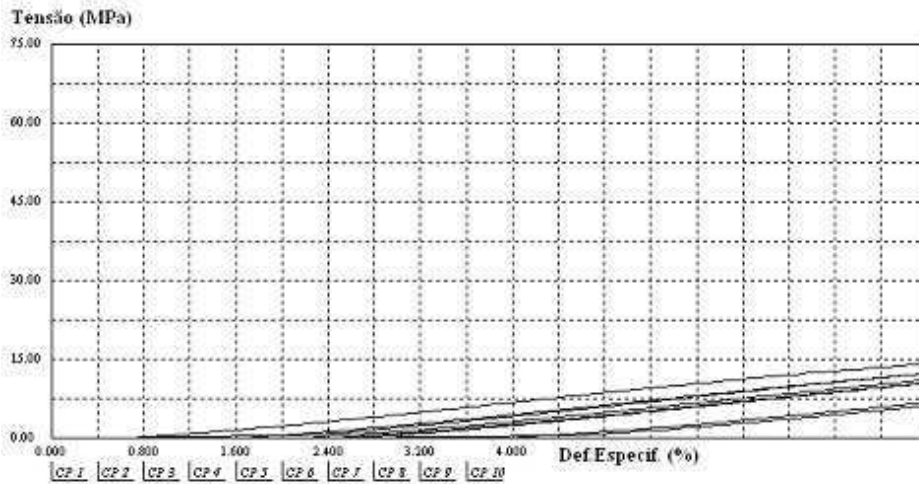


TRAÇÃO PS/PCL/SEBS

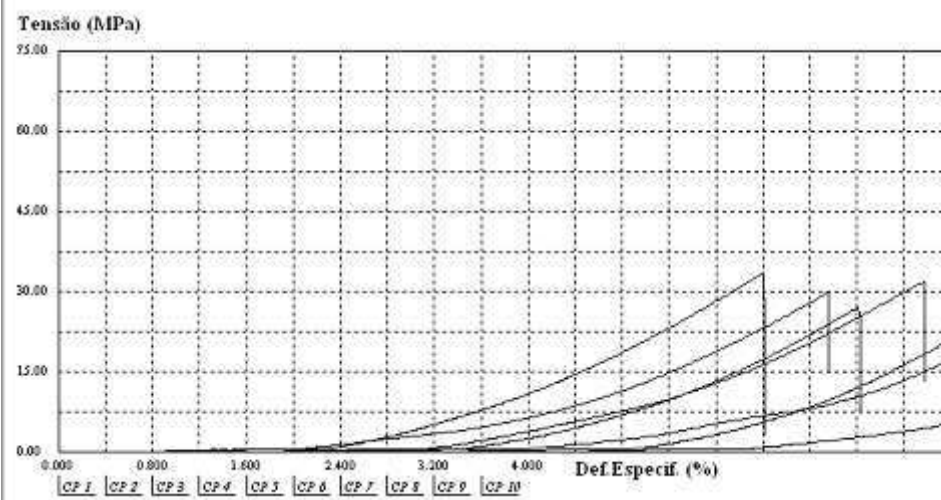


ALGUNS GRÁFICOS REFERENTES À FOTODEGRADAÇÃO

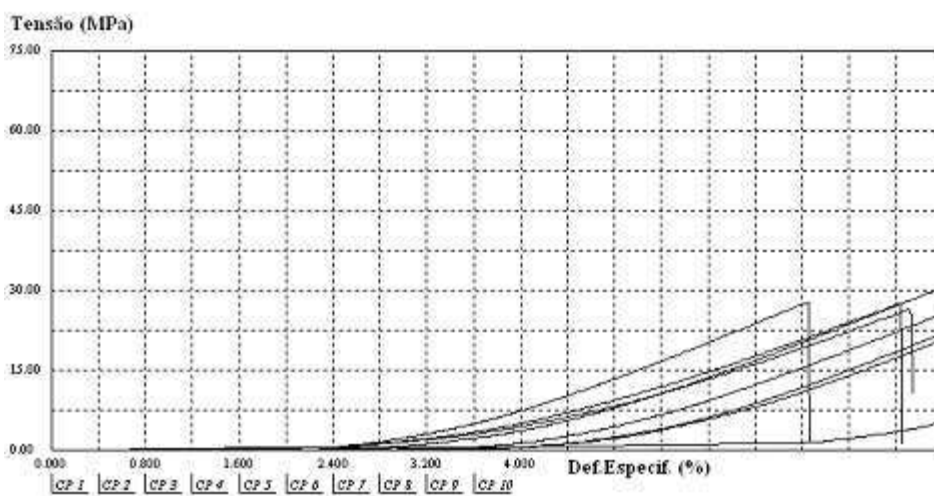
TRAÇÃO PCL 1 SEMANA



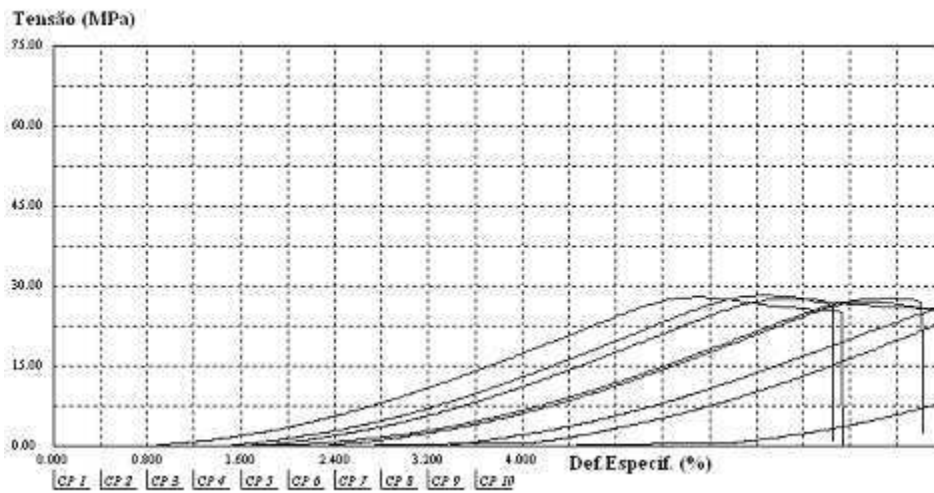
TRAÇÃO PS 1 SEMANA



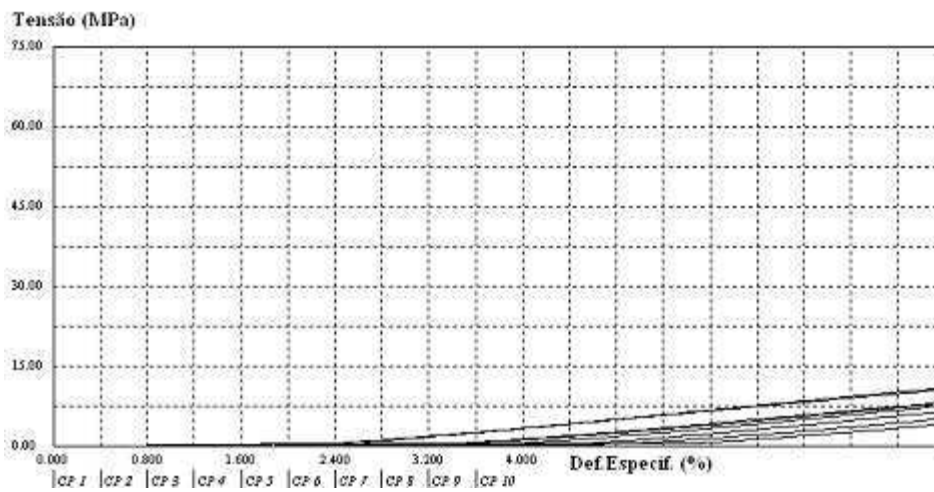
TRAÇÃO PS/PCL 1 SEMANA



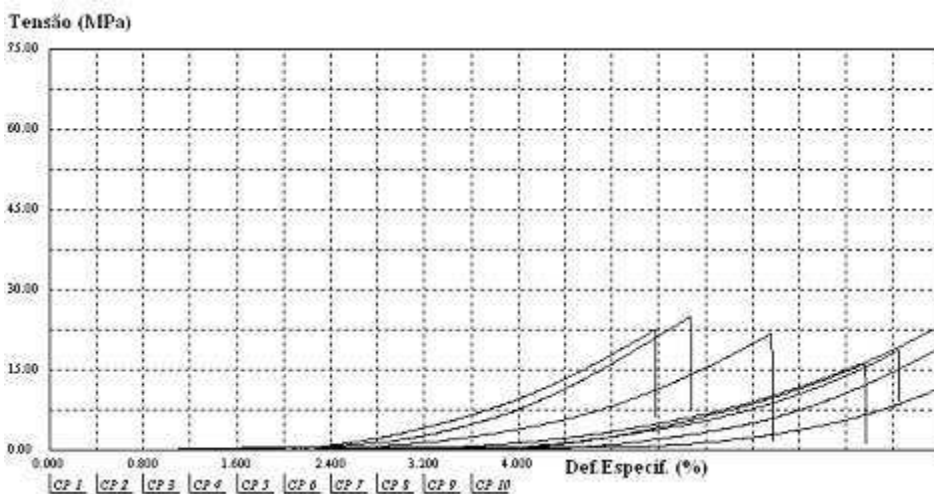
TRAÇÃO PS/PCL/SEBS 1 SEMANA



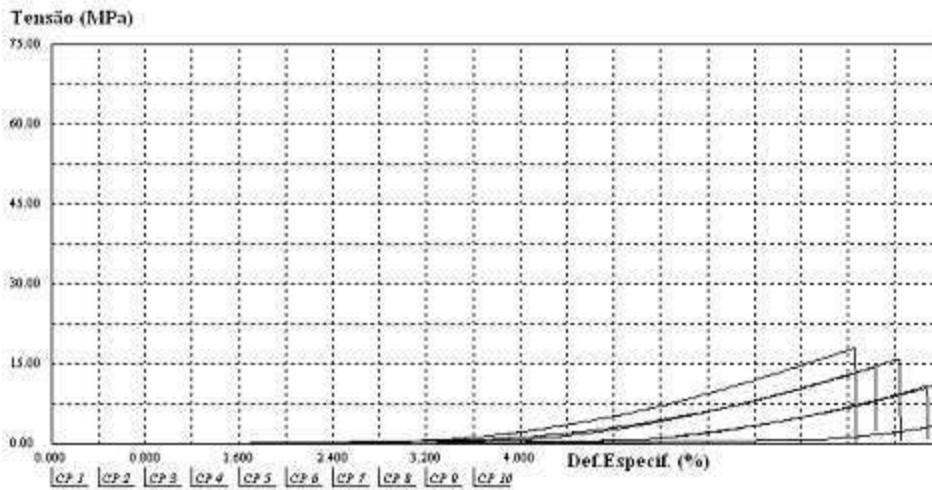
TRAÇÃO PCL 9 SEMANAS



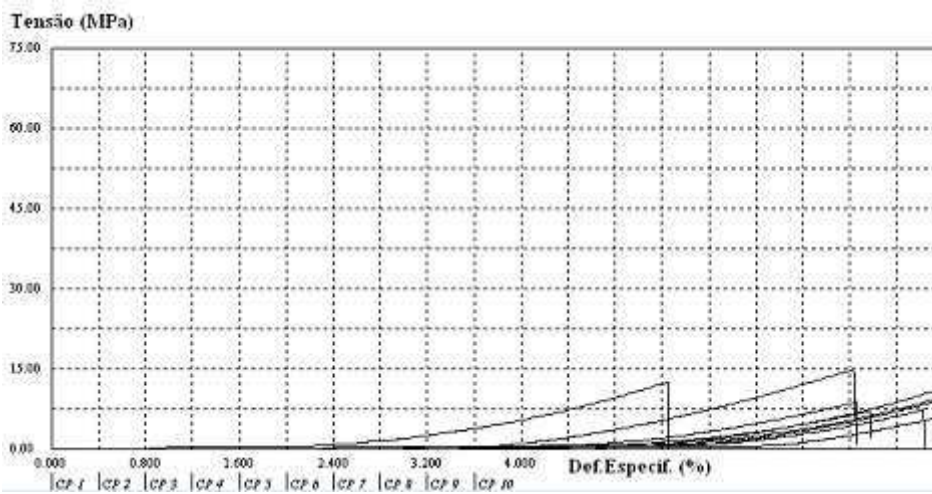
TRAÇÃO PS 9 SEMANAS



TRAÇÃO PS/PCL 9 SEMANAS

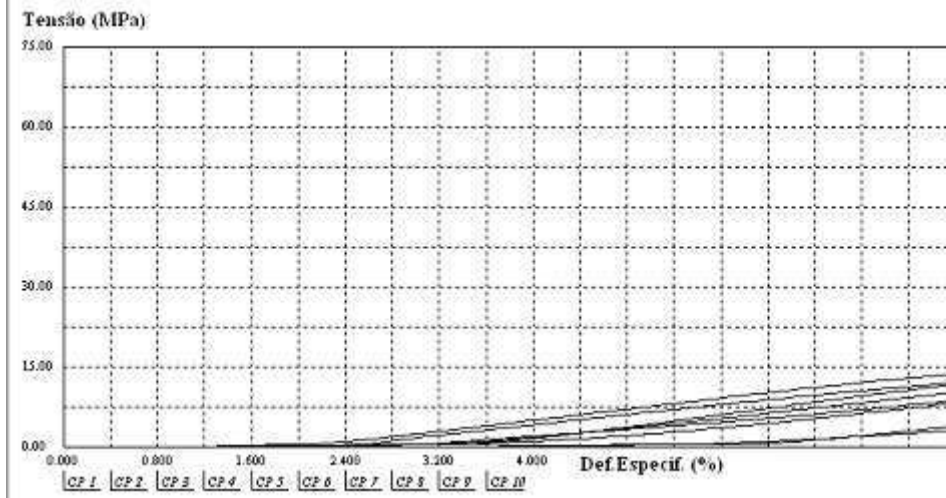


TRAÇÃO PS/PCL/SEBS 9 SEMANAS

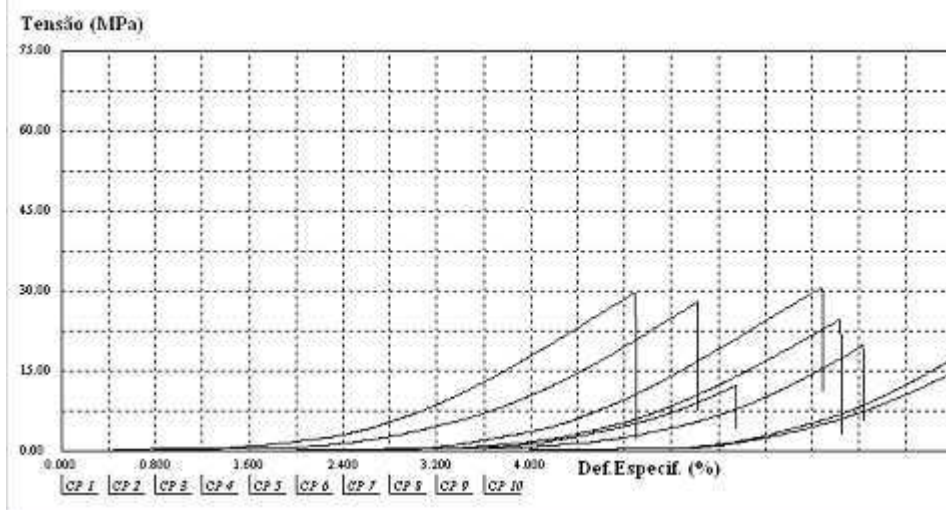


ALGUNS GRÁFICOS REFERENTES A BIODEGRADAÇÃO

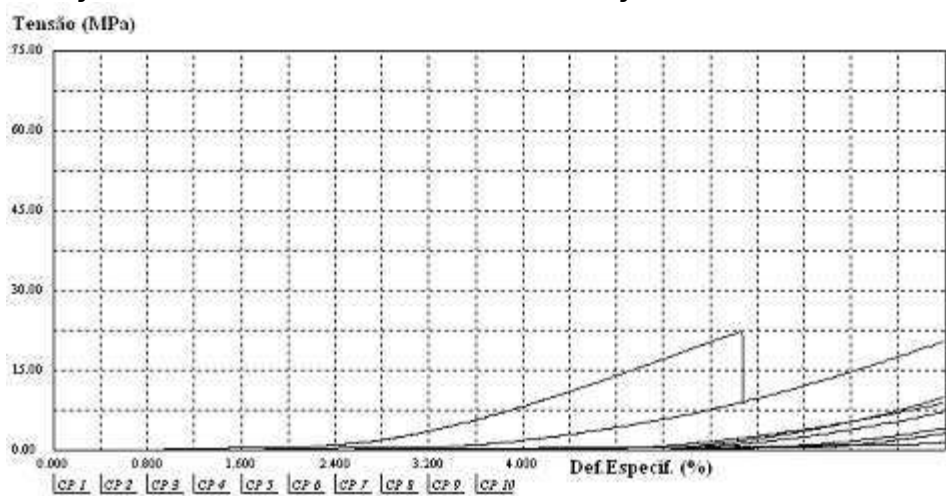
TRAÇÃO PCL 15 DIAS BIODEGRADAÇÃO



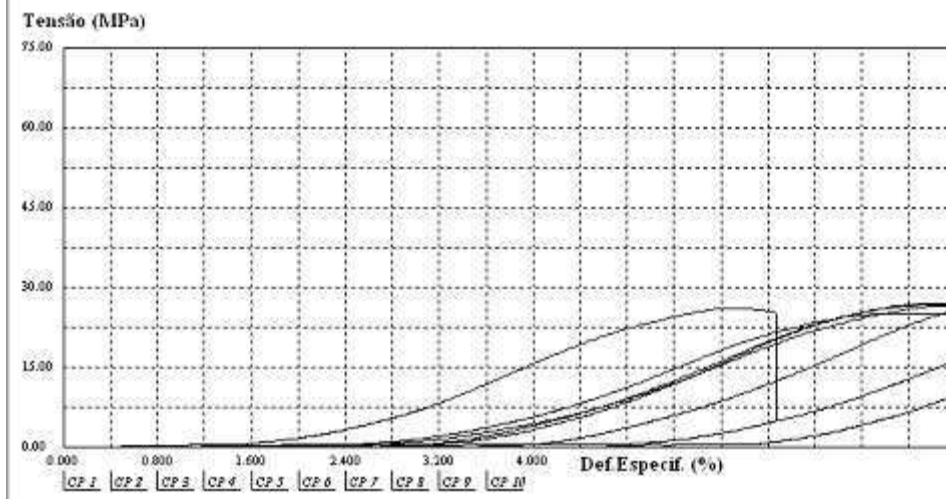
TRAÇÃO PS 15 DIAS BIODEGRADAÇÃO



TRAÇÃO PS/PCL 15 DIAS BIODEGRADAÇÃO



TRAÇÃO PS/PCL/SEBS 15 DIAS BIODEGRADAÇÃO



ANEXOS

ANEXO A – Ficha técnica do PS (U249)



U249
Poliestireno Cristal

Características do Produto

- Alta fluidez.
- Excelente brilho e transparência.
- Adequado para coextrusão e moldes de múltiplas cavidades.
- Aprovado para uso em contato com alimento ⁽¹⁾

Propriedades	Norma	ASTM			
		Inglês		Internacional	
		Unidades	Valores	Unidades	Valores
Índice de Fluidez ⁽²⁾	D-1238	g/10min	19	g/10min	19
Módulo de elasticidade (tração)	D-638	psi	450.000	Mpa	3.200
Resistência à tração (ruptura)	D-638	psi	5.800	Mpa	40
Elongação (ruptura)	D-638	%	1,5	%	1,5
Resistência impacto [ZOD] ⁽³⁾ @ 23°C	D-256/A	Lbf-ft/in	0,35	J/m	19
Ponto de amolecimento: VICAT ⁽⁴⁾ (B/50)	D-1525	°C	88	°C	88
Temperatura de deflexão (carga) ⁽⁵⁾ (A) @ 264psi / 1,82 MPa	D-648	°C	78	°C	73
Densidade	D-792	g/cm ³	1,04	g/cm ³	1,04
Absorção de água	D-570	%	0,03	%	0,03

Classificação conforme UL - 94HB

1. Resoluções 51 e 52 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (105/99 - Brasil e Mercosul) e FDA USA 21 CFR 177.1640.

2. Ensaio sob a condição: 200°C / 5 kg.

3. Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/UE); Raio de entalhe de 0,25R +/- 0,05; Profundidade 2,54 mm.

4. Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C /s.

5. Corpo de prova moldado por injeção de 128/13,6,3 mm (C/UE). Carga de teste de 264 psi.

ANEXO B - Ficha técnica da PCL (CAPA® 6500)



Typical Physical Properties of CAPA® Thermoplastics¹

Property	ASTM Test	CAPA®6500	CAPA® 6800
Molecular Weight			
Mn	GPC, THF, 25°C	47500 ± 2000	69000 ± 1500
Mw	GPC, THF, 25°C	84500 ± 1000	120000 ± 2000
Mz	GPC, THF, 25°C	130000 ± 5000	178500
Polydispersity (Mw/Mn)		1.78	1.74
Melt Flow Index			
	D 1238		
80°C, 2.16kg, g/10 min		2.36	0.59
80°C, 21.6kg, g/10 min		34.6	9.56
190°C, 2.16kg, g/10 min		28	7.29
Thermal Analysis (DSC)			
Melting Point, °C		60-62	60-62
Heat Of Fusion, ΔHm, J/g		76.9	76.6
Crystallinity, %		56	56
Crystallisation Temperature, °C		25.2	27.4
Glass Transition Temperature, Tg, °C		-60	-60
Tensile Properties			
Yield Stress, σ y, Mpa	D 412-87		
	100mm/min	17.5	16
	500mm/min	17.2	14
Modulus, E, Mpa	D 412-87		
	1mm/min	470	440
	10mm/min	430	500
Draw Stress, σ d, MPa	D 412-87		
	100mm/min	12.6	11.9
	500mm/min	11.5	11
Draw Ratio, λ d, x	D 412-87		
	100mm/min	>4.2	4
Stress At Break, σ b, Mpa	D 412-87		
	100mm/min	29) 11	54
Strain At Break, ε b, %	D 412-87		
	100mm/min	>700	920
Flexural Modulus, E, MPa	D 790		
	2mm/min	411	nd
Hardness			
	D 2240		
Shore A		95	94
Shore D		51	50
Viscosity			
Pa. sec, 70°C, 10/sec		2890	12650
Pa. sec, 100°C, 10/sec		1353	5780
Pa. sec, 150°C, 10/sec		443	1925

CAPA® 6500 is a 50000 molecular weight homopolymer which, because of its relatively low viscosity and melting point has found considerable use in the manufacture of orthopaedic casts, as an adhesive and is particularly suited for making injection moulded parts.

CAPA® 6800 is a higher viscosity material having a molecular weight of 80000, and is more suited to the manufacture of films and bottles.



PROCESSING DATA

Methodology has been developed to produce films and bottles from CAPA[®] 6500 and 6800. The details of how to do this are given below.

Extrusion (Cast Films and Sheets)	CAPA[®] 6500	CAPA[®] 6800
Extruder type	single screw	single screw
Screw Type	two step, compression ratio 2.4 to 4, L/D 20 to 25	
Screw Speed	low	low
Temperature Profile		
feed zone	50°C or less	50°C
compression zone	70°C to 95°C	130°C to 165°C
metering zone	75°C to 105°C	140°C to 150°C
die zone	70°C to 120°C	140°C to 150°C
melt temperature at nozzle	70°C to 120°C	70°C to 120°C
Degassing	not necessary	not necessary
Chill roll	-4°C to 23°C preferably refrigerated	-4°C to 23°C preferably refrigerated
Film or Sheet Thickness	from 35µm to 3.5mm	from 35µm to 1.3mm

Extrusion Blow Moulding	CAPA[®] 6500	CAPA[®] 6800
Screw Type	L/D 20 compression ratio 2.8	L/D 20 compression ratio 2.8
Screw Speed	low	low
Temperature Profile		
feed zone	60°C at most	60°C at most
compression zone	60°C to 75°C	75°C
metering zone	60°C to 75°C	75°C to 100°C
die zone	62°C to 65°C	75°C to 100°C
mould	4°C to 20°C	4°C to 20°C
Die Design	preferably with a conically convergent mandrel	
Spigot Design	preferably with a conical tip	
Mould	small volumes (up to 100ml)	volumes up to 500ml
	effective and uniform cooling is recommended the use of mechanical injectors is recommended	
Blow Pressure	2 to 2.5 bar	2 to 2.5 bar
Cycle Time	9 to 20 secs	15 to 20 secs

ANEXO C- Ficha técnica do copolímero (SEBS)

Kraton G (ERS/SEBS) & Kraton FG (SEBS) Summary of properties.

These are typical values and should not be used to set specifications. Table 3 below presents the main characteristics of the new family of ERS polymers with Enhanced Rubber Segment. Kraton styrenic block copolymers with enhanced rubber segments (ERS) have very good compatibility and clarity in PP and have very good blush resistance.

Table 3: Kraton G Enhanced Rubber Segment SEBS

Property	MD6917 (SEBS) Linear	G1642 (SEBS) Linear	G1643 (SEBS) Linear	MD6945 (SEBS) Linear
Polystyrene Content (%w)	33	20	18	13
Diblock Content (%)	—	—	—	—
Solution Viscosity (10% Pa.s)	1.5	—	—	—
Solution Viscosity (25% Pa.s)	—	1.4	0.2	—
Melt Flow Rate (g/10 min) ¹	No Flow	No Flow	18	3
Tensile Strength (MPa) ³	20	15	15	15
300% Modulus (MPa) ³	4.5	3	3	2.5
Elongation at Break (%) ³	800	1000	1000	1000
Hardness, Shore A, 30s	60	52	50	35
Molecular Weight	High	Medium/ Low	Low	Medium
Physical Form	Fluffy Crumbs	Powder	Pellet	Pellet

1. Under 5 kg load at 200°C.

2. Under 2.16 kg load at 230°C.

3. Typical properties determined on film cast from toluene solution according to ASTM D-412.

Table 4: Kraton FG Polymer Grades

Property	FG1901 (SEBS) Linear	FG1924 (SEBS/ SEB) Linear	MD6684 (SEBS) Linear
Bound Maleic-anhydride Content (%w)	1.7	1	1
Polystyrene Content (%w)	30	13	33
Diblock Content (%)	—	30	—
Solution Viscosity (10% Pa.s)	100	300	—
Melt Flow Rate (g/10 min) ¹	5	11	0
Melt Flow Rate (g/10 min) ²	—	—	0
Tensile Strength (MPa) ³	35	20	20
300% Modulus (MPa) ³	5	2.5	4.5
Elongation at Break (%) ³	500	750	800
Hardness, Shore A, 30s	75	50	60
Molecular Weight	Low	Medium	High
Physical Form	Pellet	Pellet	Powder