

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

João Emídio da Silva Neto

USO DE ADITIVOS NA COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA PP/PBAT

Campina Grande – PB

2018

João Emídio da Silva Neto

USO DE ADITIVOS NA COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA PP/PBAT

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Laura Hecker De Carvalho

Orientadora externa: Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

S586u Silva Neto, João Emídio da.
Uso de aditivos na compatibilização de blendas PP/PBAT /
João Emídio da Silva Neto. – Campina Grande, 2018.
184 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
2018.
"Orientação: Prof.^a Dr.^a Laura Hecker de Carvalho, Prof.^a Dr.^a
Tatianny Soares Alves".
Referências.

1. Blenda. 2. Polipropileno. 3. PBAT. 4. Estearatos. 5.
Degradação. 6. Biodegradação. I. Carvalho, Laura Hecker de. II.
Alves, Tatianny Soares. III. Título.

CDU 678.7(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2011).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015)
- Especialização em Segurança do Trabalho pela FIP (2018)

João Emídio da Silva Neto

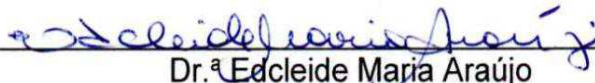
USO DE ADITIVOS NA COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA PP/PBAT

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

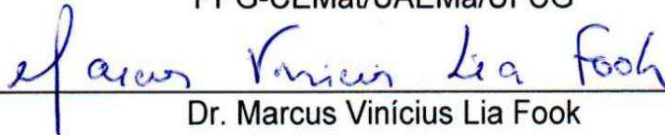
Aprovado em: 20/12/2018



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



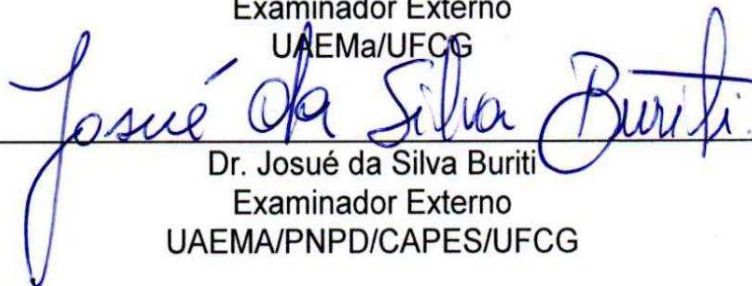
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Marcus Vinícius Lia Fook
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr. Josué da Silva Buriti
Examinador Externo
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

DEDICATÓRIA

A DEUS, por ser essencial em minha vida, me dando força e coragem durante toda esta caminhada.

A meus Pais, irmãos, e minha namorada Larissa, que não mediram esforços para me ajudar a vencer mais esta etapa em minha vida.

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda a coragem, luz, determinação e orientação na escolha da direção correta, pois sem ele não teria forças para essa jornada.

À minha família, agradeço pelo apoio, compreensão e segurança, dando a certeza de que não estou sozinho nessa caminhada.

À minha orientadora, Professora Laura Hecker de Carvalho, peça fundamental para que pudesse concluir este trabalho, pelo incentivo e orientação, sempre de forma dedicada, e pelo imensurável apoio durante todo o doutorado.

À Professora Tatianny Soares Alves, pela amizade, ensinamentos e pela confiança ao longo das minhas atividades durante o doutorado.

Ao Professor Eduardo Luis Canedo, que nos deixou a pouco tempo, pela ajuda e ensinamentos transmitidos.

Aos Professores Edcleide Maria Araújo e Carlos Thiago Cândido Cunha e a Josué da Silva Buriti por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Ao Professor Marcus Vinicius Lia Fook, pelo apoio e compreensão as minhas pesquisas e pela participação na banca examinadora.

Ao Professor Marcelo Silveira Rabello, pela disponibilidade, orientações e oportunidade de lecionar através do estágio de docência nesta instituição.

Aos amigos, Romulo, Tatiara, Gabriella, Raffaella, Dayanne Diniz, Livia, Matheus, Daiany, Antônio, Socorro, Solomon e aos demais colegas pelo incentivo, correções e apoio constantes.

Ao Sr Gilberto, Emanuel e demais funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais pela ajuda e suporte para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG pelos ensaios mecânicos e caracterizações por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, por ter me recebido de portas abertas e pelos ensaios realizados.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal do Piauí – UFPI, pela realização dos ensaios de Difração de Raios-X.

À André e Marcia, da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção e delicadeza com a qual sempre me atenderam.

A Sérgio, por todas as vezes que me ajudou na manutenção dos equipamentos no laboratório.

A Braskem, BASF, Alfa Aesar e Addivant pelo fornecimento dos materiais utilizados nesse estudo.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A Universidade Federal de Campina Grande, em especial a todos os professores que fazem parte do PPG-CEMat, pela formação durante a graduação, mestrado e neste doutorado.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta tese, o meu sincero agradecimento.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas, em extrusora dupla rosca corrotacional e sob uma única condição de processamento, diversas blendas PP/PBAT aditivadas e não aditivadas com 5% em peso de PP-*g*-MA e três tipos de lubrificantes (estearatos) em teor de 0,5%. As amostras obtidas foram caracterizadas por reometria de torque, índice de fluidez (MFI), espectroscopia no infravermelho (FTIR), propriedades mecânicas em tração e impacto, temperatura de deflexão térmica (HDT), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), degradação térmica e biodegradação. Os resultados de reometria de torque sugerem a degradação dos materiais utilizados durante o processamento. O índice de fluidez aumentou com o uso dos aditivos lubrificantes. A adição de PBAT e dos aditivos ao polipropileno, tendeu a reduzir as propriedades mecânicas e os valores de HDT do PP. Dados de DRX evidenciam que o grau de cristalinidade das blendas tendeu a aumentar com a adição do compatibilizante e dos estearatos enquanto os de DSC indicaram que a incorporação de PBAT ao PP causou redução no grau de cristalinidade das blendas que, no entanto, tendeu a aumentar com a incorporação dos aditivos. As imagens obtidas por MEV revelaram que o uso dos estearatos nas blendas PP/PBAT, gerou reduções no tamanho das partículas do polímero biodegradável. Os resultados de TG, mostraram redução da estabilidade térmica nos sistemas contendo o PBAT e os estearatos. As amostras, particularmente aquelas contendo estearatos, degradaram significativamente quando submetidas ao envelhecimento térmico. As blendas biodegradam em solo simulado desde que, antes do enterramento, o material seja pré-degradado. A taxa de degradação é maior nos sistemas aditivados com os estearatos, o que foi atribuído à ação pró-oxidante dessas substâncias. A incorporação do PBAT e dos estearatos ao PP mostra-se como alternativa menos nociva ao meio ambiente quando comparada ao polipropileno, visto que, em condições controladas, se degrada com mais facilidade após descarte.

Palavras-chave: Blenda, Polipropileno, PBAT, Estearatos, Degradação, Biodegradação

ABSTRACT

In this work, several PP/PBAT blends containing PP-g-MA (0 and 5%w/w) as an additive as well as three types of lubricants (stearates) (0 and 0.5%w/w) were prepared by twin-screw extrusion under a single processing condition. The samples obtained were characterized by torque rheometry, melt flow index (MFI), infrared spectroscopy (FTIR), mechanical properties (tensile and impact), heat deflection temperature (HDT), x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), thermal degradation and biodegradation. The results of torque rheometry suggest degradation during processing. Melt flow index increased with stearate incorporation. Mechanical properties and HDT values of PP decreased with the addition of both PBAT and additives to polypropylene. XRD data showed that the degree of crystallinity of the blends increased with the addition of the compatibilizer (PP-g-MA) and of the stearates, while that of DSC indicated that the degree of crystallinity of the blends decreased with PBAT addition and increased with the incorporation of additives. SEM images showed that the particle size of the biodegradable polymer diminished upon addition of the stearates use in the PP/PBAT blends. TG data showed a reduction in the thermal stability of the systems containing PBAT and stearates. All samples, particularly those containing stearates, strongly thermally degraded. The blends investigated biodegrade, provided that the material is pre-degraded before burial. The rate of degradation is higher in systems with stearates, which was attributed to the pro-oxidant action of these substances. The incorporation of the PP into PBAT and stearates is a less harmful alternative to the environment when compared with neat polypropylene since, under ideal conditions, it is easily degraded after disposal.

Keywords: Blend, Polypropylene, PBAT, Stearates, Degradation, Biodegradation

PUBLICAÇÕES

ALVES, T. S.; SILVA NETO, J. E.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer testing**, v. 50. 2016.

ALMEIDA, TATIARA G.; S. NETO, JOÃO EMÍDIO; COSTA, ANNA RAFFAELA M.; DA SILVA, ALINE S.; CARVALHO, LAURA H.; CANEDO, EDUARDO L. Degradation during processing in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

ALVES, T. S.; SILVA NETO, J.E; ALMEIDA, T. G.; CARVALHO., L. H. Efeito da adição de estearatos na morfologia e nas propriedades mecânicas de blendas PP/PBAT 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia - SP. 2017.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade estrutural de repetição química do Polipropileno (adaptado de (Smith e Hashemi, 2013)).	27
Figura 2 - Adição regular "Cabeça-cauda" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012).	28
Figura 3 - Adição irregular "cabeça-cabeça" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012).	28
Figura 4 - Estruturas dos isômeros do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático. Fonte: Mano, 1999.	29
Figura 5 - Unidade estrutural de repetição química do Poli (butileno-adipato-tereftalato) (adaptado de (BASF, 2003)).	30
Figura 6 - Curva de degradação do Ecoflex. Adaptado de (BASF, 2003).	31
Figura 7 - Estrutura química do anidrido maleico. Adaptado de (Elekeiroz, 2008).	31
Figura 8 - Estrutura do PP- <i>g</i> -MA. Adaptado de (Zanjanijam <i>et al.</i> , 2016).	33
Figura 9 - Mecanismo de decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos segundo Haber-Weiss. Fonte: Ammala <i>et al.</i> , 2011	34
Figura 10 - Estrutura do estearato de cobalto. Fonte: (Chemicalbook, 2016a)	34
Figura 11 - Estrutura do estearato de magnésio. Fonte: (Chemicalbook, 2016b)	35
Figura 12 - Estrutura do estearato de zinco. Fonte: (Chemicalbook, 2016c)	35
Figura 13 - Processo de degradação do polipropileno – Etapas. Adaptado de (Agnelli e Chinelatto, 1992).	41
Figura 14 - Degradação térmica do PBAT por reordenamento molecular e cisão de cadeia (a) e reação geral de transesterificação (b). Fonte: (Al-ltry, Lamnawar e Maazouz, 2012)	42
Figura 15 - Degradação por hidrólise da ligação éster. Adaptado de Witzke (1997).	43
Figura 16 - Arranjo das roscas de extrusoras dupla rosca interpenetrante: (a) corrotacional e (b) contra-rotacional. Fonte: (Canedo, 2010)	46
Figura 17 - Corte de uma extrusora dupla rosca corrotacional ilustrando a nomenclatura das diferentes partes da rosca e das zonas na câmara de processamento. Fonte: (Canedo, 2010)	47
Figura 18 - O vértice P da rosca 2 raspa a face BC do filete na rosca 1 (efeito autolimpante). Fonte: (Canedo, 2010)	48

Figura 19 - Processo de extrusão a quente em extrusora de dupla rosca genérica. Fonte:(Particleciences, 2011)	49
Figura 20 - Principais características de alguns elementos de condução (adaptado de Sperling, 1997)	49
Figura 21 - Principais características de alguns elementos de malaxagem (adaptado de Sperling, 1997)	50
Figura 22 - Configuração do perfil de rosca (extrusora modelo NZ PHYPOLYMER SGSJ20). Fonte: WinTXS	53
Figura 23 - Fluxograma referente a preparação das amostras	59
Figura 24 – Estufa de circulação forçada de ar para degradação térmica.	68
Figura 25 – Estufa para ensaio de biodegradação.	70
Figura 26 – Câmara de envelhecimento acelerado.	71
Figura 27 - Torque (a) e temperatura (b) como funções do tempo para o processamento de PP, PBAT e 50PP/50PBAT	74
Figura 28 - Torque (a) e temperatura (b) como funções do tempo para o processamento de PP, PBAT e 50PP/50PBAT no intervalo de 10-20 min.	75
Figura 29 - Torque ajustado em função do tempo para o PP, PBAT e a blenda 50PP/50PBAT durante os últimos cinco minutos de processamento.	78
Figura 30 - Efeito do compatibilizante e dos estearatos na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora de dupla rosca com a configuração de rosca padrão. Compatibilizante e estearatos adicionados ao PP (a), blendas com 10% de PBAT (b), blendas com 20% de PBAT (c) e blendas com 30% de PBAT (d).	81
Figura 31 - Perfil de rosca padrão. Fonte: WinTXS (Canedo, 2012).....	82
Figura 32 - Perfil axial de torque para a velocidade de 480 rpm. Fonte: WinTXS.....	82
Figura 33 - Perfil axial de fração de sólidos poliméricos. Fonte: WinTXS.....	83
Figura 34 - Perfil axial de temperatura. Fonte: WinTXS	83
Figura 35 - Perfil axial de pressão. Fonte: WinTXS.....	84
Figura 36 - Índice de fluidez das composições estudadas: (a) compatibilizantes e estearatos, (b) blendas com PBAT, (c) blendas compatibilizadas e (d) blendas compatibilizadas e aditivadas.....	86
Figura 37 - Espectros de FTIR dos estearatos.	89
Figura 38 - Espectros de FTIR do polipropileno puro, com 5% de compatibilizante e com 0,5% de estearatos (Zn, Mg e Co).....	90

Figura 39 - Espectros de FTIR do polipropileno e das blendas contendo 20% de PBAT.	91
Figura 40 - Propriedades mecânicas dos polímeros e aditivos investigados: (a) resistência a tração, (b) modulo de elasticidade, (c) alongamento e (d) resistência ao impacto.	92
Figura 41 - Propriedades mecânicas das blendas contendo 10, 20 e 30% de PBAT: (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento na ruptura e (d) resistência ao impacto.	94
Figura 42 - Regra das misturas para resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os polímeros puros e suas misturas.	95
Figura 43 - Propriedades mecânicas das blendas contendo 5% em peso de compatibilizante: (a) resistência a tração, (b) modulo de elasticidade, (c) alongamento e (d) resistência ao impacto.	96
Figura 44 - Propriedades mecânicas das blendas contendo 0,5% de estearatos (Zn, Mg e Co): (a) resistência à tração, (b) modulo de elasticidade, (c) alongamento e (d) resistência ao impacto.	97
Figura 45 - Temperatura de deflexão térmica do PP e das blendas com 20% de PBAT.	101
Figura 46 - Difratomogramas de raio-X com deconvolução do difratograma do PP puro (a) e PBAT puro (b).	102
Figura 47 - Difratomogramas de raio-X com deconvolução do difratograma das blendas com 20% de PBAT.	103
Figura 48 - MEV PP puro (a) e PBAT puro (b): ampliação 500x.	104
Figura 49 - MEV e distribuição do tamanho de partículas de 80/20 (a) e 75/20/5 (b): ampliação 1500x.	105
Figura 50 – MEV e distribuição do tamanho de partículas de 74,5/20/5/0,5Zn (a), 74,5/20/5/0,5Mg (b) e 74,5/20/5/0,5Co (c): ampliação 1500x.	106
Figura 51 - Curvas DSC para o PP puro, PBAT puro (a) e para as blendas contendo 20% de PBAT (b).	107
Figura 52 – Fluxo de calor (a) e cristalinidade relativa (b) em função da temperatura do PP puro e PBAT puro.	108
Figura 53 – Fluxo de calor (a) e cristalinidade relativa (b) em função da temperatura das blendas em estudo.	108

Figura 54 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT: Temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).....	110
Figura 55 - Curvas DSC no reaquecimento (a) e fração fundida (b) do PP Puro e PBAT Puro.....	111
Figura 56 – Curvas DSC no reaquecimento (a) e fração fundidas (b) das blendas com 20% de PBAT.....	112
Figura 57 – Parâmetros da segunda fusão para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT: Temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), fusão (c) e taxa de fusão (d).....	113
Figura 58 - Curvas TG/DTG para o PP puro (a) e PBAT puro (b).	114
Figura 59 - Curvas TG para o PP com estearatos (a) e para as blendas com 20% de PBAT (b).....	116
Figura 60 – Análise macroscópica da matriz de polipropileno pura e do PP/estearatos submetidos a ensaio de envelhecimento em estufa.	118
Figura 61 – Análise macroscópica das blendas com 20% de PBAT submetidas a ensaio de envelhecimento em estufa.	119
Figura 62 - Efeito do uso de aditivos nas propriedades mecânicas do polipropileno e das blendas com 20% de PBAT, após ensaio de degradação térmica.....	120
Figura 63 - Efeito do uso dos aditivos na resistência ao impacto do polipropileno (a) e das blendas com 20% de PBAT (b) após ensaio de degradação térmica.	122
Figura 64 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de biodegradação: PPH 103 (a), PBAT (b), 99,5PP/0,5Zn (c), 99,5PP/0,5Mg (d) e 99,5PP/0,5Co (e).	124
Figura 65 – Análise macroscópica das blendas submetidas a ensaio de biodegradação: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/0,5Zn (b), 74,5/20/5/0,5Mg (c), 74,5/20/5/0,5Co (d).	125
Figura 66 - Efeito do uso dos aditivos após ensaio de biodegradação: PP/estearatos (a) e blendas/estearatos (b).	126
Figura 67 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de UV com posterior biodegradação: PPH 103 (a), PBAT (b).....	128
Figura 68 – Análise macroscópica das amostras irradiadas por UV com posterior biodegradação: 99,5/05Zn (a), 99,5/05Mg (b) e 99,5/05Co (c).	129

Figura 69 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de UV com posterior biodegradação: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/05Zn (b), 74,5/20/5/05Mg (c) e 74,5/20/5/05Co (d).	130
Figura 70 - Efeito da incorporação dos aditivos na biodegradação de amostras pré-irradiadas por luz UV por um período de 10 dias: PP/estearatos (a) e blendas/estearatos (b).	131
Figura 71 – Análise macroscópica das amostras submetidas a degradação térmica com posterior biodegradação: PPH 103 (a), PBAT (b).	133
Figura 72 – Análise macroscópica das amostras submetidas a degradação térmica com posterior biodegradação: 99,5/05Zn (a), 99,5/05Mg (b) e 99,5/05Co (c).	134
Figura 73 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de degradação térmica com posterior biodegradação: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/05Zn (b), 74,5/20/5/05Mg (c) e 74,5/20/5/05Co (d).	135
Figura 74 - Efeito do uso dos aditivos após ensaio de biodegradação: PP/estearatos (a) e blendas/estearatos (b).	137
Figura 75 – Espectros de FTIR: PPH 103 (a) e PBAT (b).	139
Figura 76 – Espectros de FTIR: 99,5/0,5Zn (a), 99,5/0,5Mg (b) e 99,5/0,5Co (c) ...	140
Figura 77 – Espectros de FTIR: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/0,5Zn (b) 74,5/20/5/0,5Mg (c) e 74,5/20/5/0,5Co (d).	141
Figura 78 – Índice de carbonila de todas as amostras (PP, PBAT, PP/estearatos e das blendas com 20% de PBAT) pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias.	143
Figura 79 - Cristalinidade Relativa polipropileno (a) e PBAT (b) antes e depois da degradação térmica seguido de biodegradação (90 dias).	144
Figura 80 - Cristalinidade relativa das blendas: 75/20/5 (a), 75/20/5/0,5Zn (b), 75/20/5/0,5Mg (c) e 75/20/5/0,5Co (d) antes e depois da degradação térmica seguido de biodegradação (90 dias).	145
Figura 81 – Grau de cristalinidade ΔX_c do PP, PBAT e das blendas com 20% de PBAT), antes e depois de serem pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias.	146
Figura 82 – Fração fundida das composições: Fração fundida PPH 103 (a), PBAT (b) 75/20/5 (c), 75/20/5/0,5Zn (d), 75/20/5/0,5Mg (e) e 75/20/5/0,5Co (f) antes e depois da degradação térmica seguido de biodegradação (90 dias).	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação das blendas	55
Tabela 2 – Parâmetros técnicos da extrusora SJ-20.....	57
Tabela 3 - Características Químicas do solo comercial utilizado para ensaio de biodegradação	69
Tabela 4 - Resumo das caracterizações por amostra.	73
Tabela 5 - Massa dos materiais para processamento no misturador interno.....	74
Tabela 6 - Parâmetros de processamento terminais (15-20 min)	78
Tabela 7 - Processamento da matriz pura e da matriz com aditivos na extrusora. ...	79
Tabela 8 – Resultados da simulação com rosca padrão	84
Tabela 9 - Comparação da energia especifica prevista pela simulação vs resultados experimentais.....	85
Tabela 10 - Índice de fluidez das composições analisadas	88
Tabela 11 -Propriedades mecânicas dos polímeros e aditivos investigados	93
Tabela 12 - Propriedades mecânicas das blendas com 10, 20 e 30% de PBAT.	95
Tabela 13 - Propriedades mecânicas das blendas com a adição de 5% em peso de compatibilizante.	98
Tabela 14 - Propriedades mecânicas do polipropileno puro e das blendas com a presença do agente compatibilizante e dos estearatos.	98
Tabela 15 - Temperatura de deflexão térmica do PP e das blendas com 20% de PBAT.	100
Tabela 16 - Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT.....	109
Tabela 17 - Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PP puro e para as blendas com 20% de PBAT.....	112
Tabela 18 - Estabilidade térmica dos polímeros puros e das blendas com 20% de PBAT.	115
Tabela 19 – Perda de massa da matriz pura, com os estearatos e das blendas desenvolvidas após ensaio de degradação térmica.	120
Tabela 20 - Resistência ao impacto da matriz pura e de todas as composições investigadas em função do tempo de degradação térmica.....	122
Tabela 21 – Perda de massa do PP, PBAT, PP com os estearatos e das blendas desenvolvidas após ensaio de biodegradação.....	126

Tabela 22 – Perda de massa da matriz pura, com os estearatos e das blendas desenvolvidas na biodegradação de amostras pré-irradiadas por luz UV.	132
Tabela 23 – Perda de massa para diferentes tempos de exposição térmica das amostras puras, PP com os estearatos e das blendas PP/PBAT aditivadas.	136
Tabela 24 – Perda de massa durante a biodegradação dos sistemas PP, PP/estearatos e das blendas pré-oxidados termicamente antes da biodegradação.	137
Tabela 25 - Índice de carbonila do PP, PBAT, PP/estearatos e das blendas com 20% de PBAT, pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias em solo.....	143
Tabela 26 - Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para as blendas com 20% de PBAT	147
Tabela 27 - Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para as composições estudadas.	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔH_m^0 – Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino

ϕ – Fração volumétrica do polímero

ΔH_m – Entalpia de fusão

ΔH_c - Entalpia de cristalização

%C – Fração cristalina

β – Coeficiente exponencial

A_∞ – Capacidade de absorção de água

ASTM – American Society for Testing and Materials

C – Carbono

Ce – Cério

Co – Cobalto

CO₂ – Dióxido de carbono

Cr – Cromo

D – Diâmetro

D_I – Diâmetro do núcleo da rosca

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica

DRX - Difração de Raios-X

D_S – Diâmetro de filete da rosca

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

\hat{E} ou EE – Energia específica

E_{exp} – Energia específica experimental

E_{sim} – Energia específica simulada

FTIR – Espectroscopia no infravermelho

G – Vazão mássica

GMA – Copolímero de etileno com metacrilato de glicidila

HDT – Temperatura de deflexão térmica

H₂O – Água

HO – Radicais hidróxi

I – Corrente medida no equipamento

I_{max} – Máxima intensidade de corrente

I_c – Resultado da integração dos picos de difração

IC – Índice de carbonila
I_r – Resultado da integração do halo amorfo
IPN – Reticulados poliméricos interpenetrantes
 κ – Constante cinética da água
Kg/h – Quilogramas por hora
Kg/s – Quilogramas por segundo
KJ/kg – Quilo joules por quilograma
KWh/kg – Quilowatts por quilograma
L – Largura (m)
lb/h – Libras por hora
L_c – Valor mínimo da distância entre eixos
m – Massa (g)
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFI ou IF – Índice de fluidez
MFR – Fluxo de fundido
Mg – Magnésio
mmole/Dm³ – Millimole por decímetro cubico
Mn – Manganês
Mw – Massa molar média ponderal
n – Índice de pseudoplasticidade
N – Nitrogênio
N – Velocidade de rotação da rosca
Ni – Níquel
O₂ – Oxigênio
PBAT – Poli (butileno-adipato-tereftalato)
PBT – Poli (butileno tereftalato)
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PHB – (Poli-3-hidroxibutirato)
PO – Macrorradicais alcóxi
PP – Polipropileno
PE-*g*-MA – Polietileno enxertado com anidrido maleico

PP-*g*-MA – Polipropileno enxertado com anidrido maleico
PS – Poliestireno
PTEB – Poli (trietileno glicol p,p'- bibenzoato)
PVC – Poli (cloreto de vinila)
Rpm – Rotações por minuto
Rz – Taxa relativa de diminuição no torque ajustado
Rm – Taxa relativa de diminuição da massa molar ponderal
SBR - Borracha de estireno-butadieno
t/h – Toneladas por hora
T_{0,1%} – Temperatura em que 0,1% do polímero cristalizável encontra-se fundido.
T_{50%} – Temperatura média de cristalização ou fusão
T_{99%} – Temperatura em que 99% do polímero cristalizável encontra-se fundido.
T_c – Temperatura de cristalização
T_{pm} – Temperatura pico de fusão
T_{cp} – Temperatura pico de cristalização
T_{dmax} – Pico de máxima degradação
T_{10%} – Perda de massa em 10%
TG – Termogravimetria
Tg – Transição vítrea
Ti – Titânio
Tm – Temperatura de fusão cristalina
T_p – Temperatura do pico
UV – Ultravioleta
V – Vanádio
W – Potência mecânica dissipada
W_{PBAT} – Porcentagem de PBAT
X_c – Grau de cristalinidade
Z – Torque por eixo
Z* – Torque ajustado
Z_d – Densidade de torque
Z_{max} – Máximo torque por eixo
Zn – Zinco
 ρ – Densidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Blendas Poliméricas	24
2.2 Polipropileno (PP)	27
2.3 Poli (butileno-adipato-tereftalato) (Ecoflex®)	30
2.4 Anidrido maleico	31
2.5 Aditivos lubrificantes	33
2.6 Degradação de polímeros	38
2.7 Mecanismos de degradação do PP e PBAT	39
2.8 Métodos de avaliação de biodegradação de polímeros	43
2.9 Processamento de polímeros	44
2.10 Extrusora dupla rosca	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 Materiais	52
3.1.1 Polímeros	52
3.1.2 Compatibilizante	52
3.1.3 Aditivos	52
3.2 Métodos	53
3.2.1 Preparação das blendas PP/PBAT	53
3.2.2 Análise e Simulação do Processamento	58
3.2.3 Injeção de corpos de prova	58
3.3 Caracterização das Amostras	59
3.3.1 Reometria de torque	60
3.3.2 Índice de Fluidez (MFI)	60
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	60
3.3.4 Propriedades mecânicas	61
3.3.5 Temperatura de deflexão térmica (HDT)	61
3.3.6 Difração de Raios-X (DRX)	62
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
3.3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
3.3.9 Termogravimetria (TG)	67

3.3.10 Degradação e biodegradação	67
3.3.10.1 Degradação térmica.....	68
3.3.10.2 Biodegradação	69
3.3.10.3 Efeito combinado da luz UV e posterior biodegradação	70
3.3.10.4 Efeito combinado degradação térmica e posterior biodegradação	71
3.3.10.5 Análise Macroscópica	72
3.3.10.6 Perda de Massa	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 Reometria de Torque	74
4.2 Processamento em extrusora de dupla rosca.....	79
4.3 Simulação da extrusora dupla rosca	81
4.4 Índice de Fluides (MFI).....	86
4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	88
4.6 Propriedades mecânicas	92
4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	100
4.8 Difração de Raio-X (DRX)	102
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	104
4.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	107
4.11 Análise Termogravimétrica (TGA)	114
4.12 Degradação e biodegradação	117
4.12.1 Degradação térmica	117
4.12.1.1 Análise Macroscópica	117
4.12.1.2 Perda de massa	120
4.12.1.3 Resistência ao impacto	121
4.12.2 Biodegradação	124
4.12.2.1 Análise Macroscópica	124
4.12.2.2 Perda de massa	126
4.12.3 Efeito combinado de exposição à luz UV e posterior biodegradação	128
4.12.3.1 Análise Macroscópica	128
4.12.3.2 Perda de massa	131
4.12.4 Efeito combinado degradação térmica e posterior biodegradação	133
4.12.4.1 Análise Macroscópica	133
4.12.4.2 Perda de massa	136

4.12.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	139
4.12.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	144
5 CONCLUSÕES	150
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
APÊNDICES	163
APÊNDICE A - Curvas TG/DTG: PP (a), PBAT (b), 99,5/0,5Zn (c), 99,5/0,5Mg (d), 99,5/0,5Co (e), 80/20 (f), 75/20/5 (g), 74,5/20/5/05Zn (h), 74,5/20/5/05Mg (i) e 74,5/20/5/05Co (j).	164
APÊNDICE B - Perda de massa em função do tempo para biodegradação: PP (a), PBAT (b), 99,5/0,5Zn (c), 99,5/0,5Mg (d), 99,5/0,5Co (e), 75/20/5 (f), 74,5/20/5/05Zn (g), 74,5/20/5/05Mg (h) e 74,5/20/5/05Co (i).	166
APÊNDICE C - Perda de massa em função do tempo para degradação térmica com análise estatística: PPH 103 (a), 99,5/0,5Zn (b), 99,5/0,5Mg (c), 99,5/0,5Co (d), 75/20/5 (e), 74,5/20/5/05Zn (f), 74,5/20/5/05Mg (g) e 74,5/20/5/05ZCo (h)....	168
ANEXOS	176
ANEXO A – Ficha técnica Polipropileno (PPH – 103)	177
ANEXO B – Ficha técnica PBAT (Ecoflex)	178
ANEXO C – Ficha técnica POLYBOND 3150	181
ANEXO D - Ficha técnica dos estearatos	182

1 INTRODUÇÃO

A produção e uso de materiais plásticos em substituição aos materiais cerâmicos e metálicos tem crescido devido ao seu baixo custo, leveza, facilidade de processamento em formas complexas e a propriedades mecânicas adequadas à várias aplicações de uso geral e até mesmo de engenharia. No entanto, quando descartados, esses materiais apresentam-se extremamente resistentes à degradação biótica e abiótica, persistindo e acumulando no ambiente após o descarte, causando severa poluição.

Para minimizar a poluição ambiental provocada por esses resíduos, possíveis soluções para um descarte consciente vêm sendo propostas. Uma das alternativas seria a substituição dos principais plásticos *commodities* (PP, PE, PS, PVC) por polímeros mais facilmente degradáveis ou biodegradáveis, cuja estrutura química permita a ação direta de enzimas ou que se tornem biodegradáveis após sofrerem ação de processos físicos e/ou químicos, como hidrólise, fotólise ou pirólise. Porém, o custo de produção de polímeros biodegradáveis pode chegar a ser dez vezes maior do que o dos polímeros convencionais (Ikehata, Naghashkar e El-Din, 2006).

Outra alternativa é a substituição parcial de um polímero não biodegradável por outro biodegradável para gerar um sistema menos nocivo ao meio ambiente. Blendas poliméricas podem ser uma das soluções para esse problema, uma vez que as propriedades físicas e químicas do sistema podem ser alteradas em função do teor e identidade de seus constituintes (Mano, 1999). O uso de polímeros biodegradáveis incorporados às poliolefinas é uma opção interessante em aplicações de vida útil curta como as de embalagens descartáveis (Scott *et al.*, 2010).

Neste contexto, misturas de polipropileno (PP) e poli (butileno-adipato-tereftalato) (PBAT), podem ser uma alternativa a soluções que sejam eco amigáveis. A blenda PP/PBAT forma uma mistura imiscível devido às suas diferentes estruturas moleculares (Oliveira *et al.*, 2017).

O polipropileno é considerado o terceiro plástico mais importante em números de vendas, devido ao seu baixo custo, baixa densidade, facilidade de moldagem e ser quimicamente inerte e estável em condições normais de temperatura e umidade. O uso desse homopolímero na formulação de blendas

está cada vez mais difundido no meio acadêmico e industrial. (Rosa, Guedes e Carvalho, 2007). Porém, as poliolefinas não são biodegradáveis. Essa característica está relacionada à sua estrutura química, hidrofobia, alta massa molar e à presença de aditivos (estabilizantes térmicos, ultravioleta e etc.) adicionados durante o processamento em polímeros comerciais (Chiellini, Corti e Swift, 2003).

O PBAT (Ecoflex®) é um copoliéster alifático aromático biodegradável produzido pela empresa Alemã Basf. Este tipo de polímero possui excelentes aplicações no setor de embalagens e filmes flexíveis, devido à sua alta resistência à umidade, à mudança de temperatura e propriedade de barreira a gases (Mei *et al.*, 2012). Entretanto, o alto custo de produção desses materiais é uma barreira para expansão de seu consumo (Almeida *et al.*, 2016; Kutz, 2016).

Pesquisas também têm mostrado que outra opção viável para minimizar a permanência de resíduos poliméricos no meio ambiente, é a incorporação de substâncias pró-oxidantes a poliolefinas, já que estes precisam sofrer degradação oxidativa, com ação de radiação ultravioleta e/ou calor para formar grupos oxigenados facilmente metabolizáveis por microrganismos (Bastioli, 2005; Ebnesajjad, 2013; Andrady, 2015). Os estearatos são os aditivos mais utilizados para este fim, sendo também seguidamente incorporados a blendas e compósitos poliméricos atuando como lubrificantes e facilitando o seu processamento (Khabbaz e Albertsson, 2001).

Assim sendo, este trabalho propõe desenvolver blendas PP/PBAT e avaliar o efeito da incorporação de um agente compatibilizante (PP-*g*-MA) e de três aditivos lubrificantes (estearatos de zinco, magnésio e cobalto) que também exibem ação pró-oxidante. Os sistemas desenvolvidos foram caracterizados através de testes: mecânicos, térmicos, degradação e biodegradação. A expectativa desse estudo é contribuir para melhor compreensão dos efeitos destes aditivos na preparação e obtenção de blendas poliméricas, assim como também acelerar o tempo de decomposição de materiais a base de polipropileno quando submetidos a ambientes sob condições controladas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de materiais poliméricos em nosso cotidiano tornou-se imprescindível, haja vista as suas numerosas aplicações. Além do custo relativamente baixo, diversas características asseguram o seu uso e evolução, como leveza, resistência química e mecânica, facilidade de coloração e moldagem em peças complexas (Laycock *et al.*, 2017). Os artigos feitos de plásticos, desde as sacolas de compras e sacos de lixo, até garrafas, copos, etc., são considerados poluidores e contaminantes do meio ambiente, pois o uso disseminado dos plásticos resultou no extenso acúmulo de resíduos de lixo doméstico (Capelas *et al.*, 2014) prejudicial aos ecossistemas e à vida dos seres humanos (Corradini *et al.*, 2004), uma vez que a degradação dos polímeros sintéticos convencionais, tais como polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS), é extremamente lenta e requer fatores abióticos e a ação de microrganismos (Agrawal, Singh e Utreja, 2004; Reddy *et al.*, 2013).

Atualmente, devido à preocupação com o impacto ambiental, exige-se maior responsabilidade nos processos que envolvem os materiais plásticos englobando todo o seu ciclo de vida. Tal fato tem induzido engenheiros e pesquisadores a utilizarem polímeros biodegradáveis puros ou incorporados a poliolefinas (blendas poliméricas) em substituição aos plásticos convencionais.

Uma das condições necessárias para a compatibilização de blendas é a redução da tensão interfacial entre as fases e a prevenção da coalescência das partículas da fase dispersa durante o processo de mistura. Estas condições podem ser obtidas pela adição de compatibilizantes. O polipropileno enxertado com anidrido maleico é um dos aditivos mais utilizados para este fim.

2.1 Blendas Poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser definida como uma mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, com o objetivo de obter propriedades desejadas. Os componentes da blenda são selecionados de modo a conservar as vantagens de cada polímero (Passador, Pessan e Rodolfo, 2006). O interesse no estudo das blendas tem crescido continuamente nos últimos anos. Esse crescimento tem ocorrido, especialmente, pelas vantagens financeiras

(mais barato que sintetizar um novo polímero), tecnológicas (capacidade de combinar as propriedades de diferentes componentes) e ambientais (reciclagem / degradação) (Fernandes *et al.*, 2012). A classificação das blendas poliméricas pode ser feita a partir dos três métodos existentes para a sua obtenção (Utracki, 1990):

- **Por solução:** soluções individuais dos polímeros são preparadas em um solvente comum e posteriormente misturadas nas proporções desejadas. Pode-se utilizar aquecimento para aumentar a solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A evaporação do solvente (em estufa ou na temperatura ambiente) gera a blenda, em geral na forma de um filme.

- **Por Reticulados Poliméricos Interpenetrantes (IPN):** Uma rede polimérica interpenetrante é uma mistura de dois polímeros onde pelo menos um deles é polimerizado e reticulado na presença do outro de forma sequencial ou simultânea. Quando só um reticula tem-se uma rede semi-interpenetrante ou semi-IPN.

- **Por mistura mecânica no estado fundido:** Nesse caso, as blendas são preparadas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido. A mistura mecânica é realizada sob aquecimento e alto cisalhamento. É o método mais utilizado na indústria, devido à simplicidade do processo, ao baixo custo e à grande escala de produção.

A mistura de diferentes tipos de polímeros produz blendas poliméricas miscíveis (uma única fase, mistura homogênea), imiscíveis (número de fases relacionado ao número de seus componentes) ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade é relacionada com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Isso ocorre quando o processo de mistura resulta em diminuição da energia livre, ou seja:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

Sendo ϕ a fração volumétrica do polímero “i” na mistura. Se a condição da equação 2 é satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível (Paul e Bucknall, 2000).

Nas blends imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, denomina-se *matriz* a fase com a maior quantidade de polímero, e de *fase dispersa* a que está em menor proporção. Vale ressaltar que, nas blends imiscíveis, um dos componentes está envolvido pelo outro, havendo dessa forma contato entre eles apenas nas interfaces. Assim sendo, as interações químicas entre os componentes durante os processos de degradação estarão concentradas nesta região. Também pode ocorrer migração dos produtos da degradação de uma fase para outra, dependendo do coeficiente de difusão destas espécies (Utracki, 1990).

A maior parte das blends poliméricas é imiscível devido a razões termodinâmicas, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas. Boa dispersão e adesão entre as fases podem ser obtidas pela adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface, reduzindo a tensão interfacial (Gan e Paul, 1994).

Sun *et al.* (1996) prepararam blends imiscíveis de polipropileno e poli(tereftalato de butileno) por extrusão reativa, adicionando copolímeros enxertados com o grupo GMA (copolímero de etileno com metacrilato de glicidila) como compatibilizante. Os sistemas foram caracterizados por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e propriedades mecânicas. Os resultados demonstraram que ocorreu aumento no alongamento e na resistência ao impacto nos sistemas com a incorporação do agente compatibilizante, o que foi atribuído à reatividade do grupo epóxi do GMA com os grupos carboxílicos terminais dos poliésteres.

Álvarez *et al.* (2007) prepararam blends de polipropileno isotático com poli(trietileno glicol p,p'-bibenzoato) (PTEB) por extrusão reativa com adição de PP-g-MA como compatibilizante. Os sistemas foram caracterizados por microscopia ótica, por espectroscopia no infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados demonstraram que o anidrido maleico melhorou a adesão da fase dispersa na

matriz de polipropileno, elevando os valores das propriedades térmicas da blenda quando comparadas a mesma composição sem o uso do aditivo.

Barhoumi *et al.* (2008) prepararam blendas de polipropileno com poli (tereftalato de butileno) com adição de copolímero enxertado de etileno com metacrilato de glicidila, como agente compatibilizante. As amostras foram avaliadas por MEV, propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados das micrografias demonstraram que houve uma redução da tensão interfacial, gerando uma morfologia mais estável e fina. Por DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e DMA (Análise Dinâmico-Mecânica), foi possível observar que a compatibilidade das blendas foi melhorada pelo uso do compatibilizante.

2.2 Polipropileno (PP)

Considerado o terceiro plástico mais importante em números de vendas, devido ao seu baixo custo, baixa densidade e facilidade de moldagem, o polipropileno é um polímero linear obtido a partir de reações de poliadição do monômero propileno (propeno), com catalisadores do tipo Ziegler – Natta (Speight, 2005). Sua unidade estrutural de repetição química é visualizada na Figura 1:

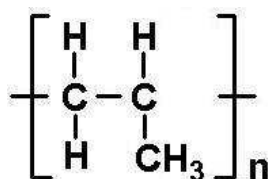


Figura 1 - Unidade estrutural de repetição química do Polipropileno (adaptado de (Smith e Hashemi, 2013)).

O polipropileno é um termoplástico que possui ponto de fusão entre 165 -175°C e uma transição vítrea de -12°C; é uma resina de baixa densidade (0,9 g/cm³), e o seu índice de fluidez pode variar entre 0,6 a 100 g/10min (Speight, 2005). Essas características proporcionam ao PP um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada. Polipropilenos estabilizados resistem a ataques químicos e não são

afetados por soluções aquosas de sais inorgânicos ou ácidos e bases minerais, mesmo em altas temperaturas.

Os polipropilenos apresentam variações de regularidade e simetria no arranjo dos grupos laterais ligados a cadeia principal. Esses arranjos são do tipo (Mark, 2007):

- Cabeça – cauda: Encontrados quando os grupos laterais estão ligados alternadamente aos átomos de carbono na cadeia principal, conforme visualizado na Figura 2.

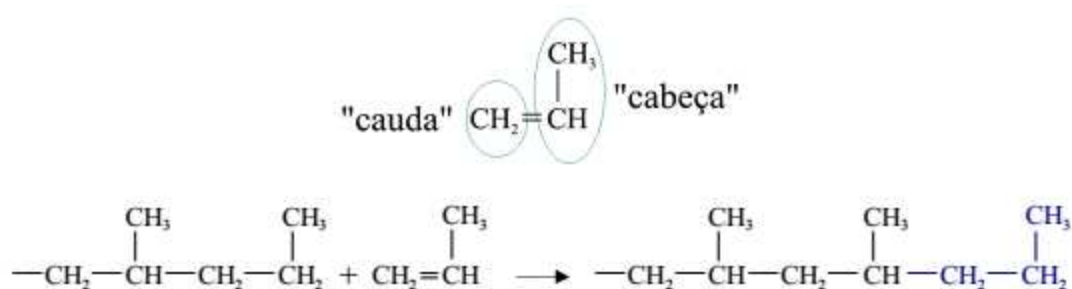


Figura 2 - Adição regular "Cabeça-cauda" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012).

- Cabeça – a – cabeça: Os grupos laterais são ligados a carbonos adjacentes na cadeia (Figura 3)



Figura 3 - Adição irregular "cabeça-cabeça" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012).

A configuração cabeça – cauda é a mais frequente na maioria dos polímeros, devido à repulsão sofrida pelos grupos laterais na configuração cabeça – cabeça.

O grau de cristalinidade do polipropileno é determinado pela taticidade da cadeia. Dessa forma, se as unidades monoméricas estão dispostas ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja, de maneira desordenada, o polímero é dito atático; por outro lado, se apresentam monômeros distribuídos ao longo da cadeia de tal modo que unidades sucessivas, após rotação e translação, podem ser exatamente superpostas, o polímero é classificado como sindiotático. Há ainda a possibilidade de apresentarem grupamentos periféricos

situados em apenas um lado da cadeia polimérica, sendo o polímero, neste caso, isotático (Mano, 1999).

As estruturas atáticas não possuem a capacidade de se cristalizar, no entanto, as isotáticas e sindiotáticas atingem altos índices de cristalinidade. No PP isotático, por exemplo, esse índice gira em torno de 40 - 70%. Vale ressaltar, que o polipropileno comercial é do tipo isotático (Mano, 1999). A Figura 4, ilustra os diferentes tipos de isômeros para o polipropileno.

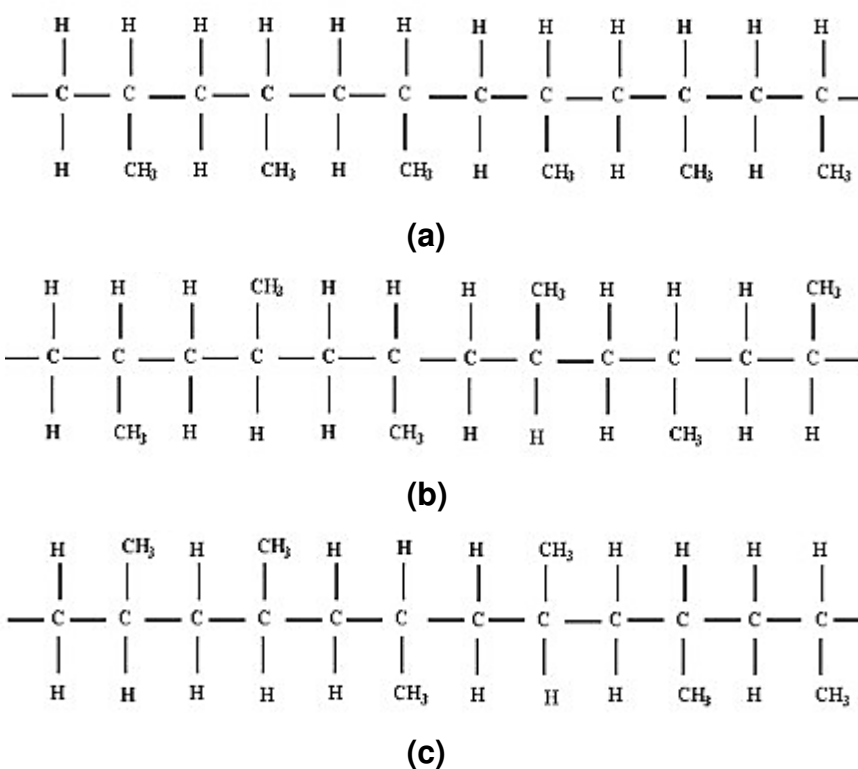


Figura 4 - Estruturas dos isômeros do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático. Fonte: Mano, 1999

Os polipropilenos podem ser divididos em três diferentes tipos (Bomtempo, 1994; Mano, 1999):

Homopolímeros, obtidos pela polimerização única do propeno. Possuem alta isotaticidade, o que lhes confere elevada cristalinidade, excelente brilho, rigidez, dureza e resistência ao calor. São usados na confecção de mobiliário de plástico e utilidades domésticas.

Copolímeros Randômicos, formados quando se acrescenta ao propeno um segundo monômero, geralmente o eteno, no reator. As moléculas de eteno são inseridas de forma aleatória, reduzindo a cristalinidade do material.

Possuem maior transparência (boas propriedades óticas) e menor ponto de fusão. São utilizados na indústria alimentícia e em utilidades domésticas que necessitem de alta transparência das suas embalagens.

Copolímeros Heterofásicos, produzidos em dois reatores em série. No primeiro reator se polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Os copolímeros desse tipo perdem transparência, porém sua resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como à baixas temperaturas é elevada. São muito utilizados na indústria automobilística e na de embalagens rígidas.

2.3 Poli (butileno-adipato-tereftalato) (Ecoflex®)

O Ecoflex® é um copoliéster alifático aromático biodegradável produzido pela empresa alemã BASF. Trata-se (Figura 5) de um poliéster baseado em butano-1, 4-diol, ácido tereftálico e ácido adípico. O M que aparece na representação molecular representa extensores de cadeia (BASF, 2003).

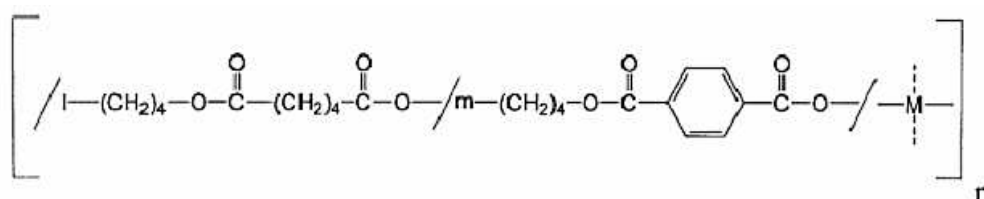


Figura 5 - Unidade estrutural de repetição química do Poli (butileno-adipato-tereftalato) (adaptado de (BASF, 2003)).

Este tipo de polímero pode ser processado da mesma maneira que os plásticos convencionais, ou seja, através da extrusão de filmes, chapas, monofilamentos, sopro, injeção e etc. Esse polímero biodegradável possui excelentes aplicações no setor de embalagens e filmes flexíveis, devido à sua alta resistência à umidade, à mudanças de temperatura e propriedade de barreira a gases (Mei *et al.*, 2012).

Conforme dados fornecidos pela (BASF, 2003), as principais características do Ecoflex® são o ponto de fusão variando entre 100 - 120°C,

Tg de -30°C , densidade entre $1,2 - 1,5 \text{ g/cm}^3$ e temperatura de decomposição em torno de 280°C .

Segundo a BASF (2003), filmes de Ecoflex quando enterrados em solo, sob condições controladas, são completamente degradados em até quatro semanas. De acordo com a Figura 6, mais de 60% do carbono orgânico foi convertido em apenas 50 dias, e essa conversão chegou a 90% depois de 80 dias.

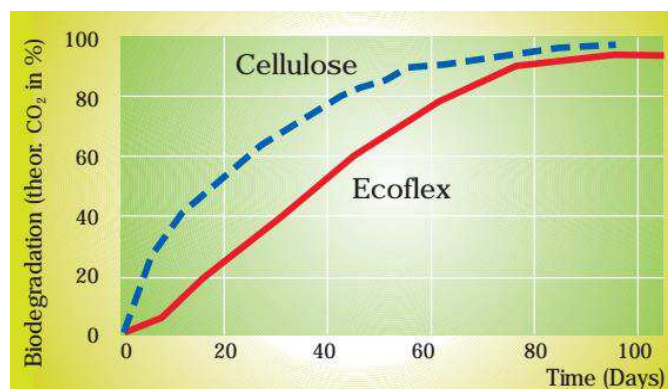


Figura 6 - Curva de degradação do Ecoflex. Adaptado de (BASF, 2003).

2.4 Anidrido maleico

O anidrido maleico (anidrido *cis*-butenodióico, anidrido tóxico ou dihidro-2,5-dioxofurano) é um composto orgânico que, no seu estado puro, é um sólido branco ou um líquido incolor. É solúvel em acetona, hidrocarbonetos, éter, clorofórmio e éter de petróleo. Seus gases são combustíveis e tóxicos (Elekeiroz, 2008). Sua fórmula química geral é: $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ e sua estrutura está representada na Figura 7.

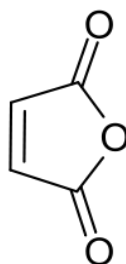


Figura 7 - Estrutura química do anidrido maleico. Adaptado de (Elekeiroz, 2008).

O anidrido maleico (MA) é frequentemente utilizado na modificação de poliolefinas, formando agentes compatibilizantes, muito utilizados em blendas e compósitos de PP com polímeros ou cargas moderadamente polares. O MA atua reduzindo a tensão interfacial, o que contribui para o aumento da adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão dos polímeros, facilidade de processamento e melhoria nas propriedades mecânicas. O anidrido maleico pode vir a reagir com os grupos hidroxila terminais de um poliéster, como o poli (butileno-adipato-tereftalato) e PHB (Cecere *et al.*, 1990).

Existem vários mecanismos de reação para a funcionalização do PP. Um mecanismo bastante explorado é a decomposição térmica de peróxidos, gerando radicais peroxila. Os radicais peroxila podem reagir tanto com o anidrido maleico presente no meio (reação indesejada, pois promove a homopolimerização do anidrido maleico) como com o polipropileno.

Na graftização (enxertia) de anidrido maleico em polipropileno, um hidrogênio terciário é abstraído do polipropileno, gerando um macrorradical de polipropileno. O macrorradical de polipropileno por sua vez pode seguir dois caminhos reacionais. Reagir com o anidrido maleico, dando origem ao polipropileno graftizado (enxertado) com anidrido maleico (Figura 8) ou o radical pode sofrer terminação por desproporcionamento, onde ocorre a cisão da cadeia, promovendo a redução da massa molar por meio das cisões- β . Desta reação, resulta uma cadeia insaturada e um novo macrorradical, com menor tamanho de cadeia que a anterior. Este macrorradical pode tanto reagir com o anidrido maleico, como reagir por meio de transferência de carga e gerar um novo macrorradical de polipropileno (Roover, Devaux e Legras, 1996; Shi, Hu e Li, 2006).

O aumento no número de radicais no meio leva a um maior nível de graftização, pois permite que os monômeros reajam, em contrapartida, aumenta também o número de cisões- β , o que reduz a massa molar do polímero resultante (Wang *et al.*, 2004).

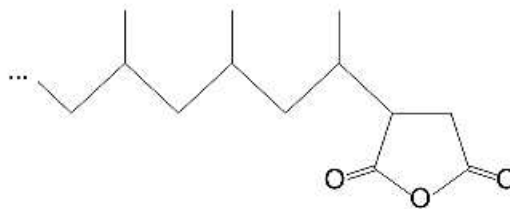


Figura 8 - Estrutura do PP-*g*-MA. Adaptado de (Zanjanijam *et al.*, 2016)

2.5 Aditivos lubrificantes

Alguns polímeros, como por exemplo o PBAT, possuem alta viscosidade no estado fundido, o que dificulta o processamento. Para auxiliar a processabilidade desses materiais, geralmente são utilizados lubrificantes que atuam facilitando a mistura de polímeros, através da melhoria das propriedades de fluxo e da diminuição da aderência do fundido (*melt*) aos componentes do equipamento (extrusoras, injetoras, dentre outros). Dentre os lubrificantes utilizados nos polímeros comerciais estão os estearatos de cálcio, magnésio, zinco e etc. (Rabello, 2000).

As poliolefinas geralmente não são biodegradáveis. Essa característica está relacionada à hidrofobicidade, alta massa molar e à presença de aditivos (estabilizantes térmicos, UV e etc.) adicionados durante o processamento em polímeros comerciais (Chiellini, Corti e Swift, 2003). Estudos recentes têm mostrado que certos lubrificantes podem atuar como aditivos “pró-oxidantes”, facilitando a degradação de alguns polímeros sintéticos, como é o caso do polipropileno (Rosa *et al.*, 2009; Santos, 2011).

A base desses aditivos são íons de metais de transição, na forma de estearato (Fe^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2}) ou outro complexo ligante. Os pró-oxidantes atuam como iniciadores da degradação. Segundo o mecanismo de Haber-Weiss, a ação catalítica dos pró-oxidantes conduz à quebra das cadeias poliméricas e à geração de compostos de baixa massa molar (ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois e etc.). A peroxidação favorece a modificação hidrofílica da superfície e o ataque dos microrganismos aos produtos de baixa massa molar gerados durante a degradação termo ou foto-oxidativa (Paoli, 2009; Ammala *et al.*, 2011). O mecanismo de Haber-Weiss é mostrado na Figura 9

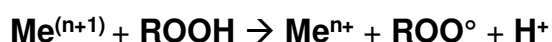


Figura 9 - Mecanismo de decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos segundo Haber-Weiss. Fonte: Ammala *et al.*, 2011

No polipropileno, a adição de estearatos como os de cobalto, zinco ou magnésio, têm se mostrado eficaz em acelerar a degradação nesse tipo de polímero. Osawa e Tsurumi (1989) estudaram, por quimiluminescência, o efeito de alguns estearatos comerciais na degradação termo-oxidativa do polipropileno. A ordem decrescente ou o poder catalítico de oxidação observado por essa técnica para os metais presentes nos diversos estearatos é mostrada abaixo:



Ou seja, segundo aqueles pesquisadores, o cobalto é um dos melhores pró-degradantes para poliolefinas.

Estearato de cobalto ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{CoO}_4$) é um sal do ácido esteárico com 9 a 10% de cobalto. Possui densidade de $1,71 \text{ g/cm}^3$. Geralmente é comercializado na forma de Pellets (grânulos) ou em pó. Sua estrutura está representada na Figura 10

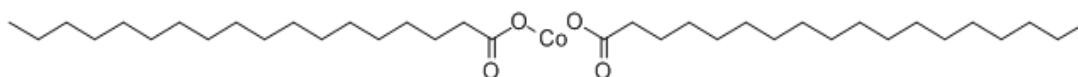


Figura 10 - Estrutura do estearato de cobalto. Fonte: (Chemicalbook, 2016a)

O Cobalto (II) é um agente de ligação de elevado desempenho para a borracha. É muito utilizado para aplicações em borracha natural, borracha de estireno-butadieno (SBR) e seus compostos. Na indústria, é o aditivo essencial na fabricação de pneus. Porém, o seu uso deve ser administrado com cautela, pois este elemento químico pode causar contaminação em solos, na água e aos seres humanos devido à sua elevada toxicidade (Chemicalbook, 2016a).

Estearato de magnésio ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{MgO}_4$), também conhecido por octadecanoato de magnésio, é um sal do ácido esteárico geralmente utilizado como estabilizante térmico no PVC, aditivo plastificante em diversos polímeros,

desmoldante nas cerâmicas, agente de suspensão de pigmentos especiais na fabricação de tintas, lubrificante em comprimidos (diminui a fricção entre os grânulos ou pó) na indústria farmacêutica, dentre outros. Possui aspecto sólido (pó fino), cor branca, é insolúvel em água e possui ponto de fusão em torno de 88°C (Bracconi, Andrès e Ndiaye, 2003). Sua estrutura está representada na Figura 11.

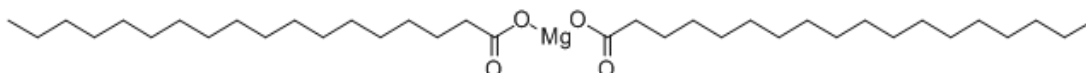


Figura 11 - Estrutura do estearato de magnésio. Fonte: (Chemicalbook, 2016b)

Estearato de Zinco ($C_{36}H_{70}ZnO_4$) é um composto químico obtido a partir do ácido esteárico e cloreto de zinco. É insolúvel em água, álcool e éter e solúvel em benzeno. É um sólido branco geralmente comercializado na forma de pó. Possui densidade de 1,09 g/cm³. Seu ponto de fusão varia em torno de 120 – 130°C. Esse tipo de estearato é utilizado como estabilizante e plastificante no processamento de materiais poliméricos, lubrificante na fabricação de borracha, impermeabilizante para o concreto, na indústria de papel, etc. Sua estrutura está representada na Figura 12.

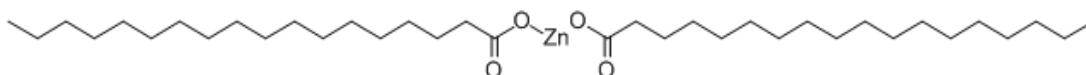


Figura 12 - Estrutura do estearato de zinco. Fonte: (Chemicalbook, 2016c)

Rosa *et al.* (2009) avaliaram a influência do uso de aditivos pró-oxidantes em blendas de PP/PBAT. Por meio do processo de intercalação por fusão, as blendas foram preparadas em extrusora monorosca com a adição de três tipos de estearatos (cálcio, cobalto e magnésio). As blendas obtidas foram caracterizadas por índice de fluidez (MFI), calorimetria exploratória diferencial (DSC), propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram que a incorporação dos pró-oxidantes aumentou o índice de fluidez das amostras. Por DSC, foi observada uma redução da T_m (temperatura de fusão) nas amostras com os aditivos e que a presença dos estearatos tendeu a reduzir as propriedades mecânicas das blendas, porém não alterou significativamente a morfologia do polipropileno.

Muthukumar, Aravinthan e Mukesh (2010), analisaram o efeito do uso de aditivos pró-oxidantes na taxa de degradação de blendas de PP/amido e PE/amido. Filmes das blendas citadas foram preparados e submetidos a ensaio de degradação em três ambientes diferentes (solo simulado, água marinha e intemperismo natural) por 150 dias. As amostras foram caracterizadas por perda de massa, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados demonstraram que as amostras contendo os aditivos pró-oxidantes sofreram uma perda em peso de até 63,8% quando submetidas ao intemperismo natural e em torno de 46% no solo simulado. Análises de MEV evidenciaram significativa deterioração superficial e as de FTIR demonstraram que as amostras contendo os lubrificantes apresentaram aumentos dos grupos carbonila e de hidroxila, sugerindo possível degradação abiótica.

Konduri *et al.* (2011) estudaram o uso de estearatos de titânio, ferro e cobalto como aditivos pró-oxidantes no polietileno de alta densidade. Filmes foram preparados e submetidos ao envelhecimento acelerado em uma câmara tipo QUV, durante 50 horas e ao ensaio de biodegradação em solo simulado. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados demonstraram que o uso dos pró-oxidantes acelerou a foto-oxidação e a biodegradação do polietileno. A incorporação dos estearatos, em especial o de manganês, tendeu a reduzir as propriedades mecânicas do material polimérico em estudo.

Santos (2011) estudou o efeito da incorporação de aditivos pró-oxidantes à base de cobalto, manganês e cério no desempenho de blendas PP/PHB. As blendas foram preparadas por intercalação em estado fundido em extrusora monorosca com a adição dos aditivos. Os sistemas foram submetidos à degradação em solo simulado e os comportamentos mecânico, térmico e químico, foram avaliados por medidas de resistência a tração, DSC, FTIR e MEV. Os resultados demonstraram que, depois de 180 dias de enterramento em solo, a resistência à tração dos sistemas contendo os aditivos pró-degradantes foi reduzida em 40% quando comparada à das amostras sem não aditivadas. Houve redução nas demais propriedades, conforme corroborado pelas análises de FTIR, DSC e MEV. Segundo o autor, o

mecanismo de degradação da blenda se inicia pela degradação preferencial do PP pelos pró-oxidantes, tornando-o hidrofílico e facilitando a permeação e adsorção da umidade, seguido pela hidrólise do PHB.

Rodrigo (2013) estudou o processo de oxi-degradação de amostras de polipropileno contendo diferentes concentrações de aditivos pró-oxidantes. Corpos de prova foram moldados por injeção e expostos à radiação UV por 300 horas. Em seguida, essas amostras envelhecidas por UV foram submetidas a ensaios de biodegradação em solo simulado. Os materiais foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Os resultados demonstraram que, quando da exposição por radiação UV seguido por enterramento em solo simulado, as alterações mais significativas nas propriedades térmicas foram observadas nas composições contendo aditivos pró-oxidantes, o que confirmou a eficácia destes aditivos na promoção da oxidação abiótica e biótica do polipropileno durante os ensaios de degradação.

Babetto *et al.* (2015) avaliaram o uso de estearatos como agentes pró-oxidantes de filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) em ambiente termooxidativo (estufa a 80 °C e ausência de luz). A degradação termooxidativa foi monitorada através de propriedades mecânicas, espectroscopia de infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho. Os resultados mostraram que ambos os metais aceleraram a degradação termooxidativa do PEAD. Entretanto, o desempenho pró-oxidante do estearato de manganês foi significativamente superior ao do estearato de ferro.

Costa *et al.* (2016) estudaram a degradabilidade de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), aditivados com 0,2%, em massa, de estearato de Cobalto. Os filmes foram processados em uma mini extrusora monorosca para filmes planos e o envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara tipo QUV, durante 250 horas à 58°C. Os filmes obtidos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG), além dos ensaios de cor, brilho, dureza e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a adição do aditivo pró-oxidante ao PEBD causou uma redução no tempo e na temperatura de indução da degradação oxidativa, quando comparado com o a degradação do polietileno puro sob as mesmas condições de envelhecimento.

Oliveira *et al.* (2017), estudaram os efeitos da reciclagem mecânica nas propriedades de blendas PP/PBAT/amido termoplástico quando submetido a sete ciclos de reprocessamento em extrusora monorosca. As blendas obtidas foram caracterizadas por FTIR, DRX, TG, DSC e MEV. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade e a resistência a tração aumentaram e que a resistência ao impacto diminuiu com o reprocessamento. Apesar disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram uma interação interfacial fraca entre os componentes da blenda.

Bensaad e Bensemra (2018) estudaram os efeitos do estearato de cálcio como agente pró-oxidante na degradação do polipropileno exposto às intempéries (exposição natural). Amostras de PP contendo diferentes proporções do aditivo foram preparadas e expostas por 12 meses. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tração e dureza. As modificações estruturais das composições foram investigadas por FTIR e as mudanças na morfologia foram analisadas por microscopia óptica. Os resultados mostraram uma diminuição súbita na resistência à tração desde o primeiro mês de exposição e uma diminuição progressiva na dureza. O FTIR revelou o surgimento de grupos carbonila e hidroperóxidos provenientes da degradação do PP e um aumento significativo do índice de carbonila em função do tempo de exposição. Além disso, foram visualizadas fissuras e rachaduras durante o envelhecimento natural. Os resultados mostraram que o estearato de cálcio agiu como agente pró-oxidante, iniciando e acelerando a degradação do polipropileno.

2.6 Degradação de polímeros

Os artigos feitos de plásticos, desde as sacolas de compras e sacos de lixo, até garrafas, copos, etc., são considerados poluidores e contaminantes do meio ambiente. Atualmente, devido à preocupação com o impacto ambiental, exige-se maior responsabilidade nos processos que envolvem os materiais plásticos englobando todo o seu ciclo de vida. Tal fato tem induzido engenheiros e pesquisadores a utilizarem polímeros biodegradáveis incorporados a poliolefinas na formação de blendas poliméricas (Scott *et al.*, 2010).

A ASTM define polímeros biodegradáveis como sendo aqueles que sofrem ruptura de ligações químicas em suas cadeias poliméricas através de agentes biológicos, levando a uma fragmentação ou desintegração dos mesmos. Os polímeros biodegradáveis têm como vantagem o uso de fontes renováveis como o milho, feijão e a soja, mas o alto custo da produção em relação aos polímeros convencionais produzidos em larga escala ainda inviabiliza o seu emprego na indústria (Mei, 2012).

Os polímeros tendem a se degradar no meio ambiente. Essa degradação é resultante da interação do material polimérico com o ambiente que o rodeia (radiação, temperatura, humidade, etc.), alterando a sua estrutura e suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas. Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Por exemplo, polímeros que apresentam grupos hidrofílicos possuem maior capacidade de serem biodegradados em relação aos polímeros que apresentam somente segmentos hidrofóbicos em sua estrutura. Outro exemplo, é que polímeros amorfos tem uma tendência a degradar mais rapidamente, devido ao menor empacotamento das cadeias (Berna, 1991).

A ação de microrganismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Poliolefinas comerciais, a exemplo do polipropileno, não são susceptíveis à ação dos microrganismos. Neste caso, o uso de blendas de polímeros biodegradáveis com polímeros sintéticos de baixo custo vem crescendo, uma vez que a ação dos microrganismos sobre os polímeros biodegradáveis é eficaz (Rosa e Pantano, 2003).

2.7 Mecanismos de degradação do PP e PBAT

Inúmeros são os mecanismos de degradação de polímeros, dentre eles podemos citar: degradação térmica, termo-oxidativa, química, hidrolítica, biodegradação dentre outros. Estes mecanismos ocorrem durante armazenagem, processamento, caracterização e etc.

A falta de cuidado no manuseio durante a armazenagem dos polímeros pode vir a causar efeitos negativos no desempenho futuro do material. O polipropileno comercial, na maioria das vezes, contém estabilizantes que minimizam a sua degradação durante o armazenamento. Mesmo assim, com o

tempo ou em condição de estocagem inadequada, pode haver a formação de peróxidos e hidroperóxidos no polímero, que pode promover o início da degradação através da geração de radicais livres oriundos da remoção de um átomo de hidrogênio da molécula do PP (Agnelli e Chinelatto, 1992).

No caso do PBAT, o armazenamento inadequado do polímero biodegradável pode ocasionar a chamada degradação enzimática, ou seja, tanto em ambientes aeróbicos quanto anaeróbicos, fungos e bactérias secretam enzimas capazes de degradar a superfície do polímero nas vizinhanças das células. Estas células absorvem e metabolizam os produtos solúveis da degradação (Sharma e Ray, 1995).

Blendas poliméricas geralmente são preparadas em extrusoras, sendo submetidas à temperaturas, cisalhamento e pressões relativamente altas; essas condições favorecem a ocorrência de reações de degradação térmica. Numerosas pesquisas revelam que a maioria das reações de degradação ocorrem durante a etapa de processamento. No caso do polipropileno, o possível mecanismo de degradação no processamento é o termooxidativo (reação auto-catalítica), ocorrendo através de reações em cadeia via radicais livres (Allen, 1983).

Este mecanismo consiste em uma etapa de iniciação onde um átomo de hidrogênio é removido da molécula do polímero, promovendo a formação de um macrorradical livre $P\cdot$. Os macrorradicais livres $P\cdot$ reagem rapidamente com o oxigênio dissolvido no polímero fundido convertendo-se em um macrorradical peróxi. Este macrorradical propaga a reação através da abstração de novos átomos de hidrogênio presentes em outras macromoléculas (reação intermolecular) ou nela própria (reação intramolecular), produzindo um novo macrorradical que pode reagir com outras moléculas de oxigênio.

Além deste macrorradical, a reação de abstração também produz moléculas de hidroperóxidos, responsáveis pela natureza auto-catalítica da termooxidação. A decomposição destes hidroperóxidos gera macrorradicais alcóxi ($PO\cdot$) e radicais hidróxi ($HO\cdot$), que podem atacar outras macromoléculas e completar o ciclo das indesejáveis reações de termooxidação (Agnelli e Chinelatto, 1992). A Figura 13 ilustra as etapas envolvidas no processo de degradação do polipropileno

1) <i>Iniciação</i>	$\text{PH} \rightarrow \text{formação de um macrorradical } \text{P}\cdot$
2) <i>Conversão dos radicais</i>	$\text{P}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2\cdot$
3) <i>Propagação</i>	$\text{PO}_2\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}\cdot$
	$\text{PO}_2\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{P}\cdot + \text{produtos estáveis}$
4) <i>Decomposição de hidroperóxidos</i>	$\text{POOH} \rightarrow \text{PO}\cdot + \text{HO}\cdot$
	$\text{PO}\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{POH} + \text{P}\cdot$
	$\text{HO}\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{P}\cdot$
5) <i>Terminação</i>	$\text{P}\cdot + \text{P}\cdot \rightarrow \text{P} - \text{P}$
	$\text{POO}\cdot + \text{P}\cdot \rightarrow \text{POO} - \text{P}$
	$\text{POO}\cdot + \text{POO}\cdot \rightarrow \text{POOP} + \text{O}_2$
	$\text{POO}\cdot + \text{POO}\cdot \rightarrow \text{P} = \text{O} + \text{POH} + \text{H}_2\text{O}$

onde PH = cadeia polimérica

Figura 13 - Processo de degradação do polipropileno – Etapas. Adaptado de (Agnelli e Chinellato, 1992).

Por sua vez, o PBAT, pode degradar-se termicamente através de reações de transesterificação (reação entre uma hidroxila terminal e um éster, levando à formação de uma nova ligação éster), essa reação é mais pronunciada na faixa de temperatura entre 270 e 360°C (Kopinke, Remmler e Mackenzie, 1996). E por cisão da cadeia principal em temperaturas acima de 180 °C (Al-Itry, Lamnawar e Maazouz, 2012). Com base nessas observações, a Figura 14 ilustra um dos possíveis mecanismos de degradação térmica do Ecoflex®.

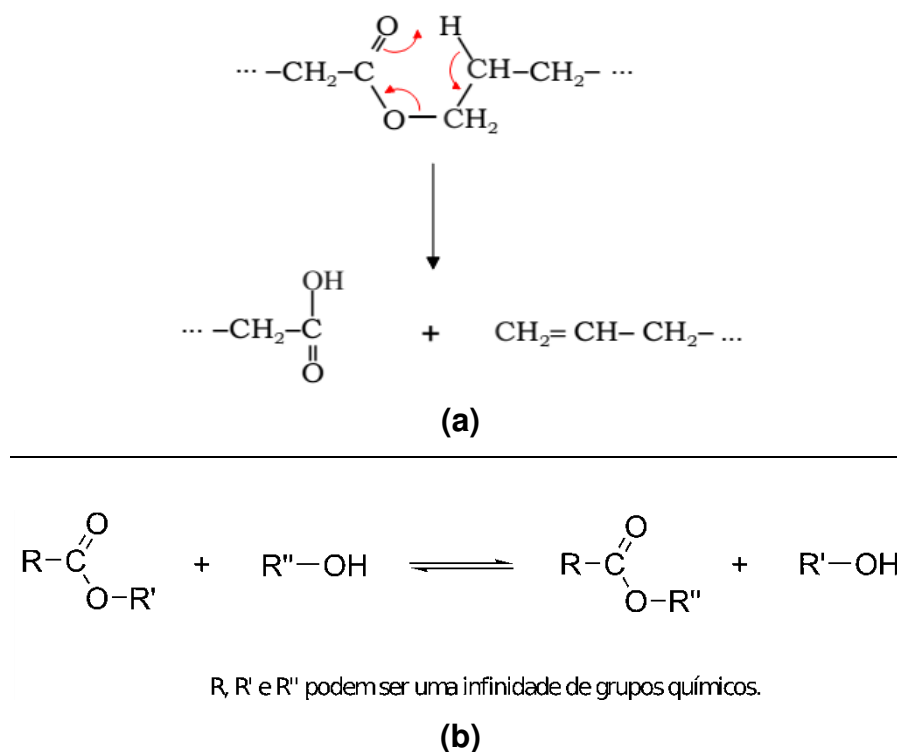


Figura 14 - Degradação térmica do PBAT por reordenamento molecular e cisão de cadeia (a) e reação geral de transesterificação (b). Fonte: (Al-Itry, Lamnawar e Maazouz, 2012)

O PBAT também pode sofrer degradação hidrolítica em condições ácidas, básicas ou em altas temperaturas (exemplo, processamento). Com base no estudo realizado por Witzke (1997), a hidrólise é o mecanismo de degradação predominante em temperaturas entre 150 e 215 °C. Uma observação importante é que, na etapa de resfriamento do material em uma extrusão, o mesmo sai do cabeçote e passa por uma banheira contendo água; por sua vez, as moléculas de H₂O irão favorecer a degradação do PBAT por hidrólise das ligações éster. A Figura 15 ilustra o mecanismo de degradação do PBAT por hidrólise da ligação éster.

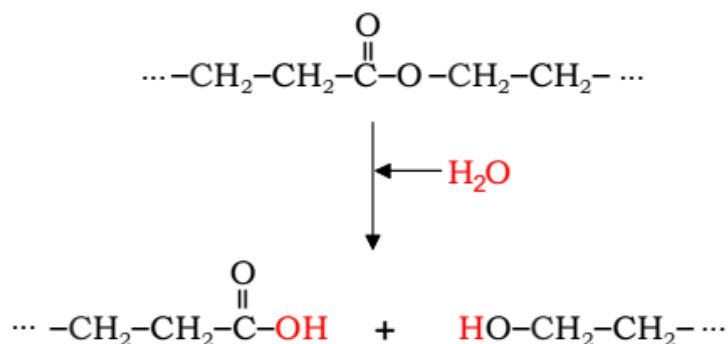


Figura 15 - Degradação por hidrólise da ligação éster. Adaptado de Witzke (1997).

Durante o processo de moldagem de uma blenda polimérica os polímeros podem sofrer as mesmas reações de degradação da etapa de extrusão, ou seja, degradação termooxidativa (polipropileno), cisão de cadeia e hidrólise (PBAT) e degradação catalisada por metais (resíduos metálicos despreendidos do equipamento e provenientes da carga mineral utilizada); isso, porque essa etapa envolve temperaturas, pressão ou cisalhamento relativamente elevados.

Dessa forma, não só o material pode sofrer degradação durante o processamento, mas esta continua e é intensificada durante a conformação. Logo, diante do exposto, justifica-se tal como realizado neste trabalho, o estudo e as observações realizadas nos polímeros e nas blendas sob e após as etapas de processamento empregadas.

2.8 Métodos de avaliação de biodegradação de polímeros

Um bom método para se avaliar a biodegradabilidade de um polímero deve levar em consideração o seu destino final, ou seja, o ambiente que o material polimérico será descartado (Raghavan, 1995). Vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros têm sido e utilizados por diversas associações de normas técnicas, entre elas a ASTM. Para cada um dos métodos propostos, normas são estabelecidas a fim de padronizar os procedimentos. Alguns destes métodos são:

- Degradação *in situ* dos plásticos;
- Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado marítimo;
- Determinação de biodegradação aeróbica dos plásticos (Teste de Sturm);
- Determinação de biodegradação anaeróbica dos plásticos;
- Determinação da biodegradação de plásticos por microrganismos.

Em cada um destes métodos, diferentes técnicas de medição são utilizadas, tais como: produção de CO₂, consumo de O₂, análise de superfície e perda de massa, dentre outros (Rosa e Pantano, 2003). Na exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo, método utilizado no presente estudo, mede-se a perda de massa em função do tempo de enterramento em condições controladas de temperatura e umidade.

2.9 Processamento de polímeros

O processamento de materiais poliméricos é, em geral, definido como um conjunto de operações nas quais a matriz polimérica, juntamente com cargas e/ou aditivos, passa por etapas que vão desde o aquecimento do material até a conformação mecânica. Vários são os processos usados na preparação de sistemas poliméricos. Essas operações atuam na elaboração de produtos finais (utensílios, filmes, etc.) e na mistura de polímeros com outros polímeros (blendas), aditivos, cargas (compósitos) e etc.

O processamento de polímeros é classificado em duas grandes divisões (Tadmor e Gogos, 2006):

A primeira, é o **processamento formativo**, que envolve as operações cujo objetivo é a conformação (shaping) dos produtos, ou seja, a transformação de uma massa polimérica em objetos com formas determinadas (filmes, perfis, garrafas, etc). Os processos típicos nesta categoria são a extrusão, moldagem por injeção, termoformagem, sopro, etc

A segunda, é o **processamento não formativo**, que envolve as operações destinadas a modificar a estrutura física ou química dos polímeros a nível molecular ou supramolecular; nele estão incluídas a *aditivação* e a

mistura de polímeros com outros polímeros ou cargas sólidas particuladas para formar blendas, compósitos, dentre outros.

Nesse estudo foi dado enfoque apenas ao processamento não formativo, utilizado na elaboração das blendas. No processamento não formativo o principal objetivo é misturar polímeros fundidos, seja com aditivos de baixa massa molar, com outros polímeros (miscíveis ou imiscíveis), ou com cargas sólidas particuladas. Os sistemas processados geralmente são multicomponentes e heterogêneos (formados por mais de uma fase). A mistura em estado fundido envolve o escoamento do material na vizinhança de paredes sólidas, com a geração de gradientes de velocidade que promovem a distribuição uniforme dos componentes e a dispersão das fases em sistemas heterogêneos. Os equipamentos para o processamento de polímeros fundidos requerem a mistura em líquidos de viscosidade muito elevada (maior que mil vezes a viscosidade da água), com significativos componentes elásticos (líquidos viscoelásticos). Nessas condições, o material se movimenta exclusivamente em regime laminar (deslocamento em camadas ou lâminas) (Canedo, 2010).

Os processos não formativos, são divididos em duas categorias:

- **Processos descontínuos:** em que uma quantidade determinada de insumos (*batch* ou *batelada*) é processada ao longo do tempo para obter o produto no tempo final de processamento. Nos equipamentos denominados de misturadores internos (mixers), o processo se desenvolve na câmara de processamento em estado não-estacionário (regime transiente), ou seja, com as propriedades em um ponto do sistema dependentes do tempo.

- **Processos contínuos:** em que os insumos são alimentados de forma contínua no equipamento e os produtos são retirados também de forma contínua. Nos equipamentos utilizados, como por exemplo extrusoras, o processo se desenvolve usualmente em estado estacionário (regime permanente), onde as propriedades em todo ponto da câmara de processamento são independentes do tempo (Tadmor e Gogos, 2006; Canedo, 2010).

Durante o processamento, os materiais poliméricos estarão sujeitos a aquecimento, pressão e cisalhamento. O tempo e a intensidade de aplicação de cada um destes efeitos dependem do método de processamento utilizado.

Para o processamento o efeito do tempo é conhecido como “tempo de residência”, ou seja, é o tempo necessário que a massa polimérica leva para ser bombeada (transportada) da alimentação até a saída da matriz em uma extrusora. Esses efeitos do processo poderão iniciar as reações de degradação. (Paoli, 2009).

2.10 Extrusora dupla rosca

As extrusoras de dupla rosca são máquinas utilizadas no processamento de materiais termoplásticos, como por exemplo, na preparação de blendas poliméricas, compósitos, diluição de concentrados e etc.

Nesse tipo de equipamento, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno, semelhante ao símbolo “infinito ∞ ”. De acordo com o posicionamento das roscas no barril, elas podem ser classificadas em completa ou parcialmente interpenetrantes, tangenciais e independentes. Na maioria das vezes, as roscas estão intercaladas, podendo girar no mesmo sentido (corrotacional) ou no sentido oposto (contra-rotacional) (Rauwendaal, 2001), A Figura 16 ilustra as possíveis direções de uma extrusora de dupla rosca.

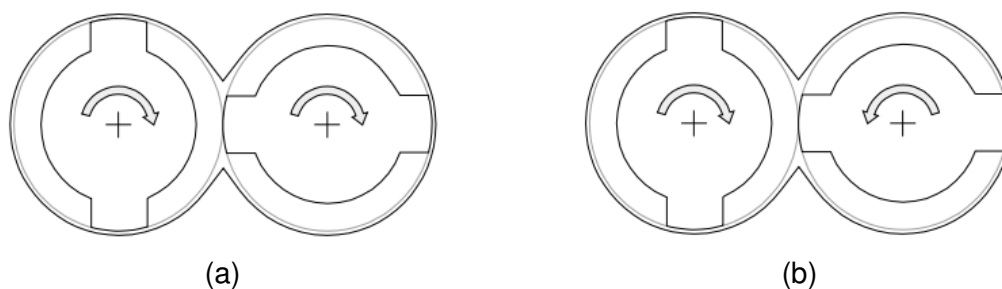


Figura 16 - Arranjo das roscas de extrusoras dupla rosca interpenetrante: (a) corrotacional e (b) contra-rotacional. Fonte: (Canedo, 2010)

Através da distância entre os eixos em relação ao diâmetro (comum) das roscas, é possível obter diversos valores do grau de entrelaçamento. Chamando D_s o diâmetro de filete da rosca e D_I o diâmetro do núcleo da rosca, o valor mínimo da distância entre eixos L_c é obtido quando as pontas dos filetes de uma rosca tocam o núcleo da outra (Equação 3):

$$(Lc)_{\min} = \frac{1}{2}(D_s + D_f) \quad (3)$$

A partir da Equação 3, pode-se calcular os valores que gerem desde roscas completamente separadas ($L_c > D_s$) a roscas completamente entrelaçadas.

Nas extrusoras de dupla rosca intercaladas, o filete de uma rosca se encaixa no canal da outra, empurrando o material de forma positiva (para a frente), alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro, garantindo um transporte mais eficiente em relação à extrusora de rosca única. A ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa, visto que, na região de junção (intercalação das roscas), grande parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o canal da rosca vizinha. Outro fator importante, é que uma maior quantidade de polímero é exposta às paredes do barril, gerando um maior aquecimento térmico em relação a extrusora de rosca única (Rauwendaal, 2001).

Nas extrusoras de um modo geral, o material aderido na parede do barril é removido pelos filetes da rosca que percorrem a superfície do barril na sua rotação. Existe um espaço livre (gap) entre a ponta do filete e a parede interna do barril (Figura 17) que deve ser mantido na mínima espessura compatível, evitando que quantidade excessiva de material se acumule nessa região, e se exponha a elevadas temperaturas por um longo período de tempo, o que poderia ocasionar a degradação do composto processado (Alves, 2012).

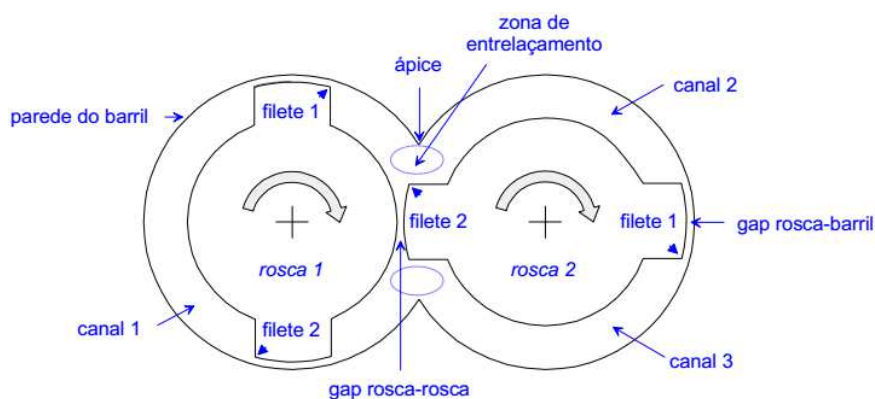


Figura 17 - Corte de uma extrusora dupla rosca corrotacional ilustrando a nomenclatura das diferentes partes da rosca e das zonas na câmara de processamento. Fonte: (Canedo, 2010)

Boa parte das extrusoras dupla rosca corrotacionais, apresentam uma natureza autolimpante, ou seja, os vértices dos filetes de uma rosca raspam as faces dos filetes da outra e vice-versa, com isso, após uma volta de rosca, a superfície das duas roscas estão completamente limpas, reduzindo a possibilidade de estagnação do polímero (Alves, 2012). A Figura 18 ilustra o efeito autolimpante das extrusoras de dupla rosca.

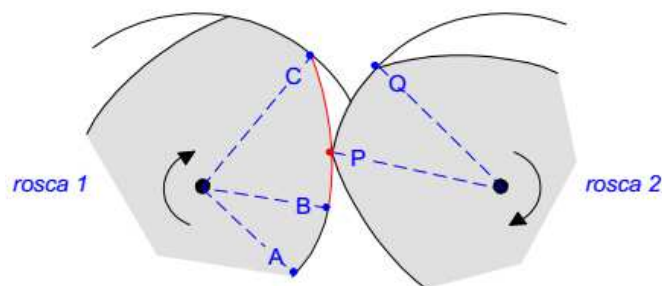


Figura 18 - O vértice P da rosca 2 raspa a face BC do filete na rosca 1 (efeito autolimpante). Fonte: (Canedo, 2010)

A eficiente mistura, atrelada à ação de autolimpeza e alto aquecimento térmico, torna esse tipo de rosca item essencial em extrusoras onde se deseja uma dispersão eficaz de vários componentes em uma matriz polimérica. Por esse motivo, as extrusoras de rosca dupla corrotativas são largamente utilizadas na indústria e em escala de laboratório, na elaboração de blendas e compósitos.

O avanço no desenvolvimento das extrusoras de dupla rosca corrotacionais disponíveis no mercado, levou à modulação das roscas e do barril, o que permitiu a alteração na configuração da rosca de acordo com a aplicação e com os estágios a serem implementados: alimentação, transporte de sólidos, fusão do polímero, mistura e homogeneização e etc. (Rauwendaal, 1991; Tadmor e Gogos, 2006; Canedo, 2010;). A Figura 19 ilustra a sequência de seções de barril e elementos de rosca de uma extrusora de dupla rosca genérica.

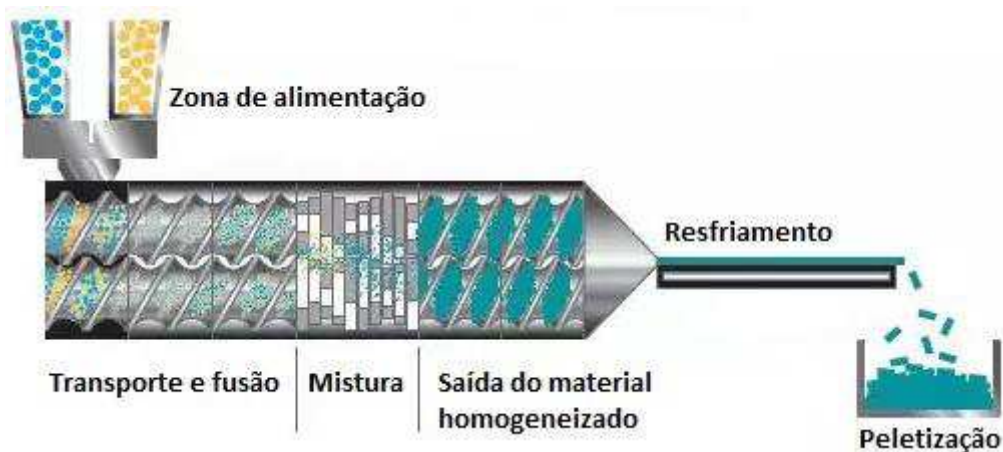


Figura 19 - Processo de extrusão a quente em extrusora de dupla rosca genérica. Fonte:(Particlesciences, 2011)

A configuração da rosca de uma extrusora de dupla rosca modular pode ser projetada com vários tipos de elementos de condução e mistura. Os principais elementos de rosca são: os elementos de condução e os elementos malaxadores. São compostos por discos perpendiculares ao eixo de rotação da rosca, podendo ser variado sua largura e descolamento em diferentes ângulos com relação ao centro do elemento (Sperling, 1997).

Os *elementos de condução* (Figura 20) são destinados ao transporte do material no estado sólido e no fundido. Estes elementos são utilizados com diferentes passos (distância entre duas hélices consecutivas) ou ângulos de hélice. O passo de rosca controla o grau de enchimento com vazão e velocidades constantes (Sperling, 1997).



Figura 20 - Principais características de alguns elementos de condução (adaptado de Sperling, 1997)

Os *elementos de malaxagem* (mistura) são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura. Sucessivos discos permitem a mudança do

material para canais adjacentes (Sperling, 1997). A Figura 21 ilustra alguns tipos de elementos de malaxagem.



Figura 21 - Principais características de alguns elementos de malaxagem (adaptado de Sperling, 1997)

As características geométricas das extrusoras de dupla rosca são definidas através do diâmetro da rosca, fator de forma e comprimento da rosca, dentre outros parâmetros. A potência do motor e a velocidade de rotação máxima das roscas, caracterizam os parâmetros técnicos do equipamento, onde a potência é especificada como o torque disponível por eixo.

As extrusoras operam em estado estacionário, com isso, pressões, temperatura, etc. são independentes do tempo. Para operar a extrusora, faz-se necessário estabelecer algumas condições operacionais, escolhidas de acordo com os requisitos do processo. Algumas dessas condições serão listadas a seguir:

Perfil de temperatura do barril. Cabe ao operador selecionar uma temperatura para cada zona e através de resistências elétricas e resfriamento hidráulico. O equipamento mantém aproximadamente a temperatura da parede interna da câmara de processamento no valor selecionado durante o processamento.

Velocidade de rotação das roscas. O operador ajusta a velocidade (rpm) das roscas de acordo com as características particulares de cada material a ser utilizado.

Vazão mássica. É definida como sendo a quantidade em massa de um fluido que escoar através de certa seção em um intervalo de tempo considerado. As unidades de vazão mássica mais utilizadas são: kg/s, kg/h, t/h, lb/h. A vazão é uma condição que deve ser estabelecida pelo operador, dentro das limitações (janela de operação) do processo.

Durante o processamento, uma série de variáveis de processo podem ser medidas (pressões, temperaturas no interior da câmara e ou do cabeçote, dentre outras). No entanto, a variável mais importante é a potência mecânica dissipada no material. Sendo a potência uma grandeza extensiva, é comum utilizar a *energia específica* (potência dividida pela vazão mássica), expressa em kJ/kg ou kWh/kg. A energia específica (Equação 4) está relacionada com o torque e a velocidade rotação da rosca (Canedo, 2010):

$$\hat{E} = \frac{W}{G} = \frac{4\pi ZN}{G} \quad (4)$$

Onde \hat{E} é a energia específica, G é a vazão mássica, Z é o torque por eixo e N é a velocidade de rotação da rosca (em voltas por unidade de tempo).

A energia específica é uma característica do processamento imposto no material, que permite comparar processos contínuos e descontínuos (Alves, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros

Foram utilizados o polipropileno isotático homopolímero de baixa viscosidade, fornecido pela Braskem, de nome comercial PPH103 (IF = 40g/10min) e o Poli(butileno-adipato-tereftalato), PBAT, manufaturado pela BASF sob o nome comercial Ecoflex® com índice de fluidez na faixa de 4 a 6g/10 min. O índice de fluidez citado corresponde ao fluxo de fundido (MFR) em g/10min medidos a 230°C (PP) e 190°C (PBAT) com um peso de 2,16 kg em plastômetro padronizado de acordo com a norma ASTM D1238. Ambos os materiais foram fornecidos em forma de grânulos e utilizados como recebido.

3.1.2 Compatibilizante

Foi utilizado como agente compatibilizante, em teor de 5%, um polipropileno funcionalizado (homopolímero enxertado de propileno e anidrido maleico) fornecido pela Addivant, sob o nome comercial Polybond 3150, com 0,5% de anidrido maleico (nominal) e índice de fluidez de 50g/10min (ASTM D1238, 230°C/2,16Kg).

3.1.3 Aditivos

Com o fim de auxiliar na processabilidade das blendas, foram testados, no teor de 0,5% em peso, os aditivos lubrificantes abaixo:

- Estearato de zinco comercial. Lote: D33238 Fornecido pela Alfa Aesar
- Estearato de magnésio. Lote: D16y019. Fornecido pela Alfa Aesar
- Estearato de cobalto (II), com 9-10% de cobalto. Lote: D13X021. Fornecido pela Alfa Aesar.

4. Segunda seção de mistura, com 146 mm (6,6D) de comprimento, onde se completa a mistura intensiva e extensiva do material fundido; como na primeira seção de mistura, esta seção está formada por dois grupos de blocos de malaxagem, separados por elementos de transporte, finalizando com um elemento restritivo. As zonas de mistura, compreendem aproximadamente um terço da rosca.

5. Seção de transporte do fundido e pressurização, com 230 mm (10,5D), destinada a transportar, eliminar gases e umidade residual e pressurizar o fundido para sua passagem pela matriz de extrusão.

As seguintes condições operacionais foram utilizadas:

- Vazão de alimentação: 6,0 a 12 kg/h
- Velocidade das roscas: 480 rpm
- Perfil de temperatura do barril: 160 a 170°C

Aproximadamente 2 kg de cada composição foram preparados. Durante o processo de extrusão das blendas foram coletados, valores de corrente elétrica informados no painel do equipamento. Estes dados foram utilizados para cálculo da potência mecânica dissipada na câmara de processamento da extrusora. Amostras de material foram coletadas durante o processamento para determinação da vazão mássica.

As composições das blendas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação das blendas

Composição	PP	PBAT	PP- <i>g</i> -MA	Estearatos
PPH 103	100	0	0	0
PBAT	0	100	0	0
90/10	90	10	0	0
80/20	80	20	0	0
70/30	70	30	0	0
95/5*	95	0	5	0
85/10/5*	85	10	5	0
75/20/5*	75	20	5	0
65/30/5*	65	30	5	0
99,5/0,5Zn*	99,5	0	0	0,5
99,5/0,5Mg*	99,5	0	0	0,5
99,5/0,5Co*	99,5	0	0	0,5
84,5/10/5/0,5Zn*	84,5	10	5	0,5
84,5/10/5/0,5Mg*	84,5	10	5	0,5
84,5/10/5/0,5Co*	84,5	10	5	0,5
74,5/20/5/0,5Zn*	74,5	20	5	0,5
74,5/20/5/0,5Mg*	74,5	20	5	0,5
74,5/20/5/0,5Co*	74,5	20	5	0,5
64,5/30/5/0,5Zn*	64,5	30	5	0,5
64,5/30/5/0,5Mg*	64,5	30	5	0,5
64,5/30/5/0,5Co*	64,5	30	5	0,5

*Valores ajustados para que a soma dos componentes corresponda à 100%. Zn = estearato de zinco; Mg = estearato de magnésio; Co = estearato de cobalto

Cálculo da potência mecânica dissipada (W):

A potência mecânica dissipada (W) está relacionada ao torque transmitido aos eixos (Z) e à velocidade de rotação das roscas (N) através de:

$$W = 2\pi NZ \quad (5)$$

A mesma expressão é válida para a potência máxima:

$$W_{\max} = 2\pi N_{\max} Z_{\max} \quad (6)$$

Dividindo a duas expressões:

$$W = W_{\max} \left(\frac{N}{N_{\max}} \right) \left(\frac{Z}{Z_{\max}} \right) \quad (7)$$

Como o torque é proporcional à intensidade da corrente elétrica no motor da extrusora (I):

$$\frac{Z}{Z_{\max}} = \frac{I}{I_{\max}} \quad (8)$$

Portanto:

$$W = W_{\max} \left(\frac{N}{N_{\max}} \right) \left(\frac{I}{I_{\max}} \right) \quad (9)$$

Ou

$$W = \left(\frac{W_{\max}}{N_{\max} I_{\max}} \right) NI \quad (10)$$

Os valores entre parênteses podem ser lidos na placa no motor da máquina ou obtidos do manual da extrusora. Para a NZ SJ-20 os parâmetros técnicos estão discriminados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros técnicos da extrusora SJ-20.

Parâmetro		Valor
Potência do motor	W_{max}	5,5 kW
Máxima intensidade de corrente	I_{max}	11,8 A
Máxima velocidade dos rotores	N_{max}	600 rpm
Máximo torque por eixo	Z_{max}	88 Nm
Densidade de torque	Z_d	7,7 Nm/cm ³

Portanto:

$$W = \frac{N \times I}{1282} \quad (11)$$

Onde a potência fica expressa em kW quando a velocidade de rotação está em rpm e a intensidade em amperes (A).

A energia específica é simplesmente:

$$EE = \frac{W}{G} \quad (12)$$

Onde G é a vazão mássica. Se W é expressa em kW e G em kg/h, EE fica em kWh/kg (Canedo, 2010). Os seguintes fatores de conversão podem ser de utilidade:

$$1 \text{ kJ/kg} = 3600 \text{ kWh/kg}$$

$$1 \text{ kg/h} = 16,7 \text{ g/min}$$

3.2.2 Análise e Simulação do Processamento

O software de simulação de processo PolyTech *WinTXS* foi utilizado para avaliar o preenchimento e tempo de residência no equipamento, os perfis axiais de pressão e temperatura, etc.

3.2.3 Injeção de corpos de prova

As blendas obtidas por extrusão foram moldadas por injeção em injetora FLUIDMEC operando a 170°C, em todas as zonas, com tempo de resfriamento de 25 segundos e temperatura do molde de 20°C. Foram moldados corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D 638 e D 256, respectivamente. A Figura 23 apresenta o fluxograma resumindo a preparação das amostras.

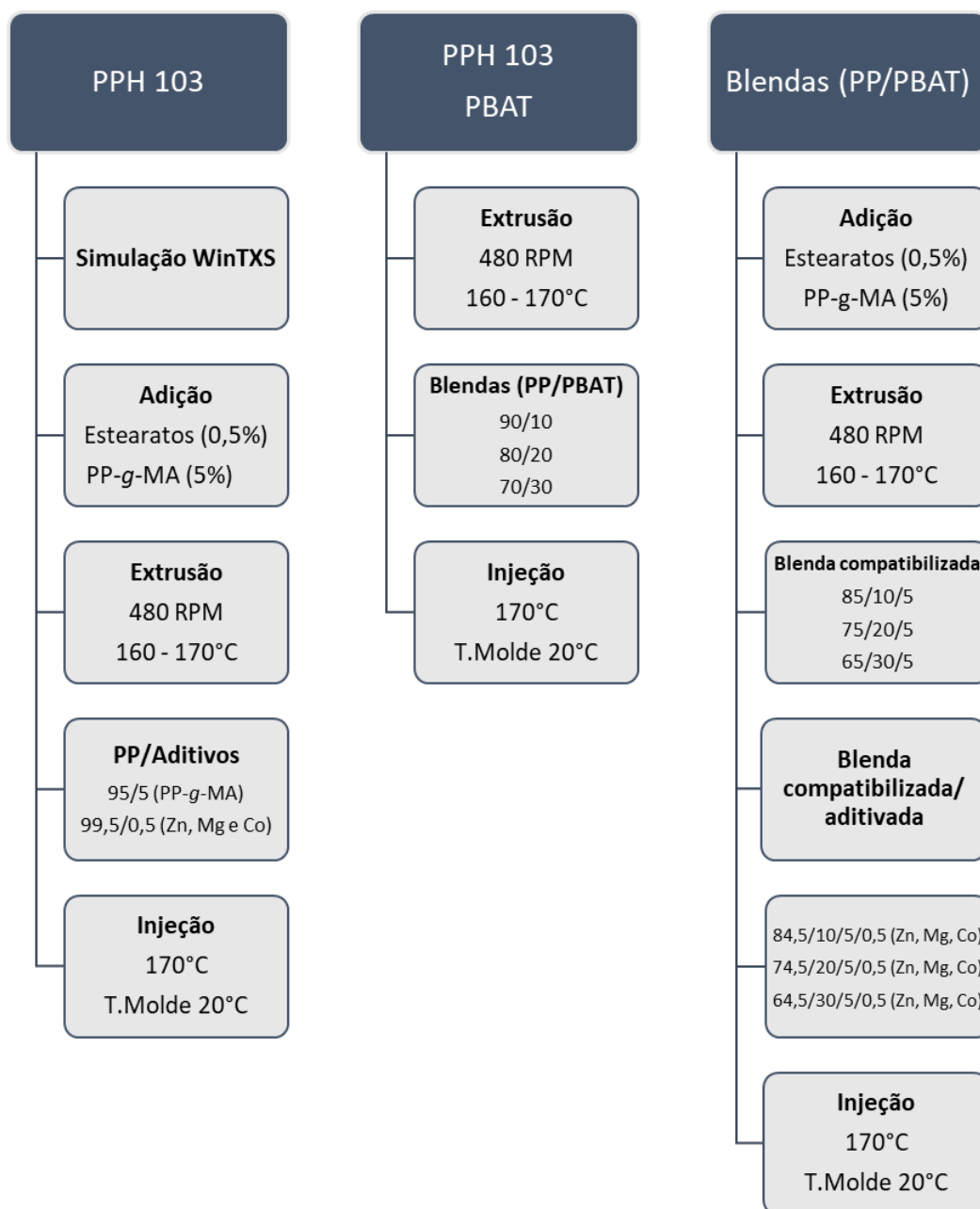


Figura 23 - Fluxograma referente a preparação das amostras

3.3 Caracterizações

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/LCM - UFCG, Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO e Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

3.3.1 Reometria de torque

Foi utilizado misturador interno Rheomix 3000, com câmara de 310 cm da Haake-Buchler, operando a 170°C com rotores contrarrotacionais do tipo roller, a 120 rpm, durante 20 minutos e fator de preenchimento de 70%. Foram testados: PPH 103 puro, PBAT puro e uma blenda de 50%PP/50%PBAT.

3.3.2 Índice de Fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez (MFI), realizadas a partir das amostras processadas em extrusora, foram conduzidas em um Plastômetro modelo DSM MI-3, conforme norma ASTM D1238, sob temperatura de 190°C (Foi utilizado a referida temperatura, afim de evitar a degradação da blenda devido ao ponto de fusão do PBAT, cerca de 125°C) e uma carga de 2,16 kg. Para o cálculo do índice de fluidez, utilizou-se a equação abaixo:

$$\text{MFI (g/10min)} = (\text{massa (g)} \times 10) / (\text{tempo de corte (min)}) \quad (13)$$

3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

As análises das blendas foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer modelo FT-400, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de filmes prensados.

Após o efeito combinado da degradação térmica com posterior biodegradação, foi calculado o índice de carbonila das amostras. A determinação do índice de carbonila (IC) foi feita através da razão entre as áreas sob o pico de grupos carbonila (situado na faixa 1700 - 1800 cm^{-1}) e um pico de referência para o PP (situado em 2720 cm^{-1}). O pico de referência foi escolhido de acordo com outros estudos da literatura (Rabello e White, 1997) e está relacionado às vibrações angulares CH e axial do grupo CH_3 , insensíveis ao envelhecimento (Cáceres e Canevarolo, 2009). Já para o PBAT, o pico de referência utilizado foi de 1455 cm^{-1} (Palsikowski *et al.*, 2018)

3.3.4 Propriedades mecânicas

Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo as normas ASTM D 638 em corpos de prova de tipo I, em uma máquina de ensaios mecânicos de marca Lloyd, modelo LR 10K. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados médios de 5 corpos de prova foram reportados.

Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados conforme a norma ASTM D 256 em um aparelho de impacto da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,5 J em amostras entalhadas. Os resultados médios de 5 corpos de prova foram reportados.

Afim de otimizar os estudos, com o intuito de reduzir a quantidade de composições a serem investigadas, foram escolhidas para dar continuidade ao estudo, as blendas de polipropileno com 20% em peso de PBAT, porque estas apresentaram valores intermediários de propriedades mecânicas e índice de fluidez. As amostras escolhidas foram então submetidas aos ensaios de HDT, DRX, MEV, DSC e TG.

3.3.5 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida conforme a norma ASTM D 648 em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, com uma carga de 455KPa, a uma taxa de aquecimento de 120 °C/h (método A), utilizando o óleo de silicone como meio de imersão. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de seis amostras foram ensaiadas.

3.3.6 Difração de Raios-X (DRX)

A cristalinidade é um fator importante no comportamento dos materiais e pode ser alterada com a degradação. Os ensaios foram realizados em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. A fonte da radiação incidente foi $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 0,154nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular (2θ) entre 10° e 90° , sob velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

A cristalinidade foi calculada pela relação das áreas entre a área cristalina (picos) e do halo amorfo, pela Equação 14:

$$\%C = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\%C = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

%C: fração cristalina

I_c : resultado da integração dos picos de difração

I_a : resultado da integração do halo amorfo

O programa Fityk 0.9.1 foi utilizado para obter a área do halo amorfo e dos picos cristalinos. A área do halo amorfo foi separada da área dos picos cristalinos, com a ajuda do software, pela mudança de linha base. A soma das duas áreas (integrais) corresponde ao material como um todo.

Nesse programa, a leitura dos dados experimentais é feita pela biblioteca *xylib*. A biblioteca pode ler 14 formatos de arquivo, incluindo nove formatos para dados de difração de raios-x. O processamento de dados é baseado na análise e execução de expressões matemáticas e transforma um conjunto de pontos de acordo com a fórmula especificada, convertendo-os em valores de 2θ .

A biblioteca libfityk pode processar os dados, construir o modelo matemático e otimizá-lo. Esse modelo (F) é construído como uma lista de funções componentes, e é computado como:

$$F = \sum ifi. \quad (15)$$

Nos experimentos, muitas vezes tem-se a situação de que os valores medidos, estão sujeitos a erros sistemáticos causados, por exemplo, pelo deslocamento da amostra ou por realização de ensaios em amostras de pó, neste caso, os erros experimentais devem fazer parte do modelo, através de um fator de correção.

$$F(x; a) = \sum f_i(x + Z(x; a); a) \quad (16)$$

Onde, \mathbf{a} é o vetor de parâmetros que devem ser refinados, f_i são funções componentes e Z é o fator de correção X.

As funções componentes são predefinidas pelo programa ou definidas pelo usuário. Os tipos de funções armazenadas no programa e comumente usadas para modelagem dos picos de difração são: Gaussiano, Lorentziano, Voigt, pseudo-Voigt, Pearson VII e as versões bifurcadas dessas funções. Por exemplo, a função gaussiana descrita pelo programa e bastante utilizada para facilitar os cálculos de cristalinidade nas amostras é:

$$y = a_0 \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right] \quad (17)$$

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos compósitos após ensaio de impacto foram observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Shimadzu modelo SSX-550. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétron de 15 kV. O tamanho de partículas foi calculado utilizando o programa ImageJ.

3.3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio foi realizado em equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q20. O fluxo de energia trocado entre a amostra e a vizinhança, utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio de 50 mL/min, foi avaliado utilizando um programa de temperatura em três estágios:

- (a) aquecimento de -35°C até 250°C
- (b) resfriamento de 250°C até -35°C
- (c) re-aquecimento de -35°C até 250°C

Os processos de mudança de fase podem ser caracterizados através de diversos parâmetros obtidos a partir das curvas de fluxo de energia em função do tempo ou da temperatura. Assim, as temperaturas de pico de fusão (T_{pm}) e cristalização (T_{cp}) podem ser avaliadas, junto a intervalos de tempo e temperatura requeridos para completar os processos de fusão e cristalização. De acordo com Menczel e Prime (2009), o ponto de fusão T_m pode ser definido como a temperatura em que a fusão é substancialmente completa.

Com o intuito de minimizar a incerteza associada à determinação visual do ponto final do evento, foi utilizada a temperatura em que 99% do polímero cristalizável encontra-se fundido. Outro importante parâmetro durante os processos de mudança de fase é a energia absorvida ou liberada, usualmente expresso como calor latente específico ou entalpia de fusão ΔH_m ou de cristalização ΔH_c dos componentes individuais (puros) da mistura. A Equação chamada de "regra de misturas" (18) é frequentemente utilizada para blendas imiscíveis e incompatíveis e assume uma mistura em que cada componente cristaliza / funde sem ser afetado pela presença do outro. Dessa forma, o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino, estimado para uma mistura binária (dois componentes semi-cristalinos) pode ser estimado como:

$$\Delta H_m^0 = w_1 \Delta H_1^0 + w_2 \Delta H_2^0 \quad (18)$$

Onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão da blenda, ΔH_1^0 e ΔH_2^0 são o calor latente específico ou entalpia de fusão ΔH_m ou de cristalização ΔH_c da primeira e segunda componente da blenda, respectivamente, e w_1 e w_2 é a fração em peso da primeira e segunda componente da blenda, respectivamente (Avella *et al.*, 1997).

O software do instrumento fornece a temperatura da amostra e o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança em função do tempo, registrados em intervalos de 1 s.

A partir de um gráfico ampliado de fluxo de energia (J) versus tempo (t) foram traçadas as tangentes à curva $J = J(t)$ antes e depois do evento. Determinou-se visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se distancia das tangentes.

Para um evento de cristalização, a cristalinidade relativa ou fração do polímero cristalizada – em relação ao total cristalizado durante o evento – (x) é avaliada em função do tempo (t) através da área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (19)$$

Onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (20)$$

O parâmetro E_0 – a área do pico J delimitada pela linha de base J_0 – é a energia total liberada durante o evento exotérmico de cristalização. O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (ΔH_c) é avaliado como:

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{w_p m_s} \quad (21)$$

Onde m_s é a massa de amostra e w_P é a fração mássica de polímero cristalizável. A mudança de cristalinidade durante o evento (ΔX_c) é estimada como:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \quad (22)$$

Onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino. O calor latente de fusão do polipropileno 100% cristalino obtido da literatura é $\Delta H_m^0 = 209$ J/g (Arroyo, Zitzumbo e Avalos, 2000) e o calor de fusão do PBAT 100% cristalino é $\Delta H_m^0 = 114$ J/g (Mondal *et al.*, 2014).

Para testes não isotérmicos em taxa de resfriamento constante, a temperatura (T) é uma função linear do tempo (t):

$$T = T_0 - \phi(t - t_0) \quad (23)$$

Onde $T_0 = T(t_0)$, um ponto de localização arbitrária. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente em um fator de escala. O tempo desde o início do evento é definido como:

$$\tau = t - t_1 \quad (24)$$

Um tratamento semelhante foi realizado para os eventos de fusão.

O fluxo de energia normalizado é avaliado dividindo a altura do pico $|J - J_0|$ pela área total do mesmo. O fluxo normalizado é igual à taxa pontual de mudança de fase c ; a partir da Equação (25):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (25)$$

Os gráficos da fração fundida (ou cristalizada) versus o tempo ou a temperatura e da taxa de fusão (ou cristalização) versus o tempo ou a

temperatura descrevem ponto a ponto as características do evento de mudança de fase. A partir dos mesmos foram avaliados os parâmetros de fusão ou cristalização. Todos os parâmetros – exceto os tempos inicial e final do evento, que são estimados visualmente – foram avaliados numericamente com o programa INTEGRAL¹. A utilização de um programa computacional customizado não forneceu resultados mais coerentes do que um procedimento puramente manual, mas assegura a consistência dos valores obtidos para diferentes testes.

No processo de cristalização, alguns materiais poliméricos, a exemplo do polipropileno, possuem estrutura composta por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e subsequente na fase cristalina e a taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade. Pensando nisso, foram realizados ensaios de DSC para a determinação do ΔX_c em amostras sujeitas ao efeito combinado da degradação térmica com posterior biodegradação.

3.3.9 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho DTG-60H SHIMADZU, com temperatura variando de 25 até 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 100 mL/min.

3.3.10 Degradação e biodegradação

Ensaio de a) degradação térmica (envelhecimento em estufa), b) biodegradação (solo simulado); c) aplicação de luz UV e posterior biodegradação e d) degradação térmica e posterior biodegradação foram realizados para avaliar a influência da biodegradação proveniente do PBAT na matriz de polipropileno e o efeito pró-oxidante dos aditivos lubrificantes.

¹ Programa INTEGRAL versão 3, 2010 by Eduardo Luis Canedo. ¹

3.3.10.1 Degradação térmica

Envelhecimento em estufa

As diferentes formulações foram envelhecidas termicamente em estufa com circulação forçada de ar operando a 120°C segundo a norma ASTM D 3045-92 (2003). As amostras foram extraídas (em intervalos de tempo de 2, 4, 8, 16 e 32 dias), pesadas e suas resistências ao impacto determinadas em função da composição dos sistemas e do tempo de exposição térmica. Os testes foram conduzidos em triplicata, em corpos de prova de impacto (ASTM D 256), os valores médios de perda de massa reportados e suas respectivas curvas plotadas. Também foram registradas as fotografias da superfície das amostras. Esse ensaio objetivou avaliar a degradação termo-oxidativa do polipropileno. A Figura 24 ilustra o sistema de degradação térmica utilizado.



Figura 24 – Estufa de circulação forçada de ar para degradação térmica.

3.3.10.2 Biodegradação

Ensaio em solo simulado

O ensaio de biodegradação foi realizado seguindo as normas ASTM D 5338-98; D 6400-99; D 6868-03. Foi utilizado o solo simulado composto por: fertilizante orgânico simples (esterco de galinha), da marca Vitaplan, terra fértil e húmus de minhoca, ambos misturados em proporções iguais, manualmente, por cerca de 30 minutos. A fertilidade do solo foi previamente analisada no laboratório de irrigação e salinidade do departamento de engenharia agrícola da Universidade Federal de Campina Grande. A Tabela 3 apresenta a características químicas do solo utilizado.

Tabela 3 - Características Químicas do solo comercial utilizado para ensaio de biodegradação

Características Químicas	Quantidades
Cálcio (meq/100g de solo)	4,35
Magnésio (meq/100g de solo)	6,09
Sódio (meq/100g de solo)	0,18
Potássio (meq/100g de solo)	0,83
Hidrogênio (meq/100g de solo)	0,00
Alumínio (meq/100g de solo)	0,00
Carbonato de Cálcio Qualitativo	Presença
Carbono Orgânico (%)	2,40
Matéria orgânica (%)	4,14
Nitrogênio (%)	0,02
Fósforo assimilável (mg/100g solo)	6,43
pH H ₂ O (1:2,5)	7,75
Cond. Elétrica – (mmhos/cm) (Suspensão Solo- água)	4,84

O solo preparado foi dividido em partes iguais, distribuído em caixas de plástico, tipo sementeira, onde as amostras foram enterradas e colocadas em estufa com temperatura em torno de 30-35°C, umidade relativa do ar em aproximadamente 80% e do solo em torno de 60%. O controle da umidade

relativa do solo foi feito por umidificador. Amostras foram removidas, limpas, pesadas e retornadas ao solo semanalmente, durante 100 dias. Os testes foram conduzidos em triplicata, em amostras com dimensões de 20x20x3mm. Os valores médios de perda de massa foram reportados e suas respectivas curvas plotadas. Também foram registradas as fotografias da superfície das amostras para posterior análise macroscópica. A Figuras 25 ilustra o sistema de biodegradação utilizado.



Figura 25 – Estufa para ensaio de biodegradação.

3.3.10.3 Efeito combinado da luz UV e posterior biodegradação

A exposição das amostras por radiação ultravioleta foi realizada utilizando uma câmara de intemperismo acelerado, modelo C-UV. As composições foram condicionadas na câmara de modo que os feixes de raios UV incidissem a 90° sobre uma das superfícies. A irradiação a seco foi realizada à temperatura de $50 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 10 dias (período esse definido baseado em pesquisas anteriores desenvolvidas no grupo de pesquisa) (Amorim, 2017). Os testes foram conduzidos em triplicata, em amostras com dimensões de 20x20x3mm. O ensaio foi realizado no laboratório de

processamento de matérias – UFCG, seguindo o método ASTM 4329-13 e G154 - 16. Após o ensaio as amostras foram biodegradadas seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente no item 3.3.6 (ensaio em solo simulado), modificando apenas o tempo total de extração das amostras, que passou de 100 dias para 90 dias. A Figura 26 ilustra o sistema de luz UV utilizado.

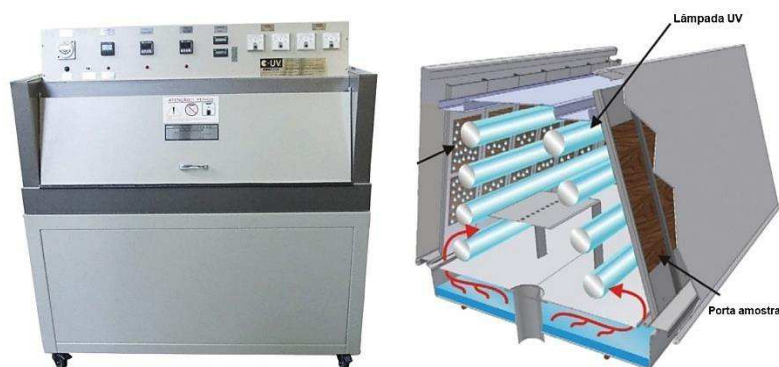


Figura 26 – Câmara de envelhecimento acelerado.

3.3.10.4 Efeito combinado degradação térmica e posterior biodegradação

Blendas com diferentes composições foram envelhecidas em estufa com circulação forçada de ar em temperatura de 120°C segundo a norma ASTM D 3045-92 (2003). As amostras com dimensões de 30x6x3mm foram removidas da estufa após aproximadamente 7% de perda de massa (valor esse medido a partir das curvas teóricas (regressão não linear), Apêndice C, do ensaio de degradação térmica realizado anteriormente), pesadas e fotografadas. Os testes foram conduzidos em triplicata, os valores médios de perda de massa reportados e suas respectivas curvas plotadas. Após o ensaio as amostras pré-oxidadas termicamente foram biodegradadas, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente no item 3.3.6 (ensaio em solo simulado), modificando apenas o intervalo (7, 15, 45, 60 e 90 dias) e o tempo total de extração das amostras, que passou de 100 dias para 90 dias. Após ensaio de biodegradação, as composições foram caracterizadas por DSC e FTIR, para o cálculo de cristalinidade e índice de carbonila, respectivamente.

3.3.10.5 Análise Macroscópica

A partir das fotografias obtidas dos corpos de prova, foi realizada a análise macroscópica. Essa análise, que é qualitativa, avalia o aspecto superficial macroscópico das amostras após os ensaios de degradação térmica, degradação por luz UV e biodegradação. Foram escolhidas para avaliação amostras referentes a 0, 2, 4, 8, 16 e 32 dias de degradação para o caso da degradação térmica, 0 e 10 dias para a degradação por luz UV e 0, 7, 15, 30, 60 e 90 dias para a biodegradação. A escolha dessas amostras foi motivada pelo fato das demais amostras não terem apresentado mudanças significativas. A amostra referente a 0 dias, em ambos os casos, serviu como referência para a percepção da degradação das demais amostras retiradas.

3.3.10.6 Perda de Massa

A variação de massa das amostras foi avaliada através da medição da massa inicial (m_0), para 0 dias de exposição e da massa final (m_f) após 2, 4, 8, 16 e 32 dias (degradação térmica), 10 dias (degradação por luz UV) e de 1 até 100 dias, intervalos semanais, (biodegradação) conforme mostrado na Eq.26 para o cálculo da variação percentual da massa em função do tempo de degradação da técnica utilizada. As amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de quatro casas decimais.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (26)$$

A Tabela 4 apresenta um resumo das caracterizações por amostra.

Tabela 4 - Resumo das caracterizações por amostra.

Caracterizações	Amostras				
	PPH 103	PBAT	PP/ PP-g-MA	PP/ estearatos	Blendas (PP/PBAT)
WinTXS	✓	✗	✗	✗	✗
Reometria de torque	✓	✓	✗	✗	✓**
Índice de Fluidez	✓	✓	✓	✓	✓
Propriedades Mecânicas	✓	✓	✓	✓	✓
HDT	✓	✗	✗	✓	✓*
FTIR	✓	✓	✓	✓	✓*
DRX	✓	✓	✗	✓	✓*
MEV	✓	✓	✓	✓	✓*
DSC	✓	✓	✓	✓	✓*
TG	✓	✓	✓	✓	✓*
Degradação Térmica	✓	✓	✗	✓	✓*
Degradação por Uv	✓	✓	✗	✓	✓*
Biodegradação	✓	✓	✗	✓	✓*

✓ ensaio realizado, ✗ ensaio não realizado, Blenda com 50% de PBAT, * Blendas com 20% de PBAT.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reometria de Torque

O misturador interno foi utilizado com o intuito de avaliar as condições de mistura dos materiais poliméricos através do monitoramento da variação do torque em função do tempo, fornecendo informações sobre o comportamento dos polímeros adotados quando submetidos a altas taxas de cisalhamento e temperatura.

As massas utilizadas para o processamento do PP, PBAT e da blenda 50PP/50PBAT estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Massa dos materiais para processamento no misturador interno.

W_{PBAT} (%)	ρ (g/cm ³)	m (g)	M_{PP} (g)	m_{PBAT} (g)
0	0,905	196	196	0
50	1,005	218	109	109
100	1,130	245	0	245

O software do misturador forneceu os dados de temperatura e torque *versus* tempo, a intervalos de 1 segundo. As curvas de temperatura e torque *versus* tempo para o PP, PBAT e a blenda estão apresentadas nas Figuras 27.

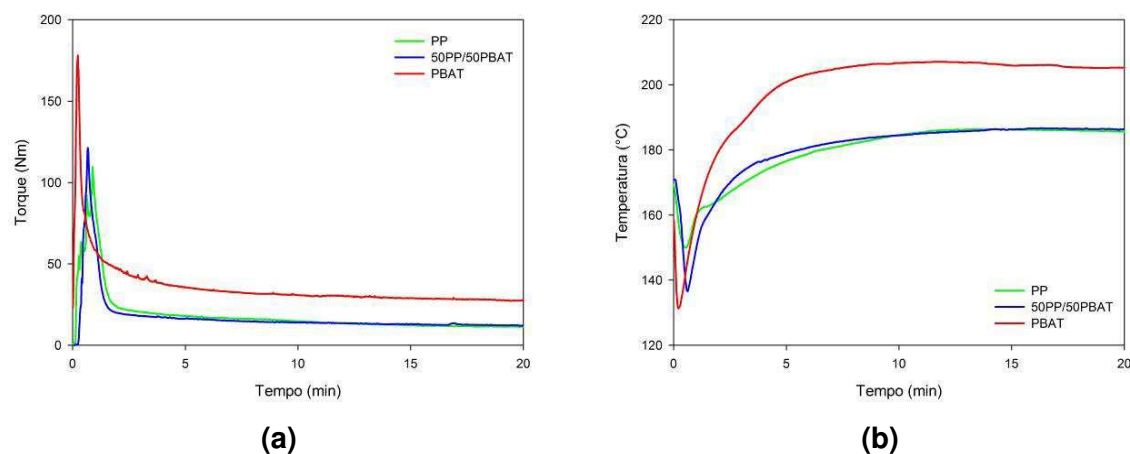


Figura 27 - Torque (a) e temperatura (b) como funções do tempo para o processamento de PP, PBAT e 50PP/50PBAT.

Os estágios de processamento visualizados nas curvas de temperatura e torque têm sido amplamente descritos na literatura (Canedo, 2010; Alves *et al.*, 2016). Os resultados obtidos indicam que a temperatura atingiu um máximo entre 10 e 15 min de processamento e decresceu discretamente até o restante do tempo de processamento adotado.

Para facilitar a visualização dos resultados, a Figura 28, ilustra a evolução da temperatura e do torque no intervalo 10-20 minutos de processamento para as amostras testadas.

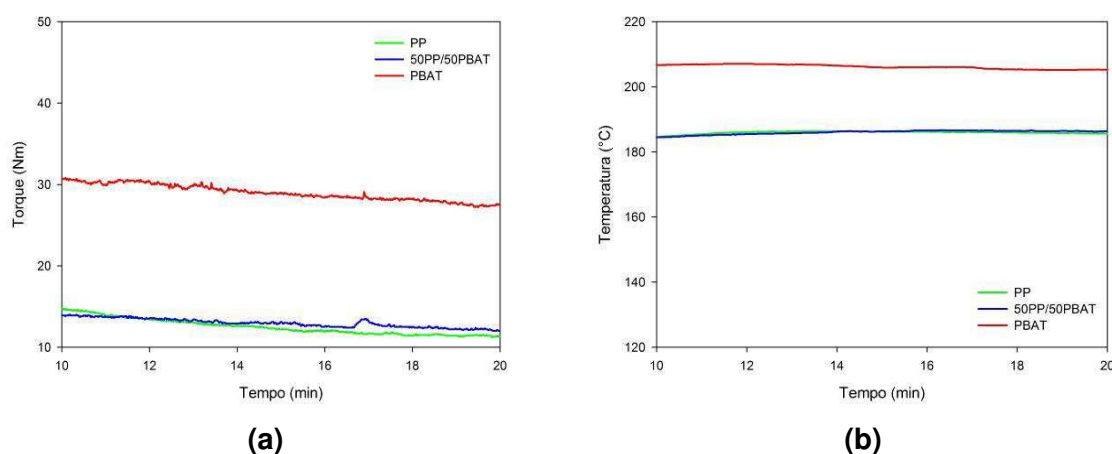


Figura 28 - Torque (a) e temperatura (b) como funções do tempo para o processamento de PP, PBAT e 50PP/50PBAT no intervalo de 10-20 min.

O torque aumentou no início do processamento devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atingiu um máximo e decresceu quando os polímeros fundiram. A fusão completa dos materiais poliméricos ocorreu entre 5 a 10 minutos de processamento. O mecanismo de dissipação de energia mecânica foi dominado pelo atrito viscoso na matriz fundida. O torque decresceu com o tempo sem atingir um platô estável. Foi possível observar também que o torque para o PBAT foi aproximadamente 4 vezes maior que o do polipropileno e da blenda analisada. Um pequeno decréscimo na temperatura e uma queda moderada do torque foram observados nos últimos 10 minutos de processamento.

Análise da relação torque-temperatura-tempo no estágio terminal

Durante os últimos estágios de processamento, conduzidos em misturador interno operando com velocidade constante dos rotores o torque Z é diretamente proporcional à viscosidade do fundido η :

$$Z \propto \eta \quad (27)$$

A viscosidade é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na massa molar e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas ou aditivos na degradação dos polímeros. Para todos os termoplásticos conhecidos (com pouquíssimas exceções) a viscosidade depende da massa molar média ponderal M_w de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” (Dealy e Larson, 2006). Para o processamento, um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade n , realizado à temperatura constante é:

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (28)$$

Nas condições de processamento adotadas (120 rpm), pode-se assumir $n \approx 0,3$ para o PP e $n \approx 0,8$ para o PBAT, (Costa *et al.*, 2015; Canedo e Alves, 2015; Alves *et al.*, 2016).

Porém, o torque depende também da temperatura. Conseqüentemente, a variação do torque durante os estágios finais de processamento pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e a variação da massa molar da matriz.

O efeito da temperatura na viscosidade – e, portanto, no torque – pode ser eliminado utilizando um torque ajustado:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (29)$$

Onde Z^* é o torque ajustado à temperatura de referência T^* (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do fundido T); esse torque é o que seria

observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse T^* ; β é o coeficiente exponencial de temperatura do material. O valor β foi determinado experimentalmente em nosso laboratório (Costa *et al.*, 2015; Alves *et al.*, 2016).

Escolhido um intervalo de tempo Δt ao final do processamento (no caso presente o intervalo entre 15 e 20 min de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura T^* é uma medida da taxa de degradação:

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{\Delta Z^*}{\Delta t} \quad (30)$$

onde Z^* é o torque ajustado médio no intervalo Δt . A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar (Alves *et al.*, 2016).

$$R_M = \frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{1/(2,5+n)} \quad (31)$$

Se Δt é expresso em minutos, $100R_z$ é a “% de variação de torque (ajustado) por minuto de processamento” e $100R_M$ é a “% de variação de massa molar (média ponderal) por minuto de processamento”.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores médios do torque ajustado a 170°C, a taxa relativa de diminuição no torque ajustado (R_z) e a taxa relativa de diminuição da massa molar ponderal (R_M) nos últimos 5 minutos de processamento, i.e., entre 15-20min.

Tabela 6 - Parâmetros de processamento terminais (15-20 min)

Amostra	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$-dZ^*/dt$	R_z (min ⁻¹)	R_M (min ⁻¹)
PPH 103	179 ± 0,25	16,1 ± 0,03	0,263	0,0163	0,0058
50PP/50PBAT	186 ± 0,11	17,4 ± 0,02	0,225	0,0129	0,0042
PBAT	205 ± 0,02	61,6 ± 0,11	0,379	0,0061	0,0018

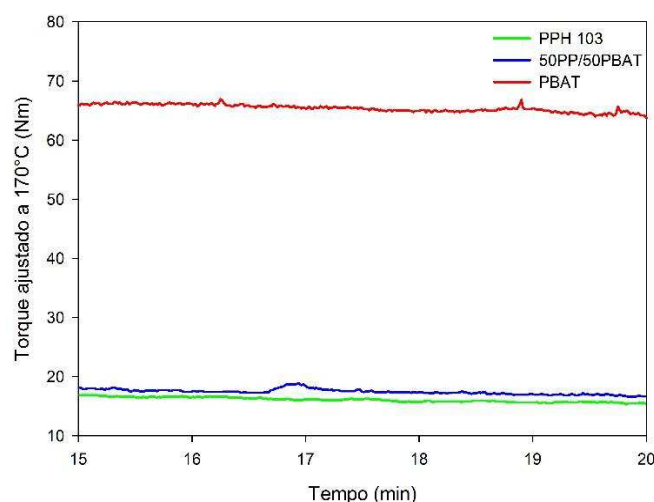


Figura 29 - Torque ajustado em função do tempo para o PP, PBAT e a blenda 50PP/50PBAT durante os últimos cinco minutos de processamento.

A partir da Tabela 6 e Figura 29, foi verificado que o torque ajustado (que reflete os efeitos de processamento unicamente sobre a massa molar) diminuiu linearmente com o tempo em todos os casos, mesmo que de forma mínima, durante a fase final de processamento. As taxas de variação relativa do torque por minuto de processamento foram maiores para o polipropileno (1,6%) do que para o PBAT (0,6%). O mesmo ocorreu para as taxas de variação de massa molar, que foram de 0,5% para o polipropileno e 0,1% para o PBAT. Esse resultado sugere, que a taxa de degradação da matriz de polipropileno, foi ligeiramente maior do que a do PBAT. Para a blenda 50PP/50PBAT, a taxa de degradação foi próxima à da matriz de polipropileno, ou levemente superior aos valores previstos pela regra das misturas.

Os resultados demonstraram que a viscosidade do PBAT puro é maior do que a do polipropileno e da blenda analisada. Para a blenda 50PP/50PBAT, era esperado que a mesma tivesse uma viscosidade intermediária entre os valores encontrados para o PP e o polímero biodegradável, no entanto, a mistura apresentou parâmetros próximos aos da matriz de polipropileno. Sugerindo uma possível degradação do PBAT durante o processamento.

4.2 Processamento em extrusora de dupla rosca

A partir dos valores coletados no painel da extrusora, foi calculada a potência mecânica dissipada W , obtida a partir do torque fornecido às roscas Z (seção 3.2.1 – cálculo da potência mecânica dissipada).

A energia específica (característica do processamento imposto no material) foi obtida dividindo a potência pela vazão mássica. Como, neste caso, a vazão foi constante, a energia específica foi diretamente proporcional à potência. A Tabela de 7 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 7 - Processamento da matriz pura e da matriz com aditivos na extrusora.

<i>Amostra</i>	<i>G</i> (kg/h)	<i>Z/Z_{max}</i> (%)	<i>W</i> (kW)	<i>EE</i> (kJ/kg)
PP	9,16 ± 0,08	48,4	2,14 ± 0,04	840,81 ± 22,9
PBAT	7,54 ± 0,17	66,7	2,95 ± 0,03	1405,97 ± 46,5
99,5/0,5Zn*	6,35 ± 0,34	45,4	2,00 ± 0,02	1131,17 ± 71,32
99,5/0,5Mg*	6,05 ± 0,25	43,6	1,92 ± 0,03	1145,55 ± 64,88
99,5/0,5Co*	6,23 ± 0,17	46,1	2,04 ± 0,04	1178,52 ± 57,56
90/10	10,42 ± 0,00	50,7	2,24 ± 0,05	773,61 ± 16,6
85/10/5	5,39 ± 0,00	43,5	1,92 ± 0,02	1283,06 ± 15,6
84,5/10/5/0,5Zn*	9,40 ± 0,02	48,6	2,15 ± 0,03	822,97 ± 20,59
84,5/10/5/0,5Mg*	9,88 ± 0,05	52,6	2,32 ± 0,04	846,51 ± 23,01
84,5/10/5/0,5Co*	9,52 ± 0,09	52,0	2,30 ± 0,05	869,25 ± 25,65
80/20	11,68 ± 0,08	52,5	2,32 ± 0,02	715,70 ± 11,7
75/20/5	6,29 ± 0,59	44,1	1,95 ± 0,03	1115,84 ± 20,3
74,5/20/5/0,5Zn*	9,40 ± 0,08	49,2	2,18 ± 0,03	833,01 ± 18,44
74,5/20/5/0,5Mg*	10,00 ± 0,07	52,1	2,30 ± 0,02	828,28 ± 14,35
74,5/20/5/0,5Co*	9,88 ± 0,05	51,5	2,28 ± 0,04	829,45 ± 22,67
70/30	12,57 ± 0,34	52,5	2,32 ± 0,06	664,04 ± 34,3
65/30/5	5,99 ± 0,17	44,0	1,94 ± 0,03	1168,26 ± 50,1
64,5/30/5/0,5Zn*	9,40 ± 0,08	46,9	2,07 ± 0,03	794,30 ± 18,22
64,5/30/5/0,5Mg*	10,00 ± 0,06	51,4	2,27 ± 0,05	816,82 ± 16,31
64,5/30/5/0,5Co*	9,88 ± 0,09	49,3	2,18 ± 0,06	793,30 ± 25,93

* Zn = estearato de zinco; Mg = estearato de magnésio; Co = estearato de cobalto

O PP e o PBAT são polímeros que apresentam propriedades distintas (em termos de calor de fusão, viscosidade do fundido, etc.) logo, uma comparação entre esses dois materiais não foi possível. As diferenças de energia específica aqui apresentadas, não indicam necessariamente discrepâncias na intensidade do processamento, mas possivelmente refletem diferenças nas propriedades desses dois materiais poliméricos.

Mesmo assim, foi possível comparar as blendas para uma mesma composição básica, ou seja, a blenda (sem compatibilizante e sem aditivo), a blenda compatibilizada e a blenda compatibilizada e aditivada.

Para as blendas (90/10, 80/20 e 70/30), foi possível observar que a adição do polímero biodegradável ao polipropileno resultou em uma energia específica menor que a observada nos componentes puros, o que indicou um desvio negativo na viscosidade da blenda, provavelmente devido à pobre adesão entre a matriz polimérica (PP) e a fase dispersa (PBAT).

A adição do compatibilizante às blendas aumentou significativamente a energia específica em relação as composições sem a presença do mesmo, correspondendo a um desvio positivo na viscosidade, possivelmente devido à melhoria na adesão entre as fases.

A incorporação dos aditivos às blendas compatibilizadas diminuiu significativamente a energia específica, o que foi atribuído à ação lubrificante dos estearatos sobre o material, e consequente diminuição da intensidade do processamento.

Em termos de processabilidade, a ação conjunta compatibilizante/estearatos não influenciou negativamente as misturas, ou seja, os valores encontrados, ficaram próximos ao da matriz de polipropileno.

A Figura 30 ilustra o efeito do compatibilizante e dos estearatos na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora de dupla rosca com a configuração de rosca padrão.

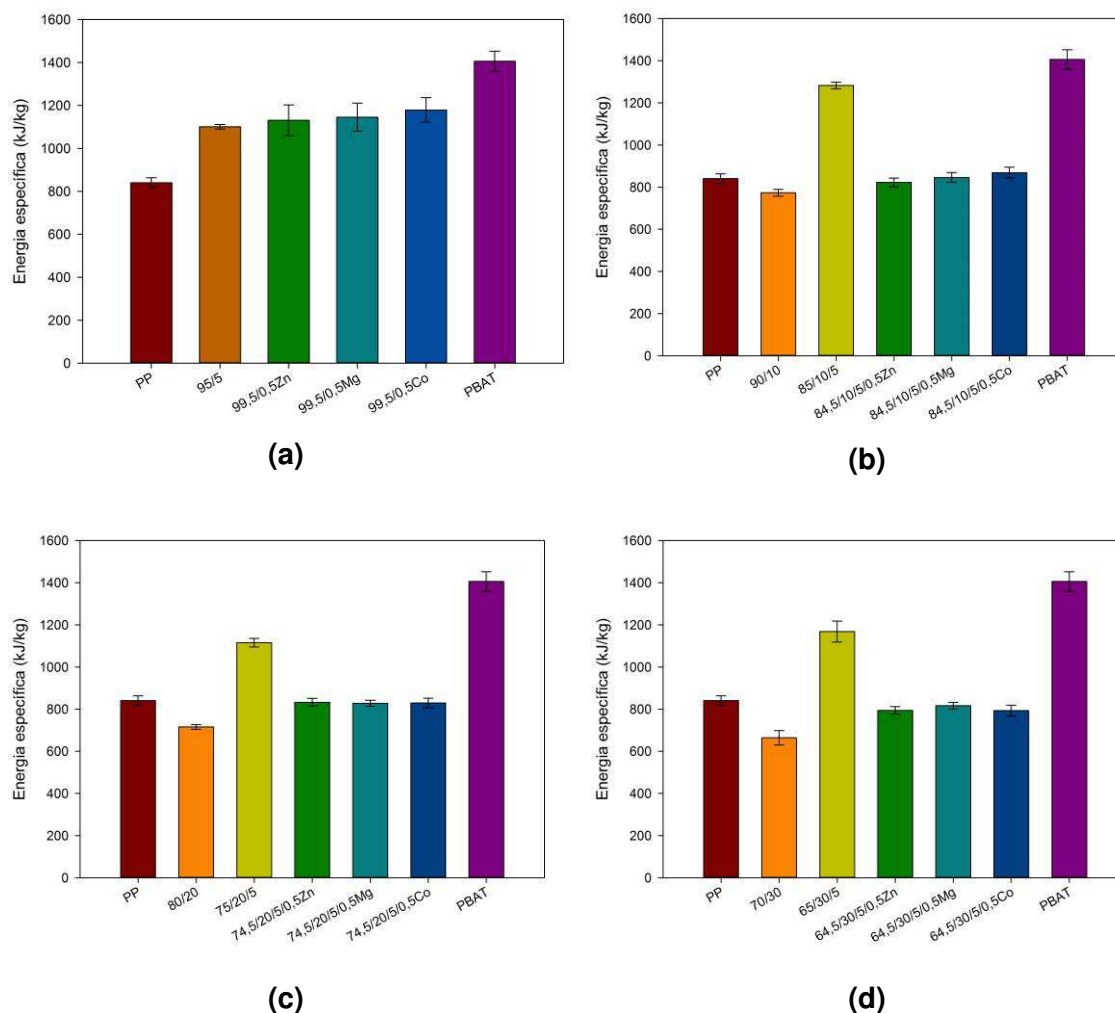


Figura 30 - Efeito do compatibilizante e dos estearatos na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora de dupla rosca com a configuração de rosca padrão. Compatibilizante e estearatos adicionados ao PP (a), blends com 10% de PBAT (b), blends com 20% de PBAT (c) e blends com 30% de PBAT (d).

4.3 Simulação da extrusora dupla rosca

O processamento em extrusora de dupla rosca foi simulado utilizando o pacote de software comercial WinTXS 3.0. Para o referido estudo, foi simulado o polipropileno, que foi a matriz polimérica utilizada na preparação das blends de PP/PBAT. A simulação do PBAT não foi possível, visto que, ainda não existem informações suficientes a respeito do polímero para completar o banco de dados do software. A simulação foi executada na configuração de rosca padrão utilizada na extrusora de laboratório (SGSJ20), com razão L/D de 38,

sob velocidade de rotação das roscas de 480 rpm e vazão de 9,16 kg/h (valor real medido na extrusora durante o processamento).

As simulações foram executadas com a temperatura do barril ajustada em 160°C na primeira zona de controle (seção de alimentação neutra) e 170°C ao longo do barril e no cabeçote. A rosca padrão apresenta duas zonas de mistura, contendo blocos de mistura intensiva e extensiva. A Figura 31 ilustra o perfil da rosca padrão utilizada.

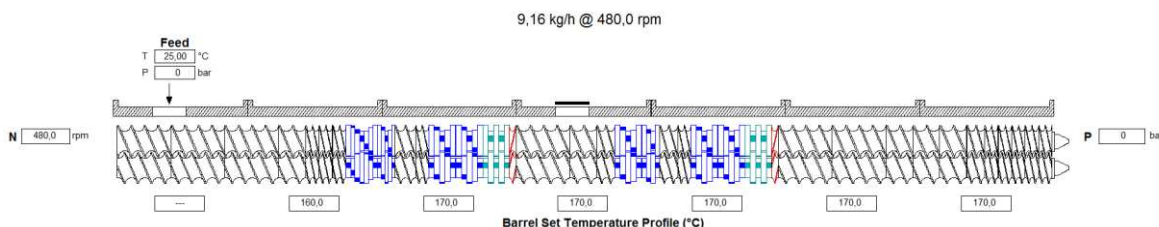


Figura 31 - Perfil de rosca padrão. Fonte: WinTXS (Canedo, 2012).

Como resultado da simulação, o software apresenta vários parâmetros do processo, como torque, potência, tempo de residência, fator de enchimento, pressão, temperatura, viscosidade do fundido, etc. (Dreiblatt e Canedo, 2012). Alguns desses parâmetros simulados foram exportados diretamente do software e apresentados a seguir. A Figura 32 ilustra o perfil axial de torque.

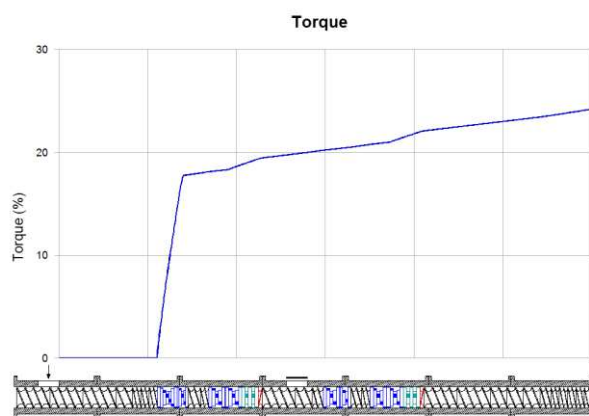


Figura 32 - Perfil axial de torque para a velocidade de 480 rpm. Fonte: WinTXS

Um requisito importante no processamento em extrusora é a capacidade que o equipamento tem de transmitir o torque necessário para girar a rosca. De acordo com a simulação, mantendo-se a taxa de alimentação fixa e velocidade das roscas em 480 rpm, o torque ao final da rosca chegou a 46,4% do máximo.

O gráfico da fração de polímero sólido indica a zona de fusão (onde a fração de sólidos poliméricos passa de 1 a 0). Analisando a Figura 33, foi possível observar que, com a extrusora operando a 480 rpm, o processo de fusão se completa próximo ao último bloco de malaxagem da primeira zona.

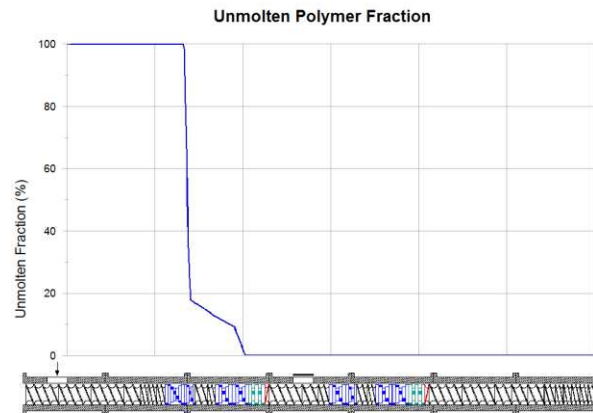


Figura 33 - Perfil axial de fração de sólidos poliméricos. Fonte: WinTXS

Analisando o gráfico de temperatura para o perfil de rosca padrão (Figura 34), foi observado que a temperatura aumenta a partir da primeira zona de mistura, já que o material absorve energia para fundir.

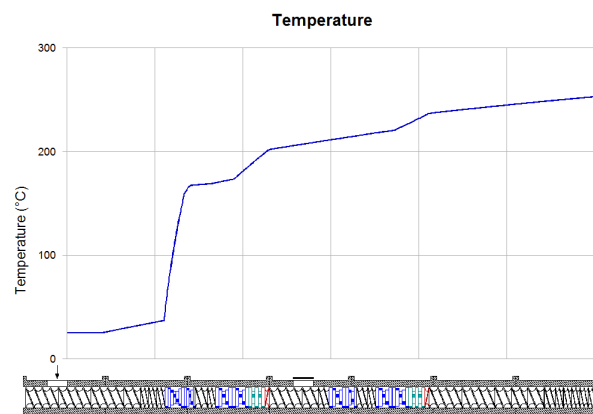


Figura 34 - Perfil axial de temperatura. Fonte: WinTXS

A partir da Figura 35 (gráfico de pressão), foi possível visualizar as zonas da câmara de processamento cheias, onde $P > 0$ e as zonas parcialmente vazias ($P = 0$).

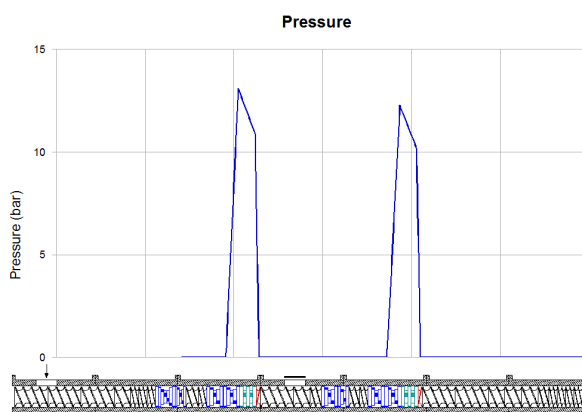


Figura 35 - Perfil axial de pressão. Fonte: WinTXS

Para os demais casos simulados os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da simulação com rosca padrão

Parâmetro	Polipropileno (480 rpm)
Temperatura no cabeçote (°C)	253
Temperatura na saída (°C)	253
Fator de enchimento global (%)	33,5
Tempo médio de residência (s)	21,9
Potência mecânica	1,73
Fluxo de calor ao barril (kW)	0,15
Energia específica (kJ/kg)	0,232

Cabe destacar que o fator de enchimento e o tempo médio de residência na extrusora são avaliados pelo software desde o extremo do orifício de alimentação até o último elemento de rosca. Em particular, o tempo de residência não é comparável com valores medidos experimentalmente que incluem o tempo de residência no cabeçote e matriz.

A única comparação possível entre os resultados experimentais e os simulados é a potência dissipada. A Tabela 9 apresenta a energia mecânica específica medida nos testes com o valor obtido na simulação.

Tabela 9 - Comparação da energia específica prevista pela simulação vs resultados experimentais

Matriz	RPM	E_{exp} (kWh/kg)	E_{sim}	Δ (%)
Polipropileno	480	0,234	0,232	-1,5

De modo geral, a simulação apresentou excelente concordância entre os valores simulados com os obtidos experimentalmente, gerando uma taxa de erro inferior a 10%. Dessa forma, o uso do software, no intuito de simular o processamento em extrusora, se mostrou uma ferramenta de suma importância para o desenvolvimento de novos materiais, bem como para a melhoria no desempenho dos já existentes, uma vez que atrela a praticidade do uso computacional com a eficiência energética, podendo simular vários materiais em inúmeros perfis de rosca, sem a necessidade de usar a extrusora (gasto energético), nem desperdiçar resina polimérica, aditivos, cargas e etc.

4.4 Índice de Fluidiez (MFI)

A Figura 36 ilustra os valores de MFI das amostras analisadas

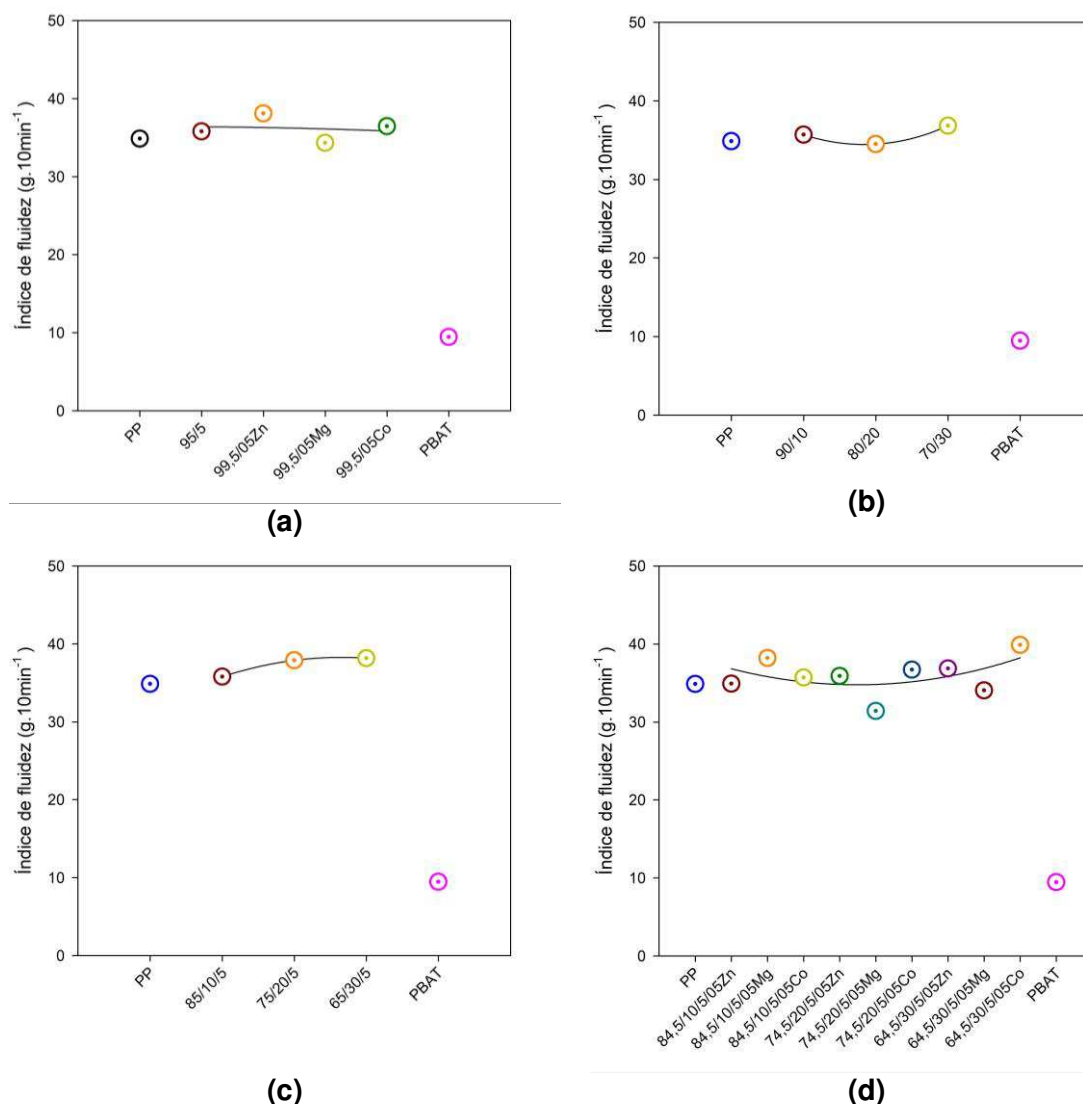


Figura 36 - Índice de fluidez das composições estudadas: (a) compatibilizantes e estearatos, (b) blends com PBAT, (c) blends compatibilizadas e (d) blends compatibilizadas e aditivadas.

O polímero biodegradável apresentou valores de MFI acima do fornecido pelo fabricante (4 a $6\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$), sugerindo que este tenha sido degradado durante a armazenagem. Foi possível observar também que o polipropileno puro possui um índice de fluidez maior que o do PBAT puro (cerca de quatro vezes mais). A incorporação de estearatos tendeu a aumentar o índice de fluidez do PP em até 10%, possivelmente pelo efeito lubrificante desse tipo de aditivo.

Ao contrário do esperado, os valores de índice de fluidez das blendas foram maiores do que o do PP em até 3% (70/30), exceto para a composição 80/20. Segundo Carrasco *et al.* (2010) os poliésteres são termicamente sensíveis podendo, sob temperatura, sofrer reações de transesterificação. Além disso, os grupos terminais do PBAT podem acelerar a degradação térmica de outros polímeros.

A adição de 5% em peso do compatibilizante aumentou em aproximadamente 6% o índice de fluidez do polipropileno e em até 10% o das blendas quando comparadas à mesma composição sem o agente compatibilizante. Acredita-se que a incorporação de PP-*g*-MA tenha favorecido reações que resultaram em uma redução da massa molar da matriz polimérica (PP) e dos demais sistemas analisados.

Com exceção do estearato de magnésio (74,5/20/5/05Mg), a ação conjunta dos estearatos com o agente compatibilizante levou à redução do índice de fluidez das blendas em até 18% quando comparadas a mesma composição sem os aditivos (compatibilizante/estearatos). Uma possível explicação para o ocorrido é que a quantidade de 5% em peso do PP-*g*-MA promoveu maior compatibilidade das blendas. Outra explicação é que os estearatos atuaram como aditivos pró-oxidantes, favorecendo à degradação térmica no material polimérico (Konduri *et al.*, 2011). A Tabela 10 apresenta os valores de índice de fluidez das composições analisadas.

Tabela 10 - Índice de fluidez das composições analisadas

<i>Amostra</i>	Índice de Fluidez (g/10 min)
PPH 103	34,8 ± 0,6
PBAT	9,4 ± 0,8
95/5	35,8 ± 1,1
99,5/0,5Zn	38,1 ± 1,2
99,5/0,5Mg	34,3 ± 0,9
99,5/0,5Co	36,5 ± 1,3
90/10	35,7 ± 0,9
85/10/5	35,8 ± 1,1
84,5/10/5/05Zn	34,9 ± 1,2
84,5/10/5/05Mg	38,2 ± 1,3
84,5/10/5/05Co	35,7 ± 1,5
80/20	34,5 ± 0,8
75/20/5	37,9 ± 1,2
74,5/20/5/05Zn	35,8 ± 1,4
74,5/20/5/05Mg	31,4 ± 1,1
74,5/20/5/05Co	36,4 ± 1,3
70/30	36,8 ± 0,7
65/30/5	38,2 ± 1,2
64,5/30/5/05Zn	36,9 ± 1,4
64,5/30/5/05Mg	34,1 ± 1,3
64,5/30/5/05Co	39,8 ± 1,6

4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A partir dos resultados obtidos por FTIR, foi possível observar no estearato de cobalto, um ombro em torno de 1700 cm^{-1} (traços de cobalto), deformação angular de C–H (1542 cm^{-1} e 1398 cm^{-1}) e estiramento do grupo C=O (1560 cm^{-1}). Para o estearato de magnésio, tem-se deformação angular de C–H (1580 cm^{-1} e 1429 cm^{-1}) e estiramento do grupo C=O (1566 cm^{-1}) e para o estearato de zinco, tem-se deformação angular de C–H (1463 cm^{-1} e 1398 cm^{-1}) e estiramento do grupo C=O (1530 cm^{-1}) de frequência menor que ésteres devido à influência do íon metálico.

Foi comum a todos os estearatos investigados, estiramento C–H de compostos saturados na região de 3000-2800 cm^{-1} , deformação angular do grupo $-(\text{CH}_2)_2-$ (743 cm^{-1}) e do grupo $-(\text{CH}_2)_n-$ para $n > 4$ e ainda ausência da absorção referente ao estiramento do grupo C–O–C, pois o oxigênio do grupo está ligado a um carbono e ao íon metálico (Co, Mg e Zn) o que caracteriza a presença do sal (Roy *et al.*, 2006; Gönen *et al.*, 2015). A Figura 37 ilustra os espectros de absorbância dos estearatos de cobalto, magnésio e zinco.

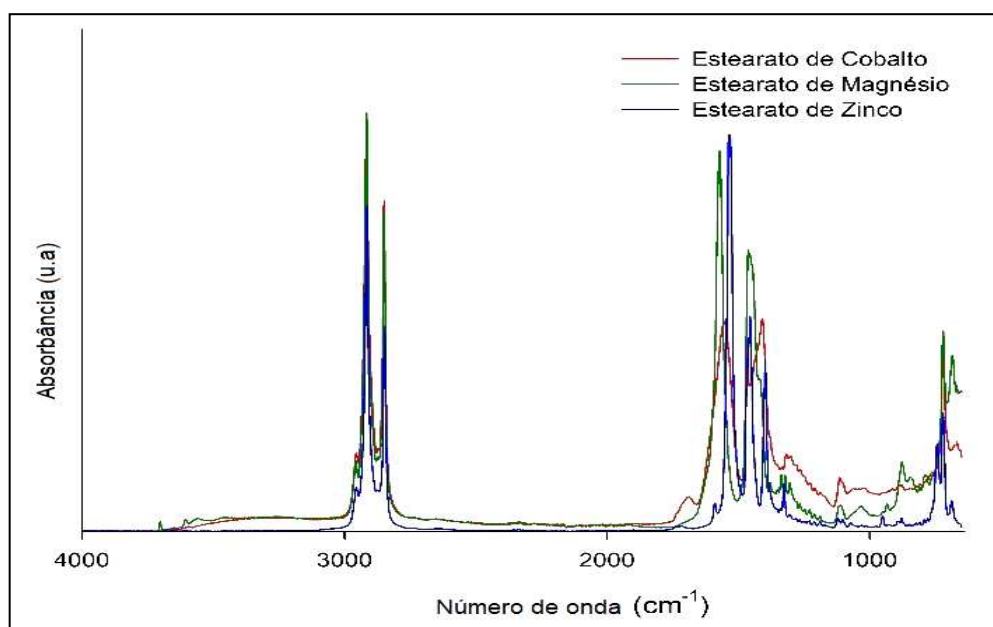


Figura 37 - Espectros de FTIR dos estearatos.

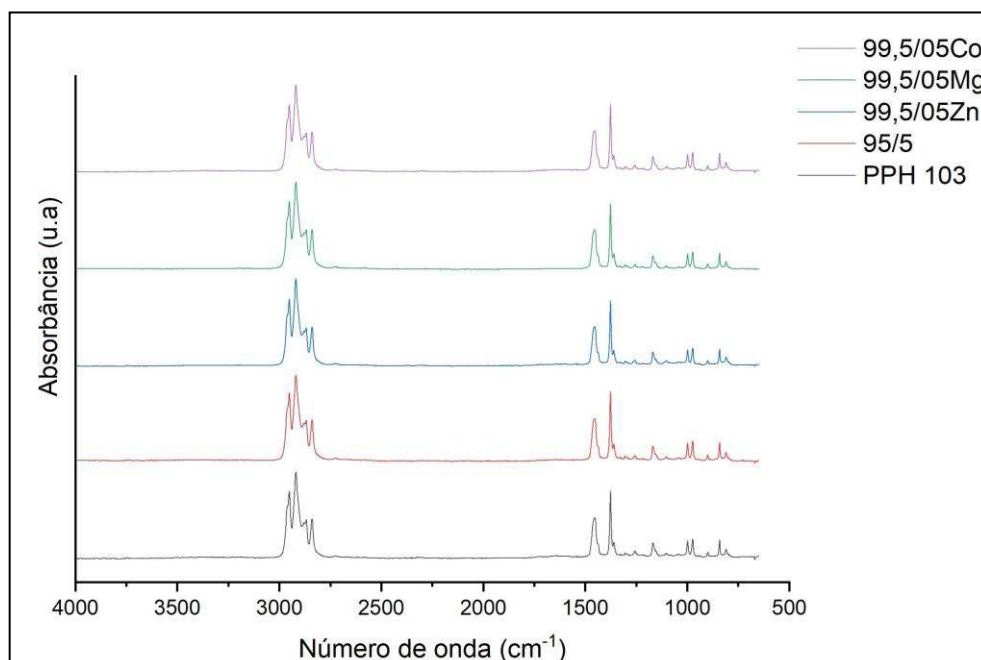


Figura 38 - Espectros de FTIR do polipropileno puro, com 5% de compatibilizante e com 0,5% de estearatos (Zn, Mg e Co)

Os espectros de FTIR na Figura 38 revelam as bandas de absorção típicas de ligações C–H presentes no polipropileno, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1354 e 1460 cm⁻¹, estiramento de ligações C–C em 1167 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C–H em 890 cm⁻¹ (Silverstein *et al.*, 2014). Foi possível observar também que o uso do compatibilizante e dos estearatos nas proporções utilizadas, praticamente não alteraram as bandas de absorção do PP.

A Figura 39 evidencia que o PBAT apresentou duas deformações principais: uma devido ao estiramento da carbonila em 1710 cm⁻¹ e outra na frequência de 740 cm⁻¹ referente à deformação angular fora do plano de =C-H do anel aromático. Foi observado também um aumento na intensidade dos picos entre 1800 a 1000 cm⁻¹, atribuído aos grupos presentes (C=O, C-H) nos estearatos. A sobreposição de absorções, impediram uma análise mais detalhada.

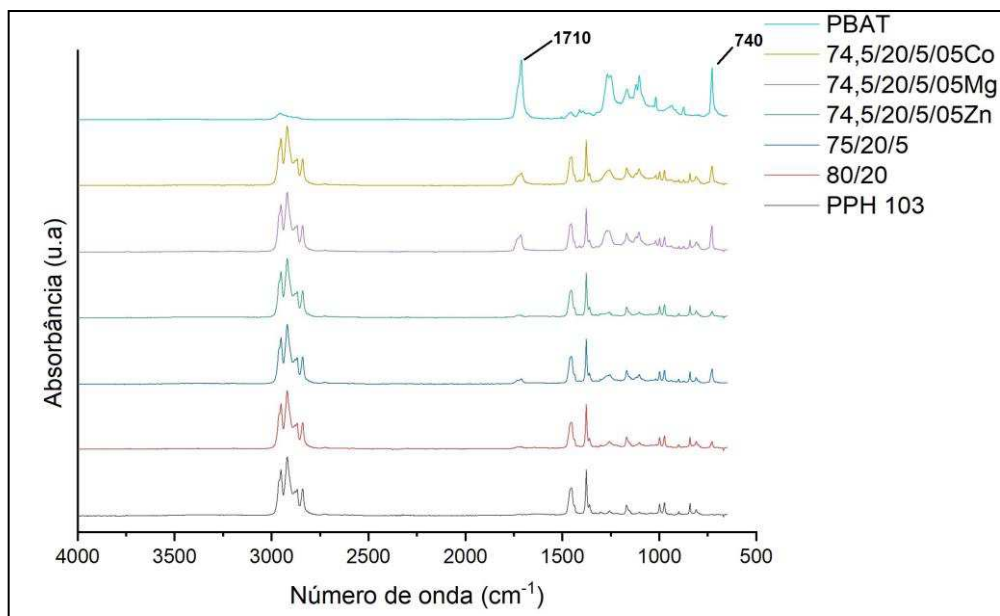


Figura 39 - Espectros de FTIR do polipropileno e das blendas contendo 20% de PBAT.

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada por infravermelho, através da observação do deslocamento de bandas características, devido à existência de interações específicas, tais como ligações de hidrogênio (Silverstein *et al.*, 2014). Para as blendas investigadas, não foi possível observar deslocamento de bandas, ou seja, não foram constatadas interações entre os componentes poliméricos. De modo geral, estes resultados confirmaram que as blendas formadas são imiscíveis.

4.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das composições investigadas estão ilustradas nas Figuras de 40 a 44. Os valores médios dessas propriedades estão apresentados nas Tabelas de 11 a 14.

A Figura 41 ilustra o efeito da incorporação dos aditivos compatibilizante e lubrificantes nas propriedades mecânicas do polipropileno.

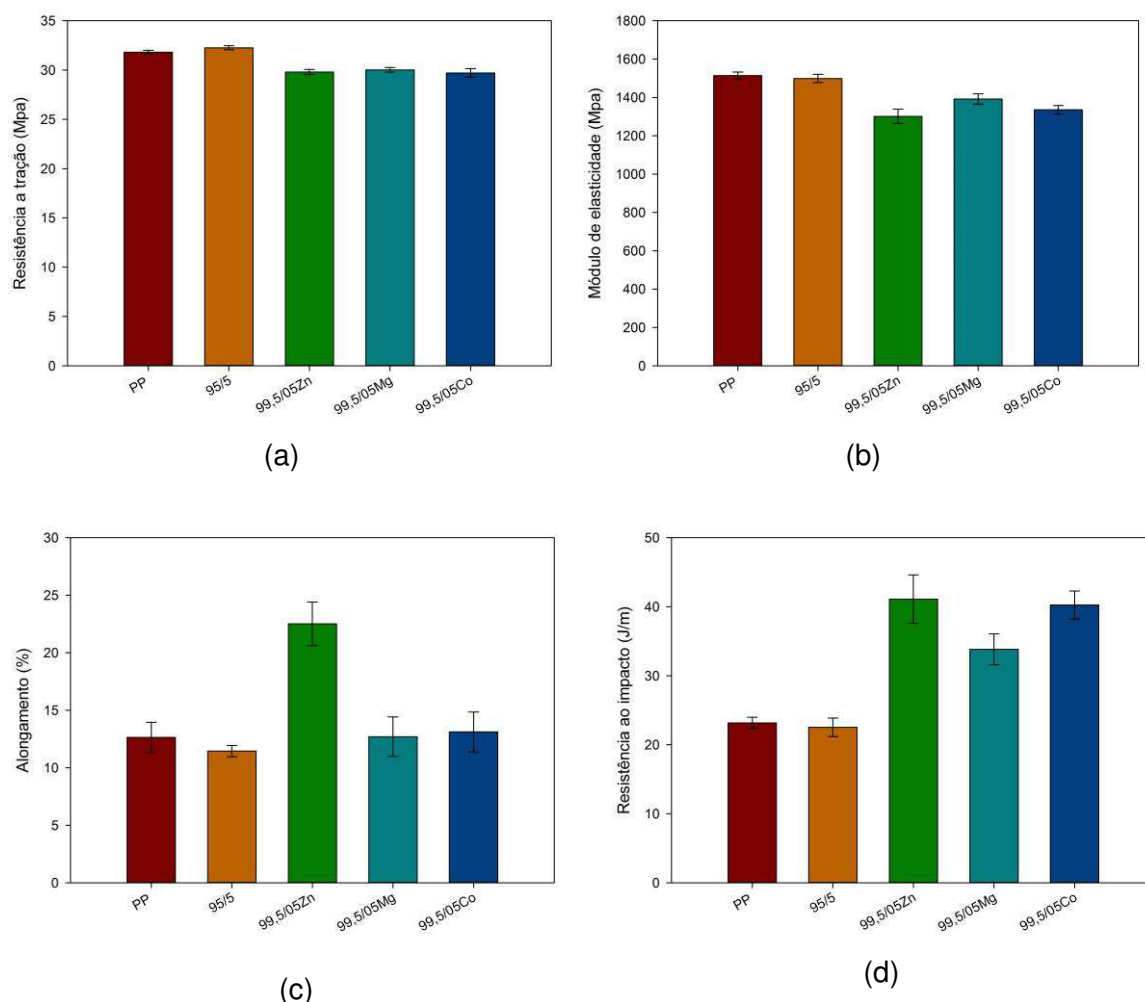


Figura 40 - Propriedades mecânicas dos polímeros e aditivos investigados: (a) resistência a tração, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento e (d) resistência ao impacto.

Em média, a incorporação do agente compatibilizante (95/5) praticamente não afetou as propriedades mecânicas do polipropileno. A resistência à tração e o módulo elástico diminuíram enquanto o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto aumentaram com a incorporação dos estearatos à matriz compatibilizada. Reduções de até 8 e 11% na resistência à

tração e módulo elástico e aumentos de até 16 e 78%, respectivamente no alongamento na ruptura e resistência ao impacto chegaram a ser obtidos quando as propriedades do sistema contendo estearatos foram comparados com as da matriz pura.

Não foi possível medir o alongamento na ruptura ou a resistência ao impacto do PBAT puro porque, em ambos os casos, as amostras não romperam. A Tabela 11 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos e o efeito da incorporação dos aditivos no desempenho mecânico da matriz de polipropileno.

Tabela 11 -Propriedades mecânicas dos polímeros e aditivos investigados

<i>Amostra</i>	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 103	31,81 ± 0,20	1514,00 ± 18,28	12,64 ± 1,32	23,18 ± 0,82
PBAT	11,65 ± 0,25	94,73 ± 1,44	---	---
95/5	32,26 ± 0,21	1498,60 ± 21,71	11,44 ± 0,49	22,53 ± 1,34
99,5/05Zn	29,81 ± 0,26	1301,50 ± 37,29	13,31 ± 1,89	41,11 ± 3,51
99,5/05Mg	30,02 ± 0,24	1391,70 ± 27,08	12,70 ± 1,72	33,83 ± 2,23
99,5/05Co	29,71 ± 0,43	1335,80 ± 22,40	13,11 ± 1,75	40,25 ± 2,04

As propriedades das blendas sem o uso de aditivos estão ilustradas na Figura 41.

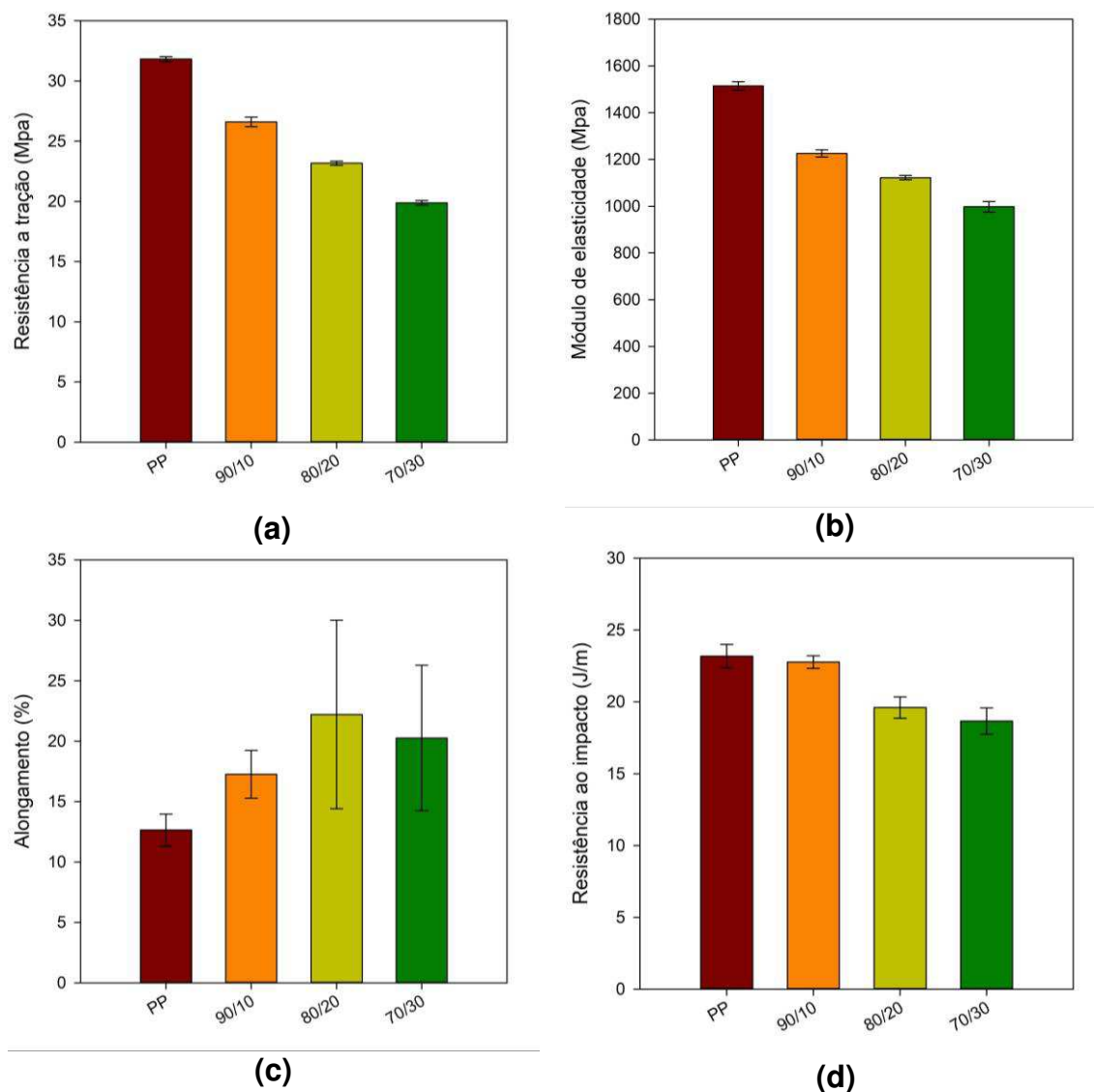


Figura 41 - Propriedades mecânicas das blendas contendo 10, 20 e 30% de PBAT: (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento na ruptura e (d) resistência ao impacto.

A adição de PBAT na matriz de polipropileno (Figura 41) gerou uma blenda com propriedades mecânicas inferiores às da matriz de polipropileno, ou seja, a resistência à tração, módulo elástico e resistência ao impacto diminuíram em até 36%, 34% e 20%, respectivamente enquanto o alongamento na ruptura, considerando os erros experimentais, aumentou entre 27 e 40% com o aumento do teor de PBAT nas blendas. A Tabela 12 apresenta os valores das propriedades mecânicas do polipropileno puro e das blendas com 10, 20 e 30% de PBAT.

Tabela 12 - Propriedades mecânicas das blendas com 10, 20 e 30% de PBAT.

Amostra	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 103	31,81 ± 0,20	1514,00 ± 18,28	12,64 ± 1,32	23,18 ± 0,82
90/10	26,60 ± 0,39	1225,70 ± 15,14	17,26 ± 1,98	22,77 ± 0,44
80/20	23,17 ± 0,18	1122,20 ± 9,43	22,21 ± 7,80	19,61 ± 0,74
70/30	19,89 ± 0,19	997,85 ± 22,75	20,27 ± 6,01	18,67 ± 0,92

A regra das misturas foi utilizada com o intuito de comparar os valores previstos para a resistência à tração e para o módulo elástico das blendas PP/PBAT, com os obtidos experimentalmente. Conforme mostrado na Figura 42, foi verificado que todos os valores encontrados estão abaixo dos previstos, o que pode ser explicado pela imiscibilidade e pela separação de fase dessas blendas.

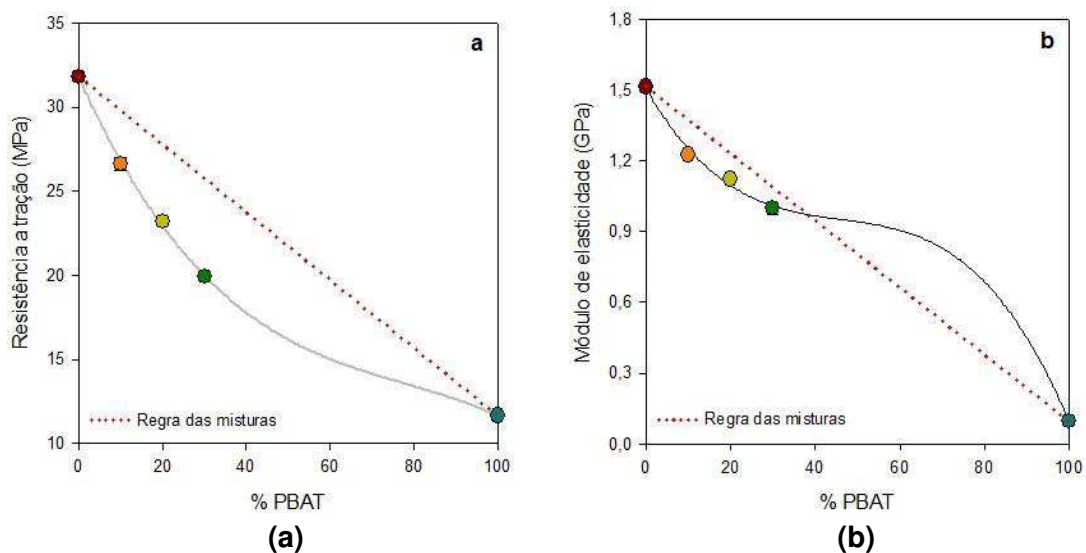


Figura 42 - Regra das misturas para resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os polímeros puros e suas misturas.

As propriedades das blendas compatibilizadas estão ilustradas na Figura 43.

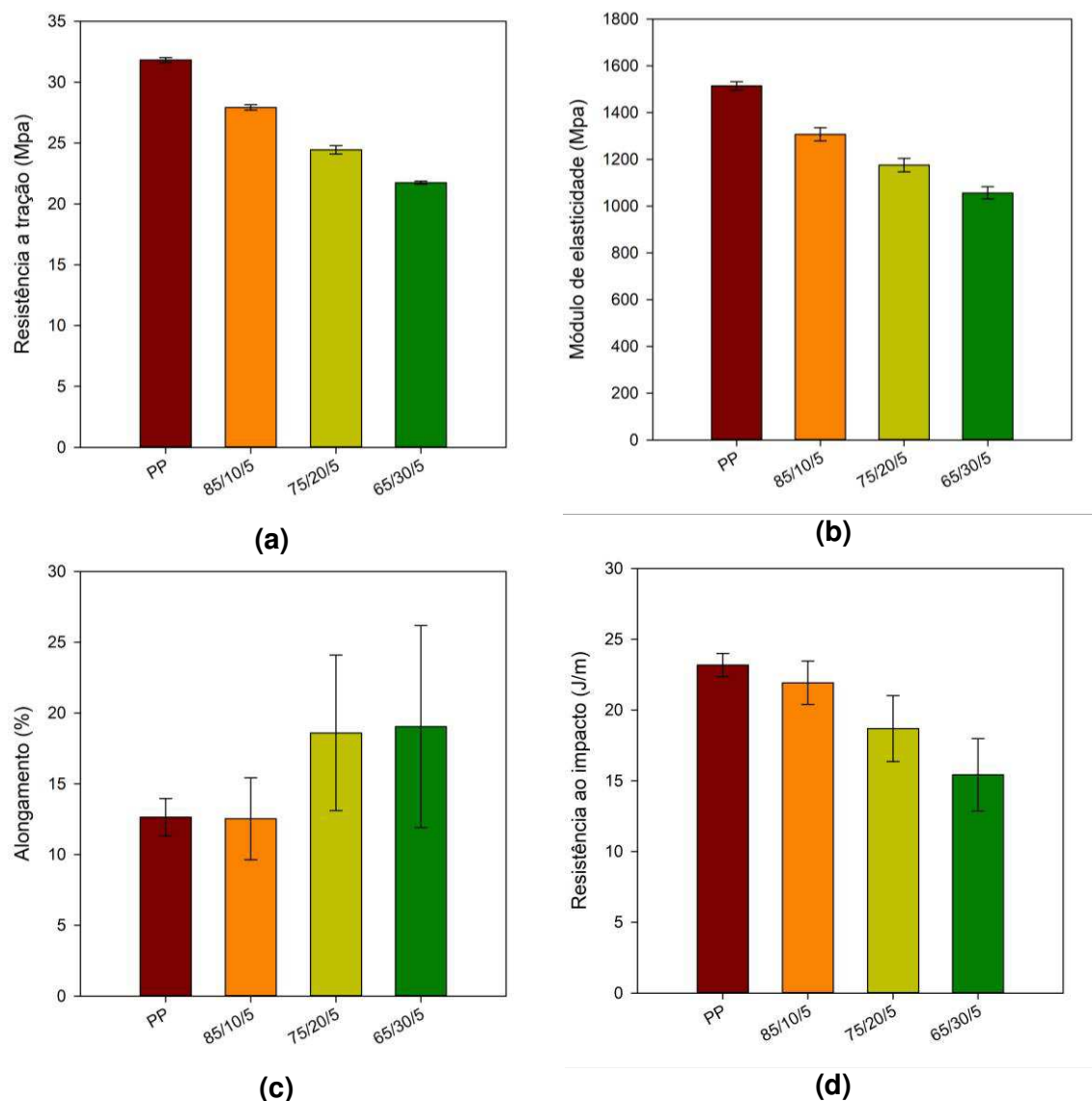


Figura 43 - Propriedades mecânicas das blendas contendo 5% em peso de compatibilizante: (a) resistência a tração, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento e (d) resistência ao impacto.

Quando comparados com os valores obtidos para o polipropileno puro, o uso do compatibilizante nas blendas PP/PBAT (Figura 43), provocou reduções nas propriedades mecânicas, revelando decréscimos de aproximadamente 33-30% na resistência a tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto e aumento de até 50% no alongamento na ruptura dos sistemas.

Comparando as propriedades das blendas com e sem a incorporação do aditivo, verificou-se que, de modo geral, a resistência à tração aumentou e o

alongamento na ruptura e a resistência ao impacto diminuíram com o aumento do teor de PBAT na blenda. Já o módulo foi pouco afetado. As propriedades mecânicas da matriz PP e das blendas compatibilizadas e contendo estearatos estão ilustradas na Figura 44.

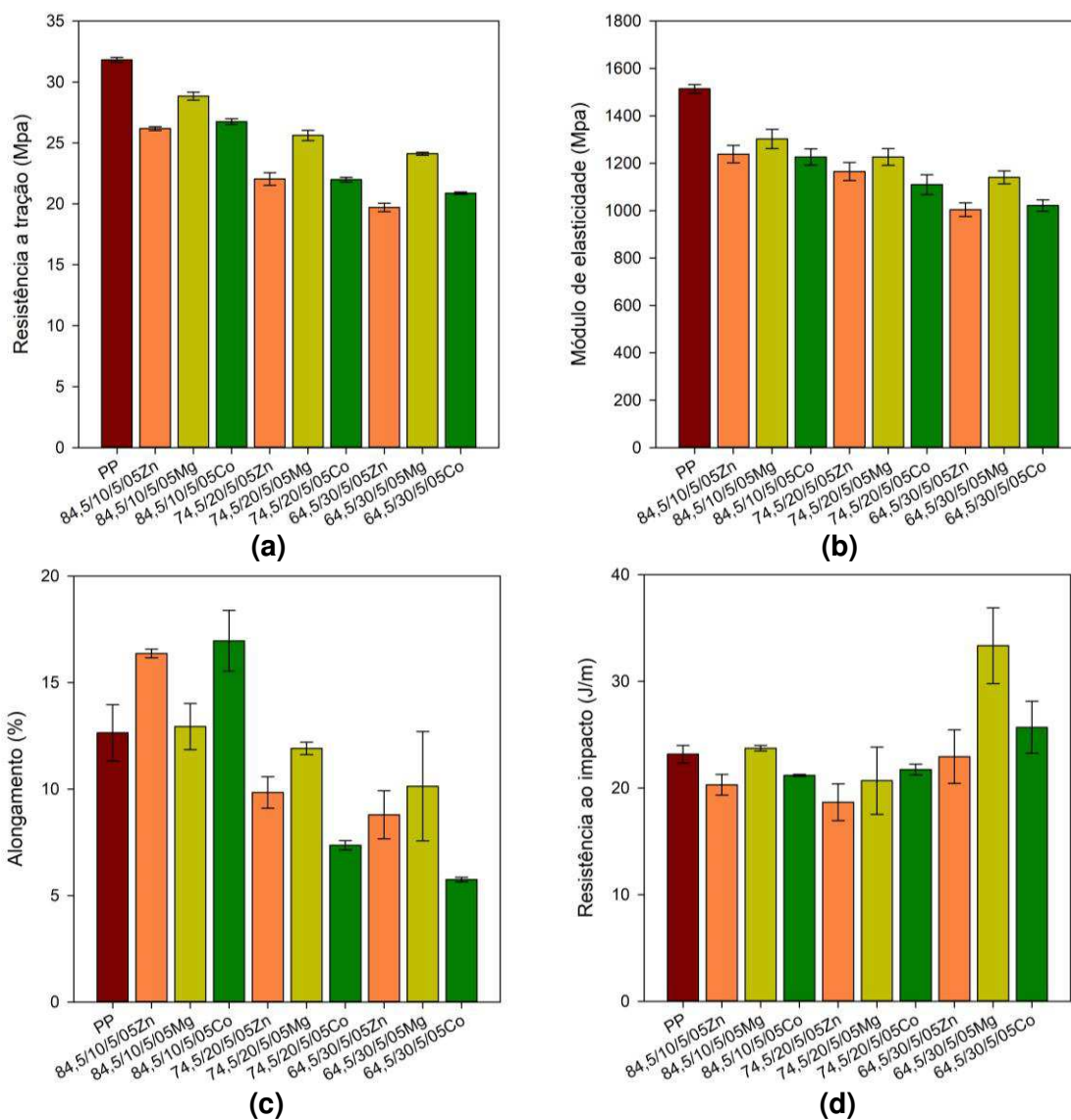


Figura 44 - Propriedades mecânicas das blendas contendo 0,5% de estearatos (Zn, Mg e Co): (a) resistência à tração, (b) módulo de elasticidade, (c) alongamento e (d) resistência ao impacto.

Os valores das propriedades mecânicas da matriz polimérica e das blendas compatibilizadas com 5% em peso de PP-g-MA estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas das blendas com a adição de 5% em peso de compatibilizante.

<i>Amostra</i>	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 103	31,81 ± 0,20	1514,00 ± 18,28	12,64 ± 1,32	23,18 ± 0,82
85/10/5	27,92 ± 0,22	1307,10 ± 28,15	12,53 ± 2,90	21,93 ± 1,53
75/20/5	24,44 ± 0,35	1175,60 ± 28,69	18,60 ± 5,50	18,69 ± 2,33
65/30/5	21,75 ± 0,12	1056,60 ± 26,22	19,05 ± 7,14	15,42 ± 2,57

A incorporação de compatibilizante às blendas provocou aumentos de até 15% na resistência à tração e em torno de 6% no módulo elástico e reduções variando de 27 a 6% no alongamento na ruptura e de 4 a 17% na resistência ao impacto.

A Tabela 14 apresenta os valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas da matriz polimérica e das blendas com a presença do agente compatibilizante e dos estearatos.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas do polipropileno puro e das blendas com a presença do agente compatibilizante e dos estearatos.

<i>Amostra</i>	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 103	31,81 ± 0,20	1514,00 ± 18,28	12,64 ± 1,32	23,18 ± 0,82
84,5/10/5/05Zn	26,18 ± 0,15	1238,50 ± 36,96	16,37 ± 0,20	20,31 ± 0,98
84,5/10/5/05Mg	28,84 ± 0,33	1302,50 ± 40,9	12,94 ± 1,08	23,73 ± 0,25
84,5/10/5/05Co	26,75 ± 0,24	1226,70 ± 34,01	16,96 ± 1,43	21,18 ± 0,10
74,5/20/5/05Zn	22,04 ± 0,52	1165,40 ± 38,35	9,84 ± 0,74	18,87 ± 1,73
74,5/20/5/05Mg	25,62 ± 0,42	1226,40 ± 35,15	11,91 ± 0,29	20,69 ± 3,16
74,5/20/5/05Co	21,99 ± 0,18	1110,1 ± 42,04	7,36 ± 0,22	21,73 ± 0,51
64,5/30/5/05Zn	19,71 ± 0,35	1004,30 ± 28,86	8,79 ± 1,13	22,95 ± 2,51
64,5/30/5/05Mg	24,12 ± 0,13	1140,50 ± 27,03	10,13 ± 2,57	33,35 ± 3,55
64,5/30/5/05Co	20,88 ± 0,10	1021,70 ± 24,34	5,75 ± 0,10	25,69 ± 2,44

Verifica-se que a ação conjunta dos estearatos e do compatibilizante nas blendas, de modo geral, causou reduções na resistência à tração, módulo elástico e alongamento na ruptura e aumento na resistência ao impacto dos

sistemas. Não houve alterações sistemáticas nessas propriedades que permitissem estabelecer uma ordem de eficácia dos lubrificantes. As blendas compatibilizadas e aditivadas com o estearato de magnésio tenderam a apresentar resultados opostos aos apresentados pelos sistemas contendo estearato de cobalto ou de zinco. Porém, de modo geral, as alterações produzidas na resistência tênsil e módulo dos sistemas contendo estearatos foi inferior a 10% em relação às das mesmas blendas sem o lubrificante.

As propriedades que sofreram maior impacto com a incorporação dos lubrificantes foram o alongamento na ruptura e resistência ao impacto que chegaram a decrescer em 70% e a aumentar em 67%, respectivamente para a composição (64,5/30/5/05Co). As blendas, mais ricas em PBAT, sofreram redução significativa no alongamento na ruptura (até 70% para o sistema 84,5/10/5/05Co). O motivo para essa diferença significativa de comportamento não é claro. Especula-se que esteja associado à formação de uma blenda mais compatível em baixos teores de PBAT, e/ou a um efeito nucleante dos lubrificantes associado à maior degradação sofrida pelos sistemas aditivados com o estearato de cobalto

Em resumo, os resultados indicam que a incorporação do polímero biodegradável na matriz de polipropileno, tendeu a gerar sistemas com propriedades mecânicas inferiores às do PP. Esse comportamento pode ser justificado tanto pela imiscibilidade dessas blendas quanto porque as propriedades do PBAT são inferiores às do PP, pois o PBAT é um polímero muito flexível utilizado em embalagens plásticas biodegradáveis (Wu, 2009; Shahlari e Lee, 2012).

O agente compatibilizante Polybond 3150 (PP-g-MA), em teor de 5% em peso, foi adicionado aos sistemas estudados visando aumentar a compatibilidade das blendas PP/PBAT. Verificou-se uma discreta melhora nas propriedades mecânicas das blendas estudadas em relação ao PP, exceto para a resistência ao impacto, que foi inferior às das amostras não compatibilizadas. É possível que esse aditivo tenha promovido um aumento na compatibilidade do sistema PP/PBAT. Segundo Teyssié, Fayt e Jérôme (1988), agentes compatibilizantes reativos, a exemplo do anidrido maleico, promovem o aumento da adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor

dispersão dos polímeros, sem que interfira na morfologia da blenda durante o processamento.

A incorporação dos estearatos provocou pequenas reduções na resistência à tração e no módulo de elasticidade e aumentos no alongamento na ruptura e resistência ao impacto dos sistemas compatibilizados investigados. Esses resultados são atribuídos tanto ao aumento no movimento livre das cadeias poliméricas provocadas pela incorporação dos lubrificantes, mas também por um efeito pró-oxidante dos mesmos, intensificando a degradação térmica dos sistemas, conforme observado nos dados de reometria. Abrusci *et al.* (2011) e Ammala *et al.* (2011) relataram que alguns estearatos, em especial o de cobalto, catalisam a termo-oxidação das poliolefinas. Resultados semelhantes foram obtidos por Konduri *et al.* (2011) e Rosa *et al.* (2009).

Para dar continuidade ao estudo, foram selecionadas as blendas PP/PBAT contendo 20% em peso de PBAT. Isso porque estas apresentaram valores intermediários de propriedades mecânicas e índice de fluidez. Essas amostras foram então submetidas aos ensaios de HDT, DRX, MEV, DSC, TG, Degradação térmica, Degradação por ultravioleta e Biodegradação.

4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

As temperaturas de deflexão térmica foram determinadas visando avaliar as propriedades termomecânicas das blendas PP/PBAT. A Tabela 15 apresenta os dados obtidos por HDT para o Polipropileno puro e para as blendas com 20% de PBAT.

Tabela 15 - Temperatura de deflexão térmica do PP e das blendas com 20% de PBAT.

Amostra	Resultado HDT (°C)
PPH 103	94,4 ± 1,2
80/20	91,2 ± 1,5
75/20/5	90,8 ± 1,1
74,5/20/5/0,5Zn	88,4 ± 0,4
74,5/20/5/0,5Mg	95,9 ± 1,6
74,5/20/5/0,5Co	89,4 ± 0,9

A Figura 45 ilustra as temperaturas de deflexão térmica do PP e das blendas com 20% de PBAT.

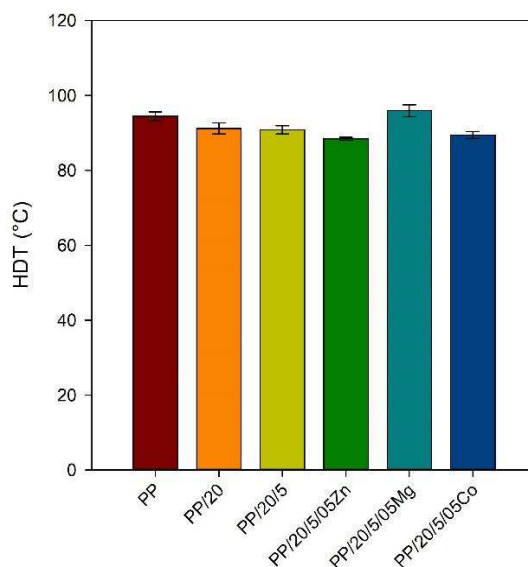


Figura 45 - Temperatura de deflexão térmica do PP e das blendas com 20% de PBAT.

Foi observado que a adição do PBAT à mistura reduziu discretamente a HDT do PP, o que pode ser atribuído à baixa temperatura de transição vítrea do PBAT (-35°C) e ao fato da blenda ter se tornado mais flexível com a presença do polímero biodegradável, necessitando, assim de uma menor temperatura para que o corpo de prova sofresse deflexão.

A incorporação do agente compatibilizante reduziu levemente essa propriedade, o que era esperado, já que a T_g do PP-g-MA é inferior à do PP. Com exceção do estearato de magnésio, a incorporação dos aditivos lubrificantes diminuiu ainda mais o HDT das blendas. Porém, esta redução é aceitável já que foi relativamente pequena ($\sim 2^{\circ}\text{C}$ em relação à blenda e 5°C em relação ao PP) e não comprometeu significativamente as propriedades dos sistemas em estudo. De acordo com Huda *et al.* (2006), a HDT de um polímero pode ser reduzida por dois motivos: redução da T_g e redução da cristalinidade. Neste estudo, acredita-se que a redução observada na HDT está relacionada com as propriedades dos aditivos e à uma redução na cristalinidade das blendas devido a presença do PBAT e dos estearatos, corroborando os resultados de DSC e DRX.

4.8 Difração de Raio-X (DRX)

A deconvolução dos picos de difração de raios-X foi empregada para determinar a cristalinidade das amostras e verificar se a incorporação dos aditivos alterou a cristalinidade do PP e das blendas com 20% de PBAT. A Figura 46 apresenta os difratogramas de raios – X, referentes ao PP puro e PBAT Puro.

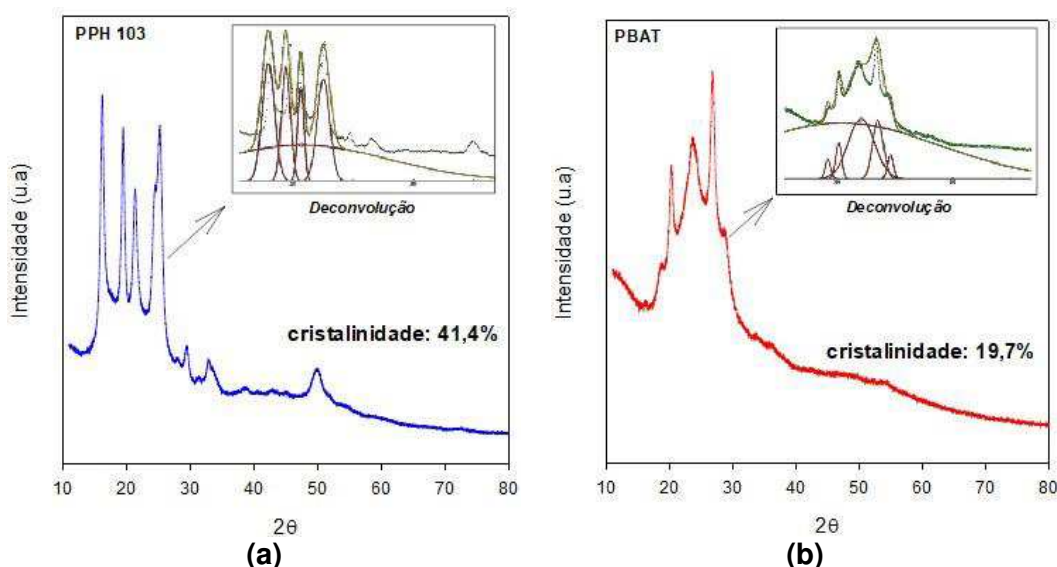


Figura 46 - Difratogramas de raio-X com deconvolução do difratograma do PP puro (a) e PBAT puro (b).

O PP apresentou picos de difração em $2\theta = 13,9^\circ$; $16,7^\circ$; $18,79^\circ$ e $21,82^\circ$, que correspondem, respectivamente, aos planos (110), (040), (130), (111) e (-131) da fase cristalina “ α ” do PP. Os valores encontrados foram muito próximos aos relatados na literatura (Wang *et al.*,2012). Esses picos junto com as regiões amorfas repetem-se em todas as amostras analisadas; porém, após a adição do PBAT e dos aditivos (compatibilizante/estearato) foi verificado uma diminuição na intensidade dos picos a $18,79^\circ$ e $21,82^\circ$. Essa redução ocorre principalmente com a adição dos estearatos de magnésio e cobalto.

O PBAT apresentou cinco picos de cristalinidade em 2θ igual a $16,4^\circ$ (011); $17,4^\circ$ (010); $20,6^\circ$ (101); $23,2^\circ$ (100) e $24,7^\circ$ (111) além de um pico em $29,3^\circ$, cujo plano (104) está associado à fase β dos cristais de PBAT (Shi, Ito e Kikutani, 2005; Olivato *et al.*, 2014).

A cristalinidade do PP puro ficou em torno de 42% e a do PBAT puro foi aproximadamente 20%, valores estes próximos aos determinados por DSC.

A Figura 47 apresenta os difratogramas de raios – X, referentes à cristalinidade do PP nas blends com 20% de PBAT.

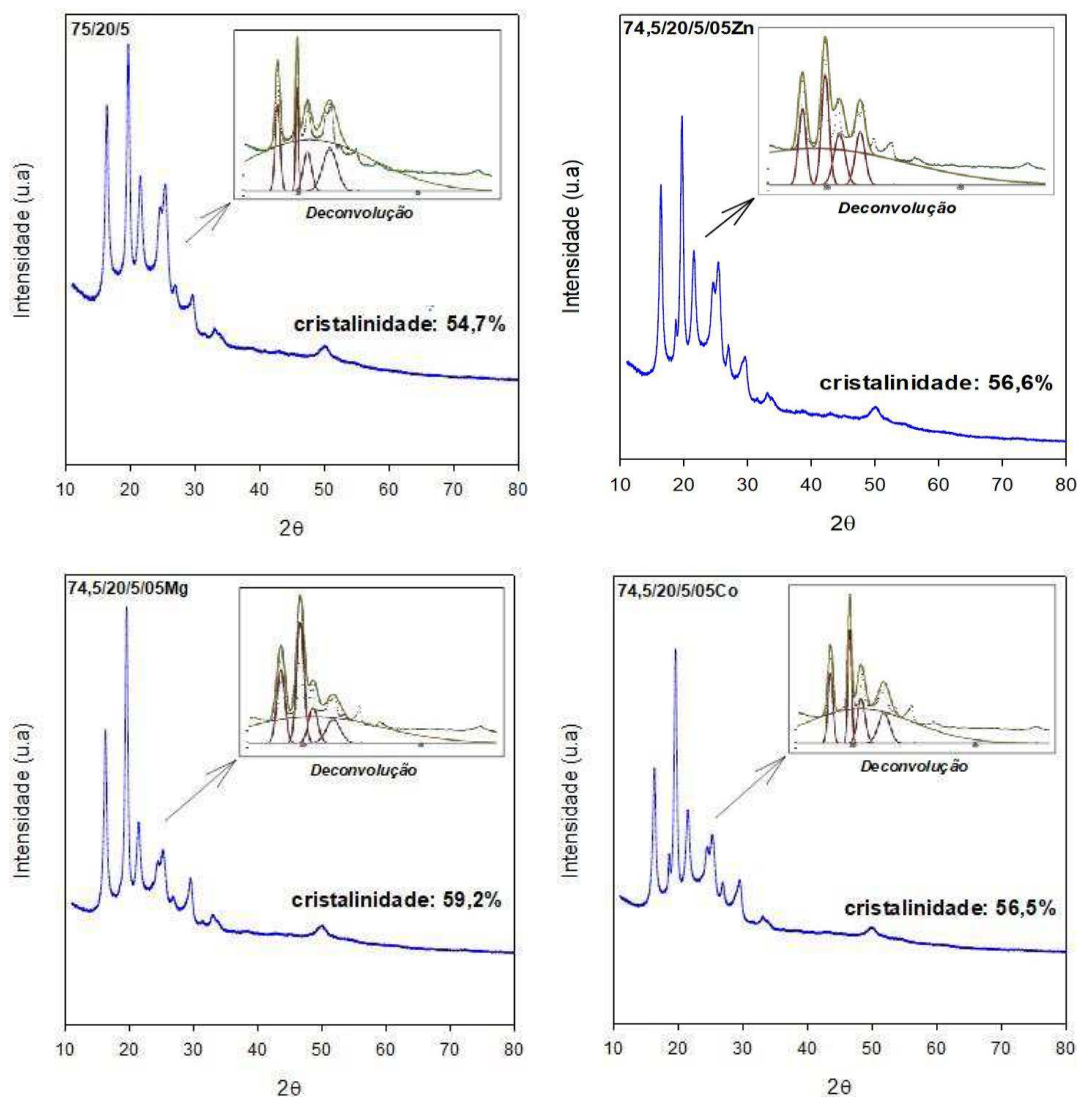


Figura 47 - Difratogramas de raio-X com deconvolução do difratograma das blends com 20% de PBAT.

A adição do agente compatibilizante e dos estearatos às blends, tendeu a elevar a cristalinidade das amostras, corroborando os resultados obtidos por DSC. Segundo Kale, Auras e Singh (2006) e Kijchavengkul *et al.* (2010), o aumento da cristalinidade pode estar relacionado a processos de degradação, onde as zonas amorfas do sistema são mais facilmente atacadas, reduzindo a massa molar, adquirindo maior mobilidade e por consequência cristalizando melhor.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras de 48 a 50 apresentam os resultados de MEV do PP puro, PBAT Puro e das blendas investigadas.

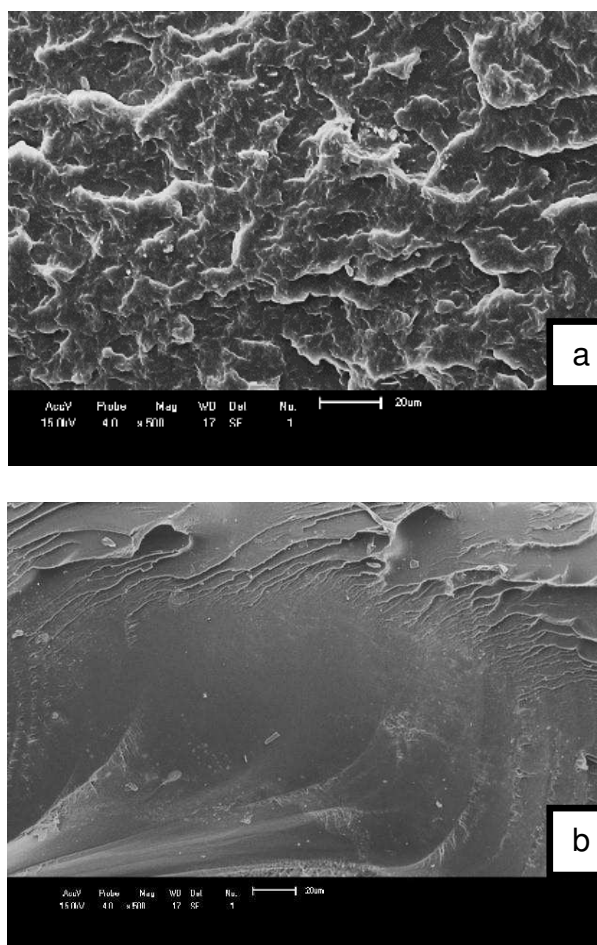


Figura 48 - MEV PP puro (a) e PBAT puro (b): ampliação 500x.

A partir das micrografias obtidas (Figuras de 48 a 50), foi possível visualizar que o polipropileno possui uma morfologia uniforme, sem evidência de separação de fases (Figura 48a). Já o PBAT (Figura 48b), apresenta uma morfologia irregular, provavelmente característica dos vários monômeros presentes (1,4- butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico). As demais amostras estudadas possuem morfologia distinta, típica de uma blenda imiscível.

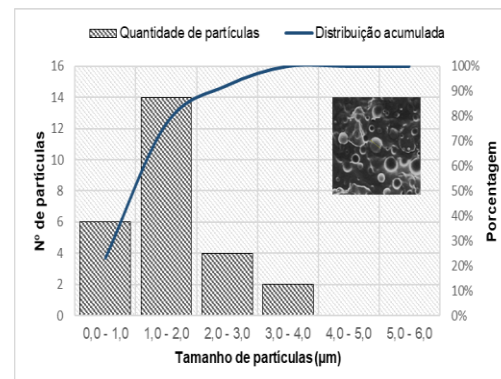
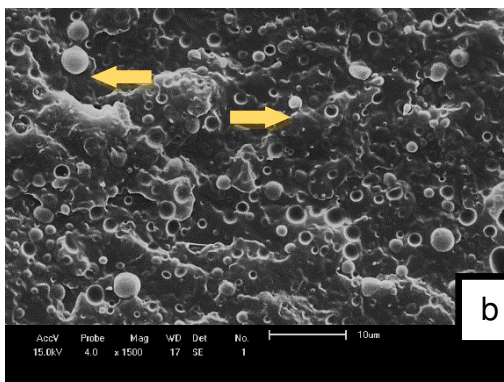
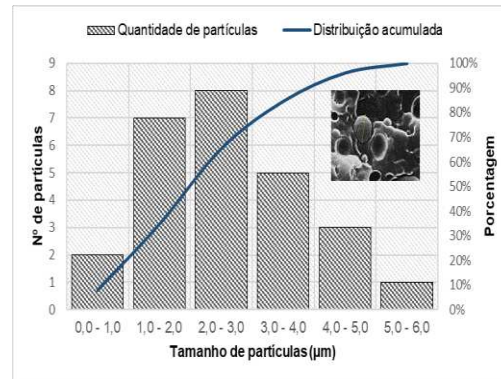
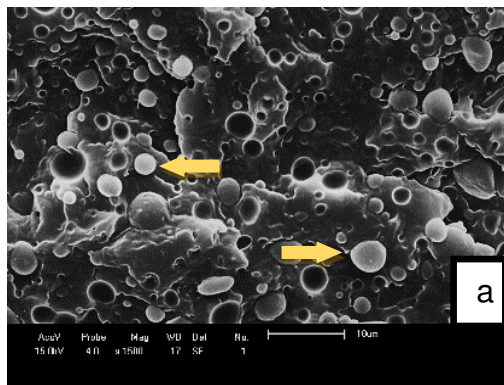


Figura 49 - MEV e distribuição do tamanho de partículas de 80/20 (a) e 75/20/5 (b): ampliação 1500x.

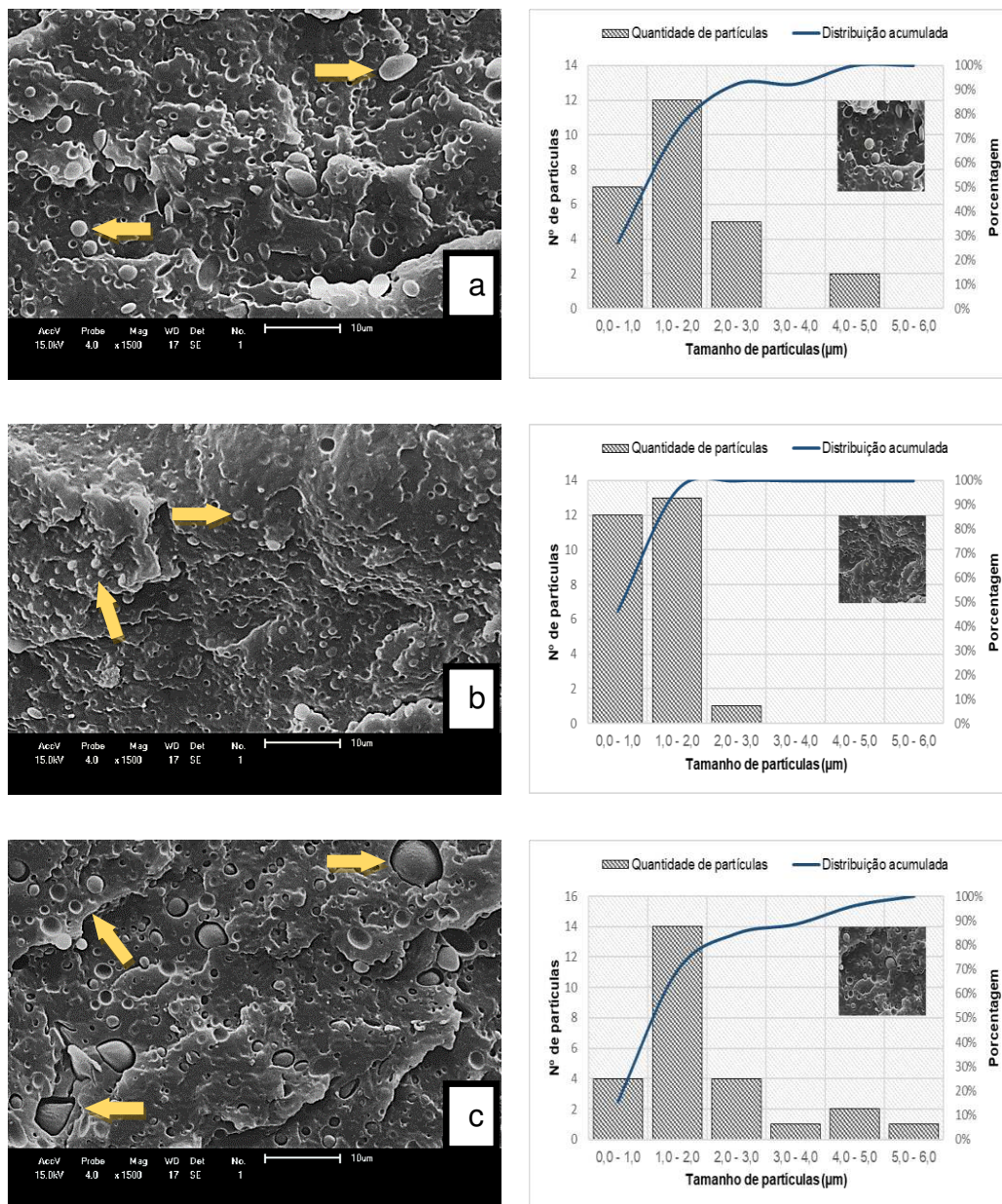


Figura 50 – MEV e distribuição do tamanho de partículas de 74,5/20/5/0,5Zn (a), 74,5/20/5/0,5Mg (b) e 74,5/20/5/0,5Co (c): ampliação 1500x

Nas Figuras 49 e 50, foram observadas partículas de PBAT com geometria circular dispersas na matriz de polipropileno.

A incorporação do Polybond 3150 como agente compatibilizante, provocou redução no tamanho médio das partículas de PBAT, o que é tido como indicativo de melhor compatibilidade do sistema (Figura 49b). As blendas contendo os estearatos, apresentaram vazios e formas alongadas (oblongas), característica da separação de fases. No entanto, o uso dos aditivos lubrificantes na blenda PP/PBAT, gerou reduções no tamanho das partículas do biopolímero, em especial para a blenda com 0,5% de estearato de

magnésio (Figura 50b). Para esta composição, foi observada redução dos espaços vazios e uma morfologia um pouco mais homogênea que as demais amostras em estudo. Talvez essa morfologia adquirida seja uma das explicações para a redução das propriedades mecânicas já discutidas anteriormente. Resultados semelhantes foram obtidos por Rosa *et al.* (2009) e Santos (2011).

4.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 51 ilustra as curvas de DSC obtidas para o PP puro, PBAT puro e para as blendas contendo 20% de PBAT.

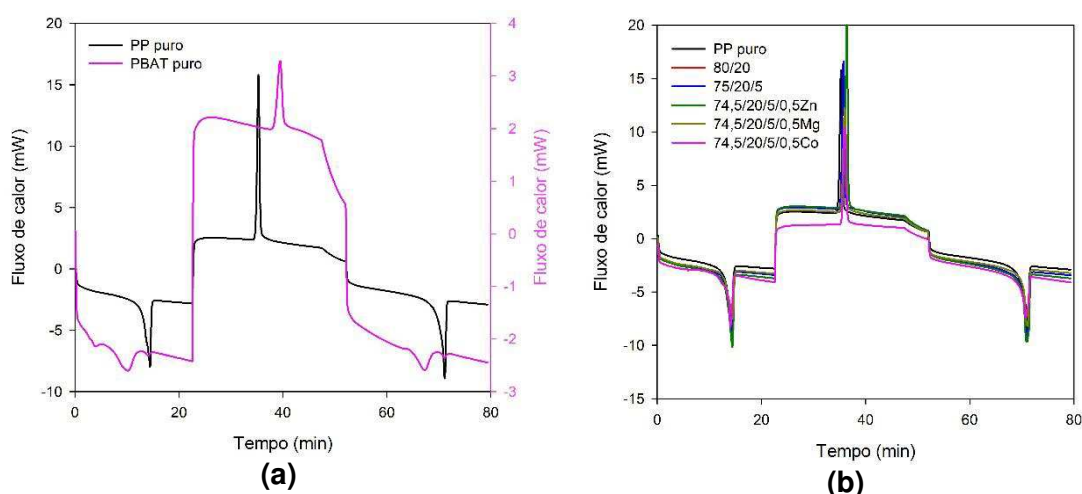


Figura 51 - Curvas DSC para o PP puro, PBAT puro (a) e para as blendas contendo 20% de PBAT (b).

Na Figura 51, foram observados três eventos de mudança de fase em cada amostra investigadas: O primeiro foi a fusão (endotérmico) durante o aquecimento, o segundo, a cristalização (exotérmico) durante o resfriamento e o terceiro, a fusão durante o reaquecimento.

Cada pico de cristalização foi avaliado separadamente para determinar visualmente as temperaturas inicial e final de cristalização. Para o estudo do processo de cristalização a partir do fundido, analisou-se o gráfico de cristalinidade relativa, obtido pela integração ponto a ponto dos picos de cristalização, conforme já descrito. As curvas DSC durante o evento de

cristalização em função da temperatura para os sistemas investigados estão mostradas nas Figuras 52 e 53.

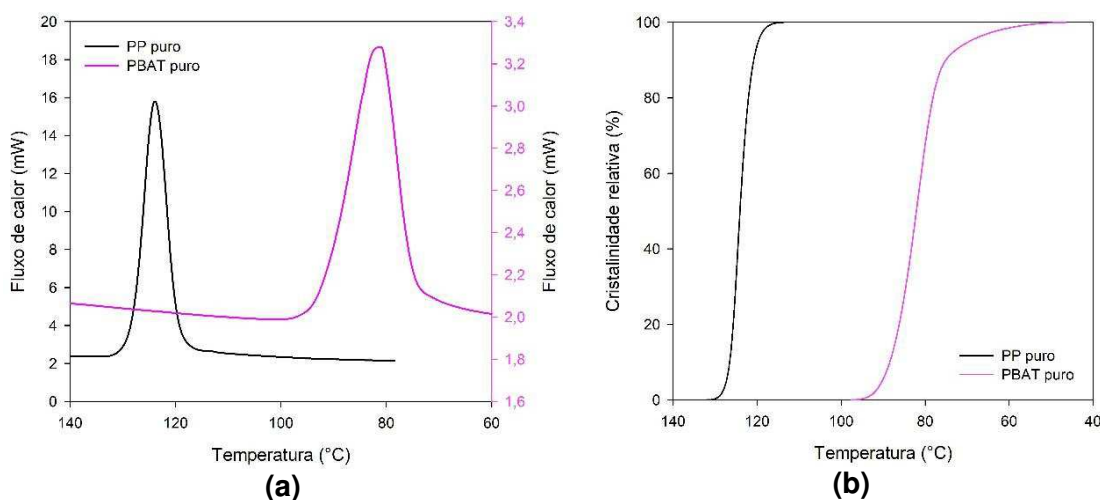


Figura 52 – Fluxo de calor (a) e cristalinidade relativa (b) em função da temperatura do PP puro e PBAT puro

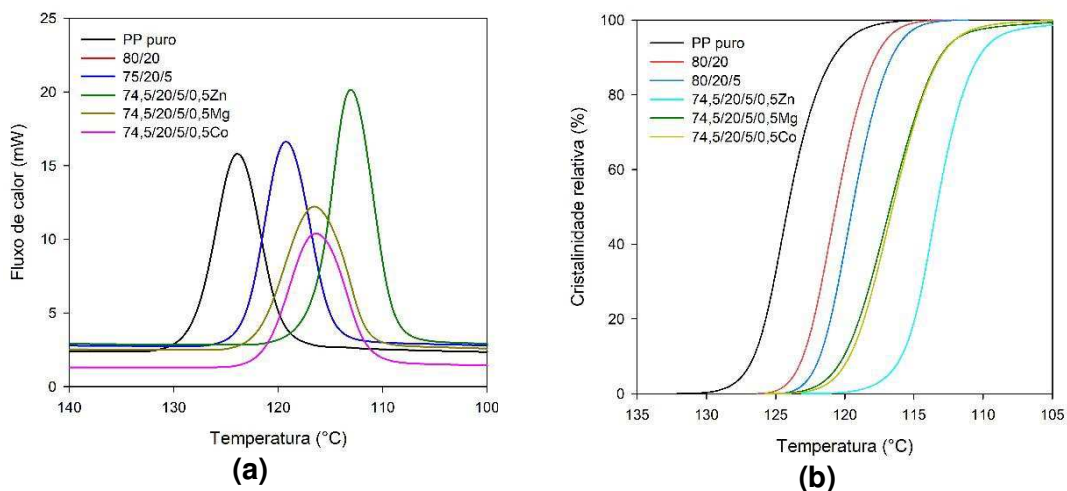


Figura 53 – Fluxo de calor (a) e cristalinidade relativa (b) em função da temperatura das blendas em estudo.

A cristalização do polipropileno puro se completou em torno de 130°C e a do PBAT puro em torno de 95°C, ambos (PP e PBAT) na forma de um pico agudo (Figura 52). Já nas blendas PP/PBAT (80/20), foi observado um único pico de cristalização que se completou entre 105 – 124°C, porém os picos foram deslocados para a direita (temperaturas mais baixas) quando comparados com a matriz polimérica utilizada (PP), ou seja, as blendas aditivadas ou não, cristalizam com maior dificuldade, requerendo temperaturas de resfriamento abaixo da necessária para o polipropileno (Figura 53a).

A Figura 53b mostra que a temperatura de cristalização diminuiu com a adição do PBAT e dos aditivos. Aparentemente, a presença do PBAT dificulta a formação de cristais no polipropileno, talvez, muito provavelmente porque o polímero biodegradável tenha favorecido à redução da taxa de nucleação na matriz de polipropileno.

A Tabela 16 apresenta alguns parâmetros típicos obtidos durante a cristalização do PP, PBAT e das blendas com 20% de PBAT, incluindo as temperaturas de cristalização (entre 0,1% e 99,9% de cristalinidade relativa), a temperatura de pico de cristalização T_{cp} , a taxa máxima de cristalização C_{max} , o calor latente de cristalização ΔH_c , o grau de cristalinidade ΔX_c , o parâmetro $t^{1/2}$, que corresponde ao tempo necessário para fundir ou cristalizar 50% do polímero e a temperatura média de fusão $T_{50\%}$, que é a temperatura em que a metade do polímero funde ou cristaliza.

Tabela 16 - Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_c	T_{cp}	C_{max}	$C_{5-95\%}$	$\tau^{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)					(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)	
PPH 103	130,8	124,1	115,2	15,5	123,8	1,813	1,179	0,76	110,3	52,8
PBAT	96,5	81,9	41,2	55,2	81,1	0,823	0,335	1,47	19,8	17,4
80/20	106,9	117,1	123,4	16,5	121,8	1,946	1,364	0,59	75,3	36,1
75/20/5	124,5	119,5	112,4	12,1	119,3	1,934	1,352	0,57	76,3	39,7
74,5/20/5/0,5Zn	121,1	113,4	99,1	22,0	113,1	1,929	1,165	0,84	100,5	52,3
74,5/20/5/0,5Mg	124,4	116,7	101,1	21,3	116,6	1,445	0,995	0,81	81,4	42,4
74,5/20/5/0,5Co	123,9	116,5	104,8	19,2	116,4	1,531	1,050	0,79	64,5	33,6

A Figura 54 ilustra os parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT.

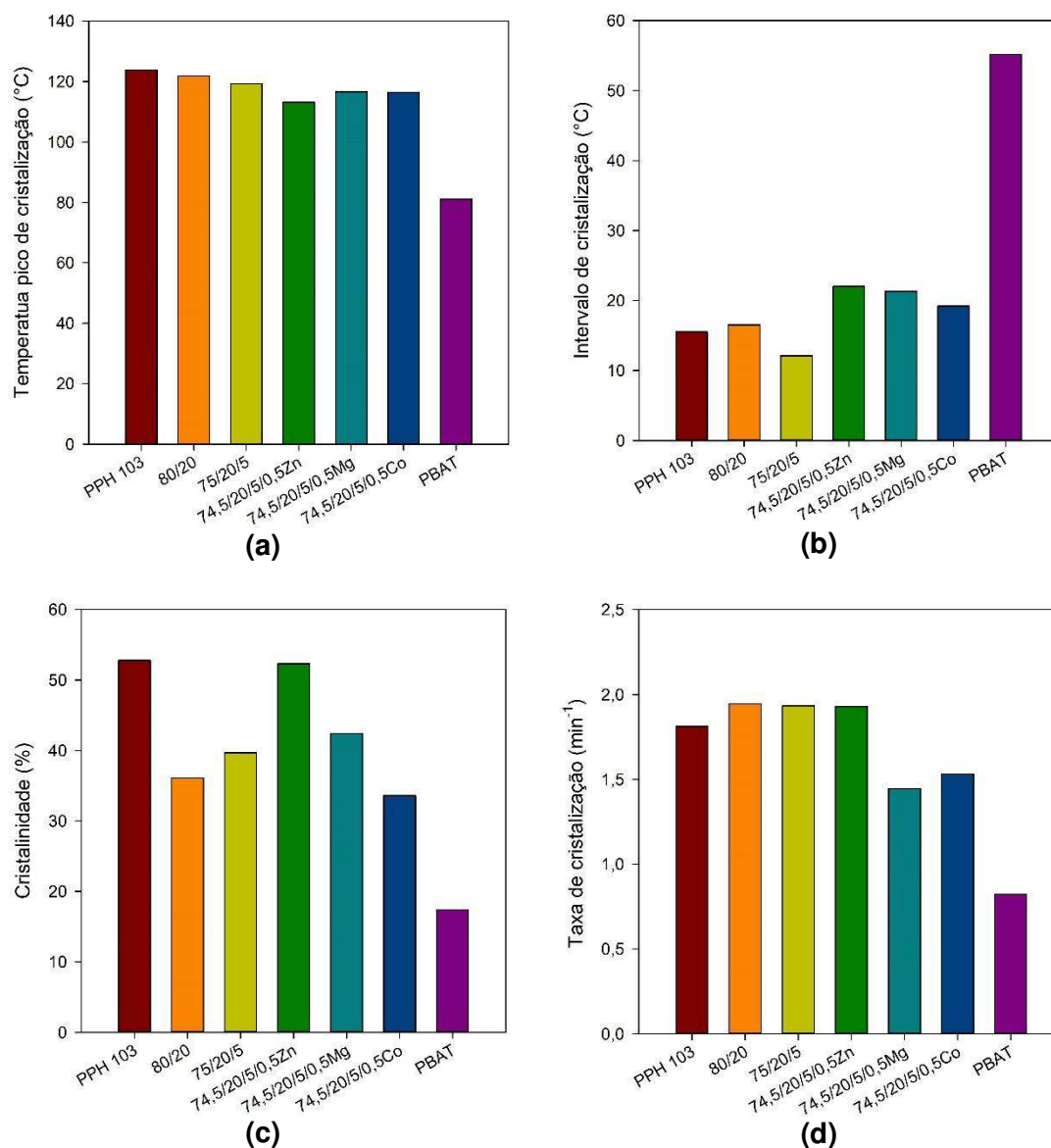


Figura 54 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT: Temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Os resultados indicam que a temperatura média de cristalização ($T_{50\%}$) e a temperatura pico de cristalização (T_{pc}) foram afetadas pela presença do PBAT e dos aditivos; reduções de até 10°C foram observadas. O grau de cristalinidade da blenda (80/20) foi aproximadamente 32% menor que a do PP, o que era esperado já que a cristalinidade do PBAT é inferior à do PP ou, alternativamente, porque o PBAT dificulta a cristalização efetiva do PP. Exceto pela composição com estearato de cobalto, a incorporação dos aditivos (agente

compatibilizante e estearatos) às blendas, tendeu a elevar a cristalinidade das amostras; porém os valores ficaram abaixo do encontrado para o polipropileno. Segundo Feng *et al.* (2002), alguns estearatos, a exemplo do cobalto, podem reduzir a fase cristalina do polipropileno (como indicado pelas curvas DSC para a composição 74,5/20/5/0,5Co).

Resultados de propriedades mecânicas e por MEV indicam que, aparentemente, a incorporação do PP-*g*-MA e do estearato de magnésio promoveu a compatibilização das blendas estudadas. Resultados semelhantes foram reportados por Rosa *et al.* (2009) para blendas PP/PBAT.

A taxa de cristalização sofreu aumentos moderados de até 11% para as composições 80/20, 75/20/5 e 74,5/20/5/0,5Zn e reduções de até 23% para as composições contendo o estearato de magnésio e cobalto.

A segunda fusão do PP, do PBAT e das blendas também foi avaliada separadamente. As curvas DSC durante o evento da segunda fusão para o PP, PBAT e as blendas com 20% de PBAT estão ilustradas na Figura 55.

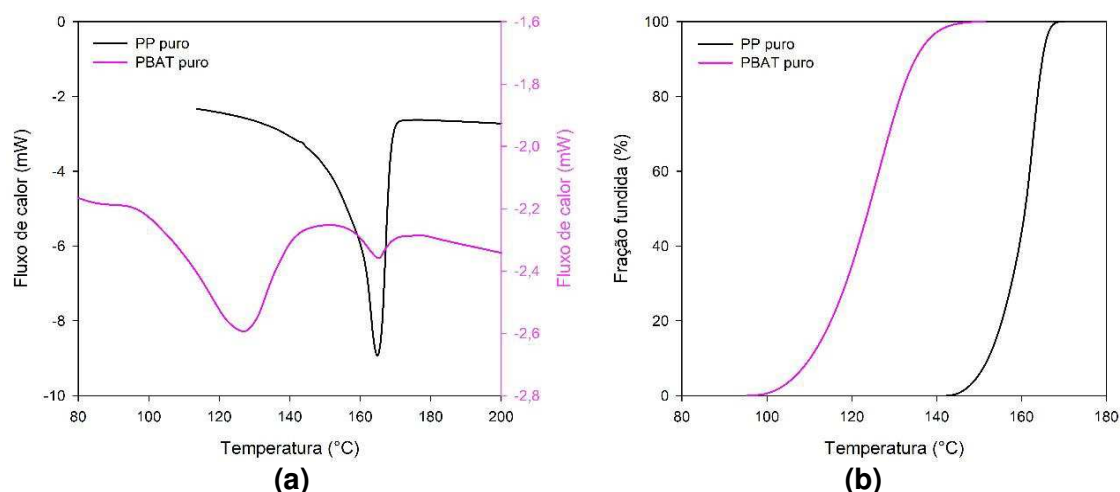


Figura 55 - Curvas DSC no reaquecimento (a) e fração fundida (b) do PP Puro e PBAT Puro.

A fusão do polipropileno puro apresentou um pico agudo e simétrico, e se completou em torno de 169°C. A fusão do PBAT puro, que se completou em torno de 148°C, apresentou um pico complexo, tendo um componente menor que funde a uma temperatura de aproximadamente 20°C maior que a do evento principal. Apesar do surgimento do segundo pico no PBAT, foi possível observar na Figura 55a, que o polímero fundiu quase em sua totalidade na temperatura do evento principal. Já a fusão completa das blendas em estudo

ocorreu entre 169 a 172°C (Figura 56). Não foi visualizada a presença de picos isolados, característicos do PBAT, devido à superposição dos efeitos de cristalização a frio e de fusão com os da matriz de polipropileno, não sendo possível, assim, uma análise dos efeitos isolados. Esta mesma situação já foi anteriormente relatada em outros estudos (Quero *et al.*, 2012).

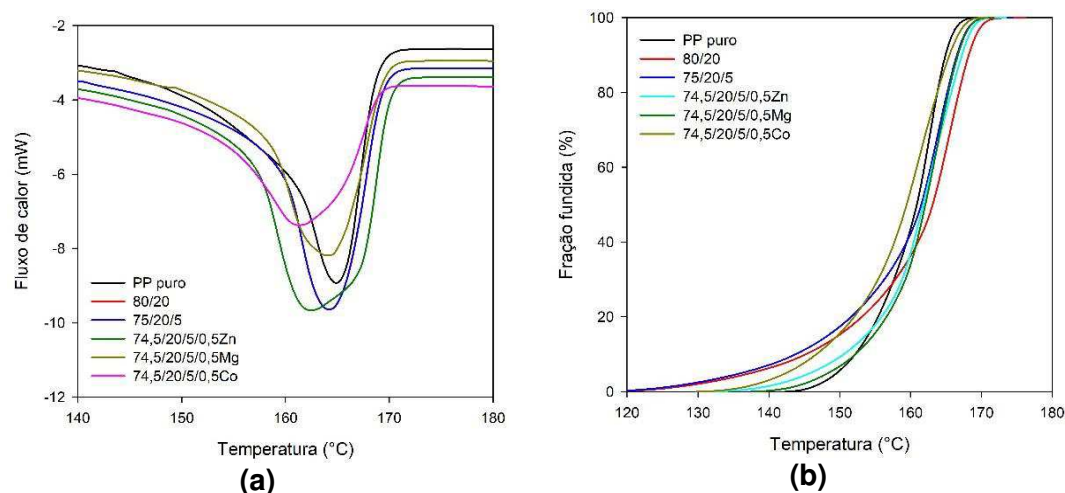


Figura 56 – Curvas DSC no reaquecimento (a) e fração fundidas (b) das blendas com 20% de PBAT

A Tabela 17 apresenta resumidamente os resultados para os picos da segunda fusão do PP, PBAT e das blendas investigadas, ou seja, os mesmos parâmetros descritos anteriormente para o evento de cristalização.

Tabela 17 - Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PP puro e para as blendas com 20% de PBAT.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_m	T_{pm}	C_{max}	$C_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_m	ΔX_m
	(°C)									
PPH 103	141,5	160,9	168,6	25,2	163,1	1,103	0,552	1,77	88,26	42,2
PBAT	97,5	124,1	148,1	50,6	126,8	0,422	0,287	2,65	10,8	9,5
80/20	136,3	160,6	171,9	35,6	157,4	0,857	0,287	4,23	62,9	30,1
75/20/5	118,2	161,5	170,1	52,8	164,2	0,869	0,286	4,35	81,9	42,7
74,5/20/5/0,5Zn	133,8	161,8	171,1	37,8	162,5	0,782	0,401	2,82	89,5	46,6
74,5/20/5/0,5Mg	139,2	162,9	170,4	31,2	164,1	0,946	0,467	2,30	66,5	34,6
74,5/20/5/0,5Co	131,8	159,4	169,5	37,6	161,4	0,724	0,372	2,77	56,9	29,6

A Figura 57 ilustra os parâmetros de fusão para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT.

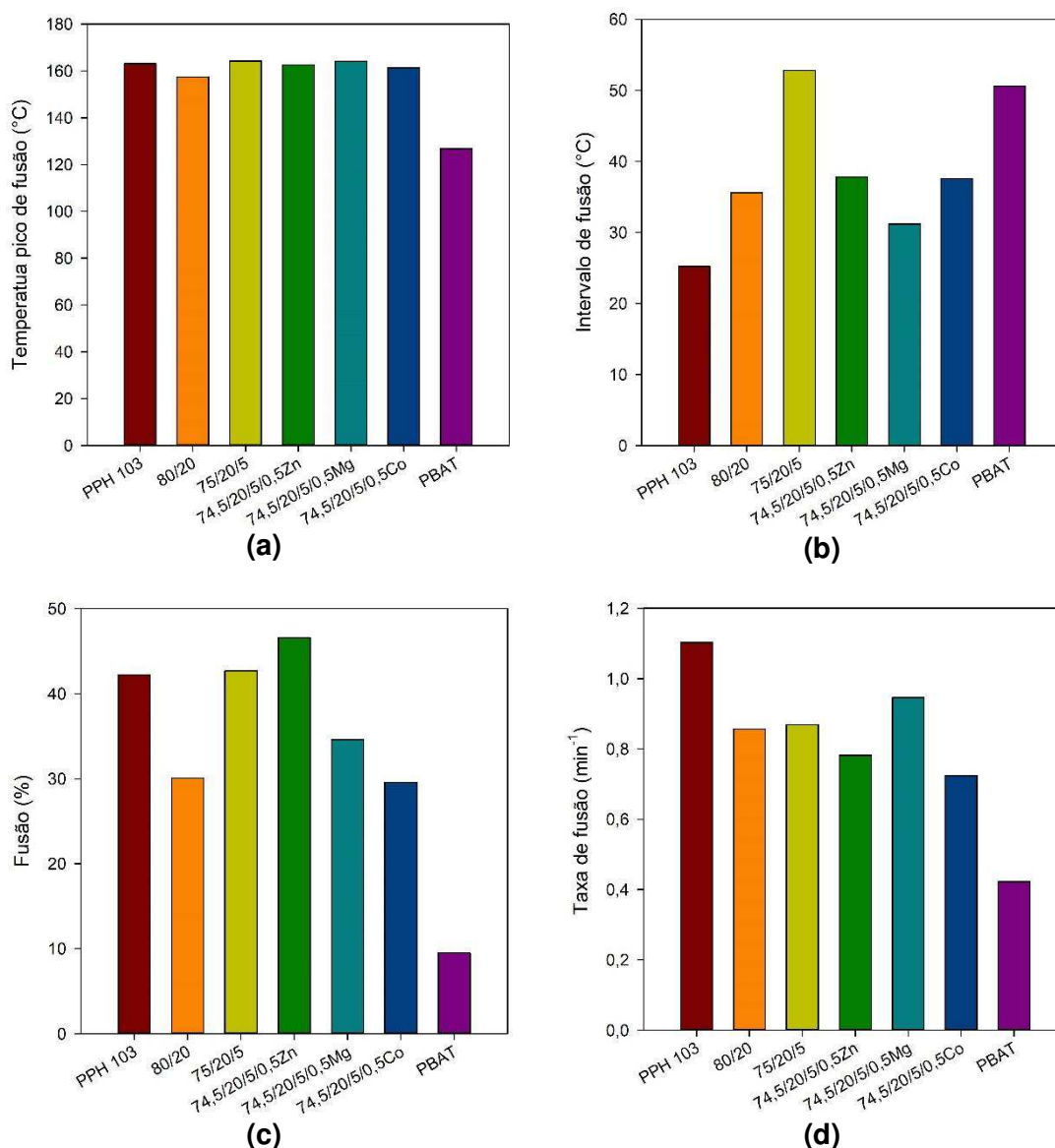


Figura 57 – Parâmetros da segunda fusão para o PP puro, PBAT puro e para as blendas com 20% de PBAT: Temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), fusão (c) e taxa de fusão (d).

Os dados reportados na Tabela 17 e Figura 57 evidenciam que a temperatura média de fusão ($T_{50\%}$) das blendas estudadas não sofreu variações significativas quando comparadas ao polipropileno, no entanto, o PBAT puro tem uma $T_{50\%}$ 37°C menor que a registrada para a matriz de polipropileno pura. As temperaturas de pico de fusão (T_{pm}), das blendas estudadas, praticamente não sofreram mudanças quando comparadas à do PP, exceto para a composição 80/20, que apresentou redução de

aproximadamente 6°C quando comparada ao polipropileno. As blendas estudadas tiveram um intervalo de fusão até 30°C maior e a taxa de fusão sofreu reduções de até 36% quando comparadas com os valores obtidos para o polipropileno puro.

4.11 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica das amostras. Todas as curvas obtidas para as composições estudadas encontram-se no Apêndice A. A Figura 58 ilustra as curvas termogravimétricas e de primeira derivada da perda de massa (TG/DTG) para o PP (a) e PBAT (b).

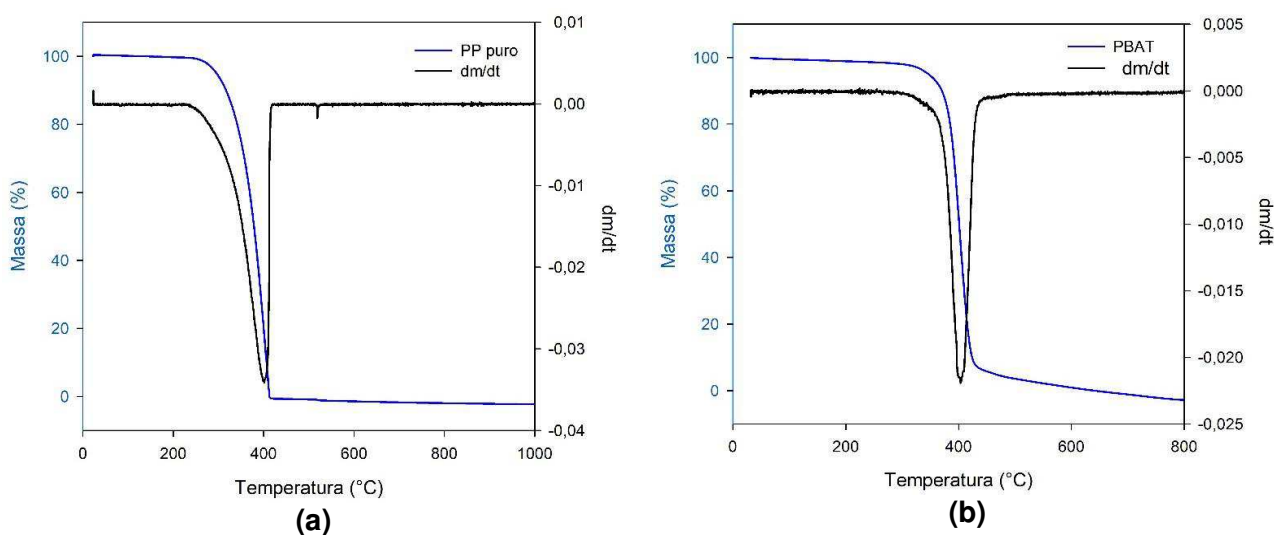


Figura 58 - Curvas TG/DTG para o PP puro (a) e PBAT puro (b).

Visando avaliar a estabilidade térmica relativa das misturas, as temperaturas para 10% de perda de massa ($T_{10\%}$) e a temperatura de degradação máxima ($T_{d\text{máx}}$) desses sistemas foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Estabilidade térmica dos polímeros puros e das blendas com 20% de PBAT.

Amostra	T_{início} (°C)	T_{10%}(°C)	Td_{máx} (°C)
PPH 103	219,4	316,5	413,4
PBAT	297,9	370,4	427,5
99,5/0,5Zn	213,4	346,5	446,2
99,5/0,5Mg	213,6	315,3	449,8
99,5/0,5Co	171,8	286,5	449,3
80/20	242,1	349,2	459,5
75/20/5	242,4	318,1	453,8
74,5/20/5/0,5Zn	215,6	345,1	446,3
74,5/20/5/0,5Mg	221,4	319,4	443,4
74,5/20/5/0,5Co	172,7	318,8	465,3

Os dados apresentados na Figura 59 e Tabela 18 permitem verificar que os polímeros puros apresentaram uma única etapa de degradação térmica. O PP puro inicia a perda de massa em 219,4°C com a temperatura máxima degradação (**Td_{máx}**) em torno de 414°C, enquanto o PBAT puro inicia a perda de massa em 297,9°C e tem sua temperatura de máxima degradação (**Td_{máx}**) em torno de 428°C. Valores semelhantes foram reportados por Azevedo *et al.* (2016) e Thainá *et al* (2017) para sistemas contendo PP e/ou PBAT.

A Figura 59 ilustra as curvas termogravimétricas (TG) para o PP com estearatos (a) e para as blendas com 20% de PBAT (b).

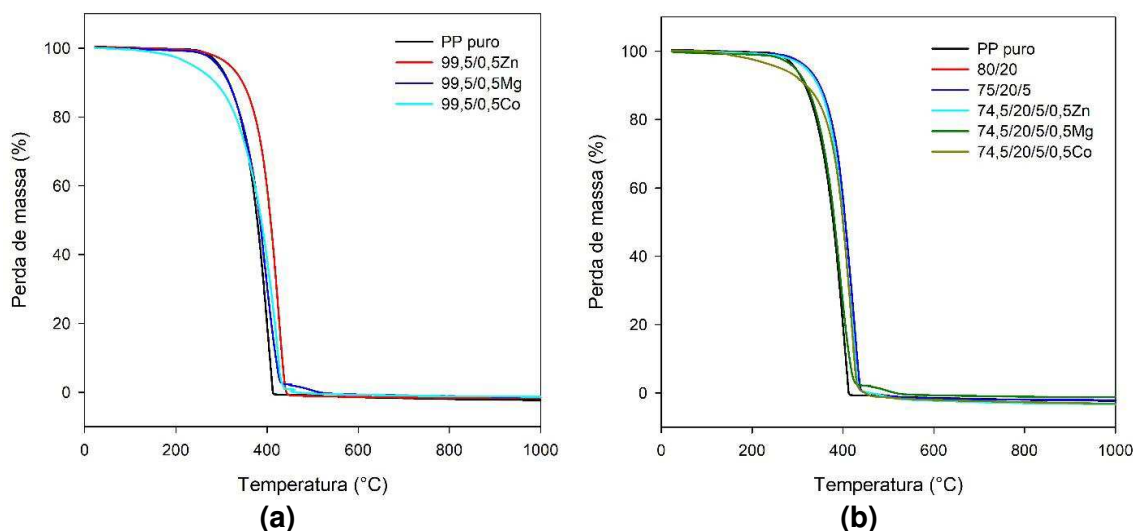


Figura 59 - Curvas TG para o PP com estearatos (a) e para as blendas com 20% de PBAT (b).

A incorporação dos estearatos à matriz de polipropileno (Tabela 18 e Figura 59), reduziu a temperatura de início de perda de massa em até aproximadamente 48°C, ou seja, a presença dos aditivos lubrificantes (e pró-oxidantes) tendeu a reduzir a estabilidade térmica do polipropileno. Foi possível observar também que a presença desses estearatos, elevou a $Td_{máx}$ do PP em até aproximadamente 36°C.

Para a blenda com 20% em peso de PBAT (80/20), com exceção da composição com estearato de magnésio (que apresentou um segundo pico (pequeno) entre 430 e 460°C, provavelmente devido à eliminação de dióxido de carbono), foi observada uma única etapa de degradação térmica iniciada em 242,1°C e com o pico de máxima degradação em 459,5°C. Acredita-se que esse aumento na $Td_{máx}$ das blendas em relação ao polipropileno puro, possa ser justificado por reações de transesterificação entre os poliésteres (Copinet *et al.*,2004). Os demais sistemas em estudo, também apresentaram uma única etapa de degradação térmica que variou entre 172,7 (74,5/20/5/0,5Co) a 242,4°C (75/20/5).

A presença do agente compatibilizante praticamente não afetou a estabilidade térmica da blenda. No entanto, a incorporação dos estearatos aos sistemas com PBAT, induziu o início de decomposição das blendas em temperaturas inferiores às encontradas para a blenda binária (80/20), resultando em uma estabilidade térmica desfavorável e indicando que esses

aditivos atuam como pró-oxidantes, tal como observado nos ensaios de reometria de torque.

Foi observado que, em 10% de perda de massa ($T_{10\%}$) (Tabela 18), as blendas com os estearatos, apresentaram valores inferiores aos da blenda binária (80/20) ou da blenda compatibilizada, chegando a reduções de aproximadamente 9% para a composição com 0,5% de cobalto. Estes resultados estão relacionados ao efeito pró-oxidante dos aditivos lubrificantes na mistura (Madhu *et al.*, 2016). De acordo com Shabbir *et al.* (2013) e Mohamed, Gordon e Biresaw (2007), existe uma relação direta entre estabilidade térmica e a miscibilidade dos componentes em misturas poliméricas. No estudo aqui desenvolvido, o efeito sinérgico da imiscibilidade das blendas e a ação pró-oxidante dos estearatos, tenderam a reduzir a estabilidade térmica dos sistemas estudados, corroborando os resultados obtidos nas propriedades mecânicas e por DSC.

4.12 Degradação e biodegradação

4.12.1 Degradação térmica

Envelhecimento em estuda

4.12.1.1 Análise Macroscópica

Alterações na aparência das amostras relacionadas a diferentes tempos de degradação são mostradas nas Figura 60 e 61.

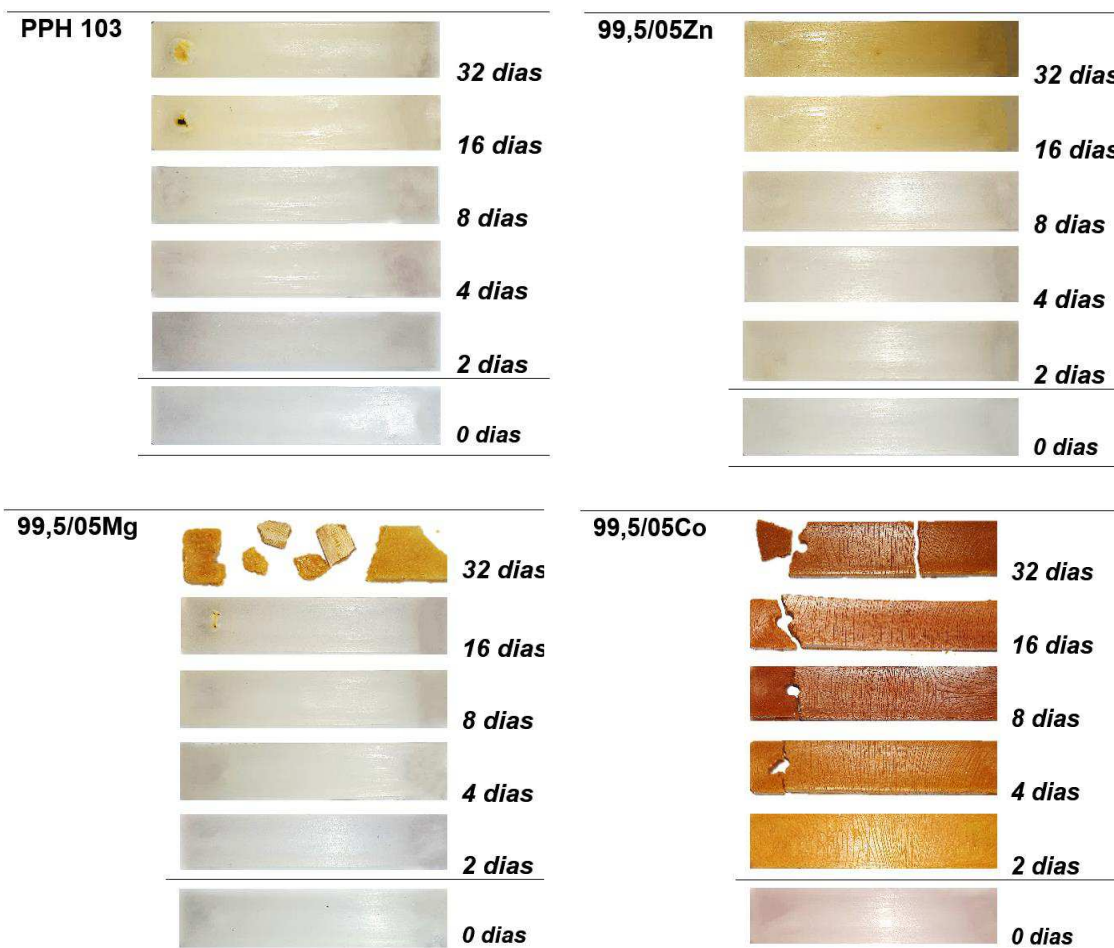


Figura 60 – Análise macroscópica da matriz de polipropileno pura e do PP/estearatos submetidos a ensaio de envelhecimento em estufa.

As imagens evidenciam que as amostras foram se degradando ao longo do tempo quando submetidas ao envelhecimento em estufa com circulação forçada de ar. Para o polipropileno (Figura 60), foi observado o aparecimento de manchas amareladas na superfície dos corpos de prova, sem a presença de fissuras. A incorporação dos estearatos à matriz polimérica acelera o processo de degradação pois, com poucos dias de exposição, as amostras apresentavam na sua superfície manchas amareladas que, com o passar do tempo, evoluíram para tons marrom-escuro. Essas amostras também apresentaram fissuras distribuídas uniformemente por toda a superfície.

É importante ressaltar que as fissuras ocorreram perpendicularmente à direção de injeção. Este comportamento pode ser atribuído à orientação molecular nas composições durante o processamento, onde as linhas de fluxo

geradas durante o preenchimento do molde favorecem na formação de fissuras (Rabello e White, 1996).

As amostras contendo estearato de magnésio e de cobalto foram as que mais sofreram com o ensaio térmico, tornando-se frágeis e quebradiças e chegando a se fragmentar em apenas 2 dias de exposição (99,5/05Co), confirmando a ação pró-oxidante destes aditivos.

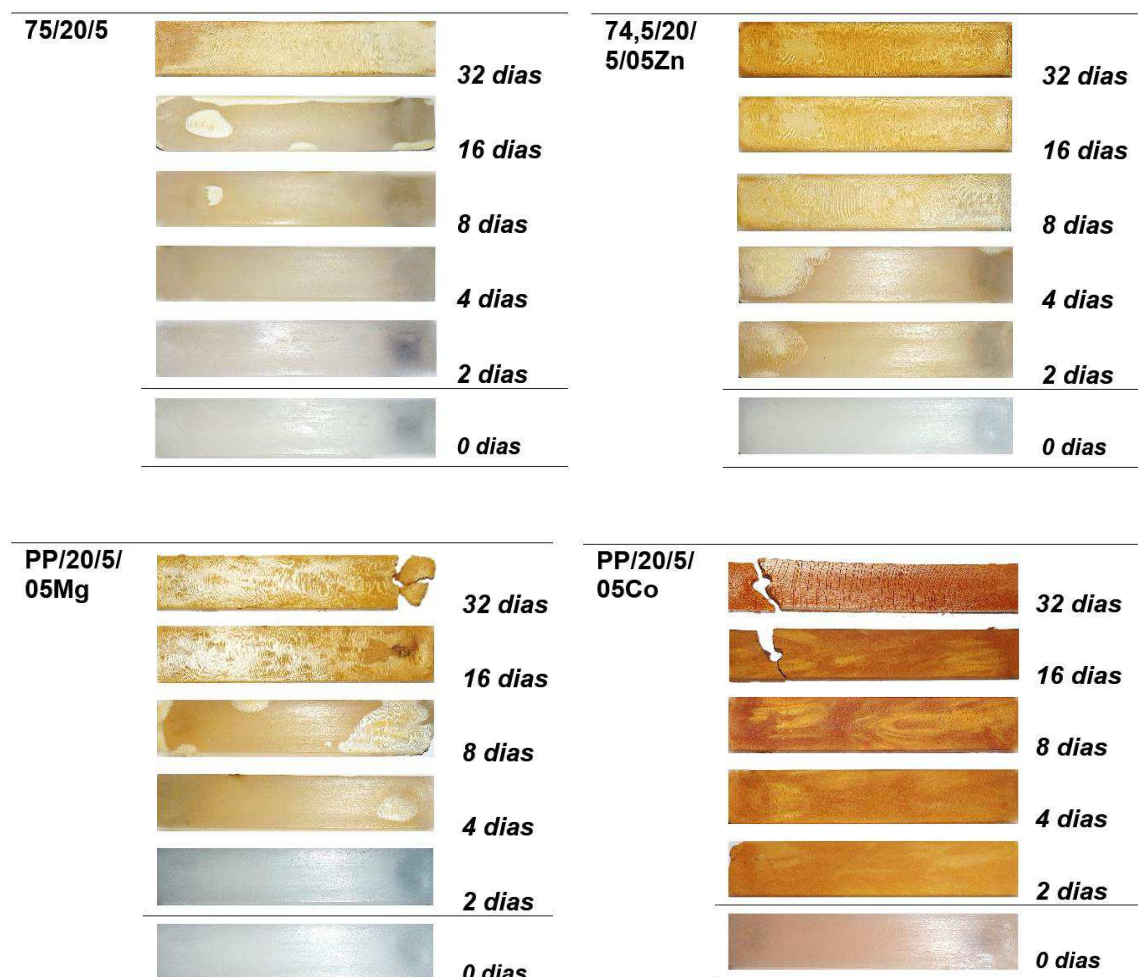


Figura 61 – Análise macroscópica das blendas com 20% de PBAT submetidas a ensaio de envelhecimento em estufa.

A adição do PBAT (Figura 61) à matriz de polipropileno também favoreceu à degradação térmica das composições pois, com 4 dias de exposição os corpos de prova apresentavam na sua superfície um tom amarelado e com o passar do tempo, apresentou também manchas brancas. Aos 32 dias de exposição, os corpos de prova das blendas com estearatos estavam fragilizados e alguns fragmentados (74,5/20/5/05Mg e 74,5/20/5/05Co). Essas imagens corroboram os resultados de TGA, perda de

massa e resistência ao impacto que serão apresentados na Figura 63 e na Tabela 19.

4.12.1.2 Perda de massa

Os resultados de perda de massa em função do tempo de degradação em estufa de circulação forçada de ar são apresentados na Figura 62 e Tabela 19.

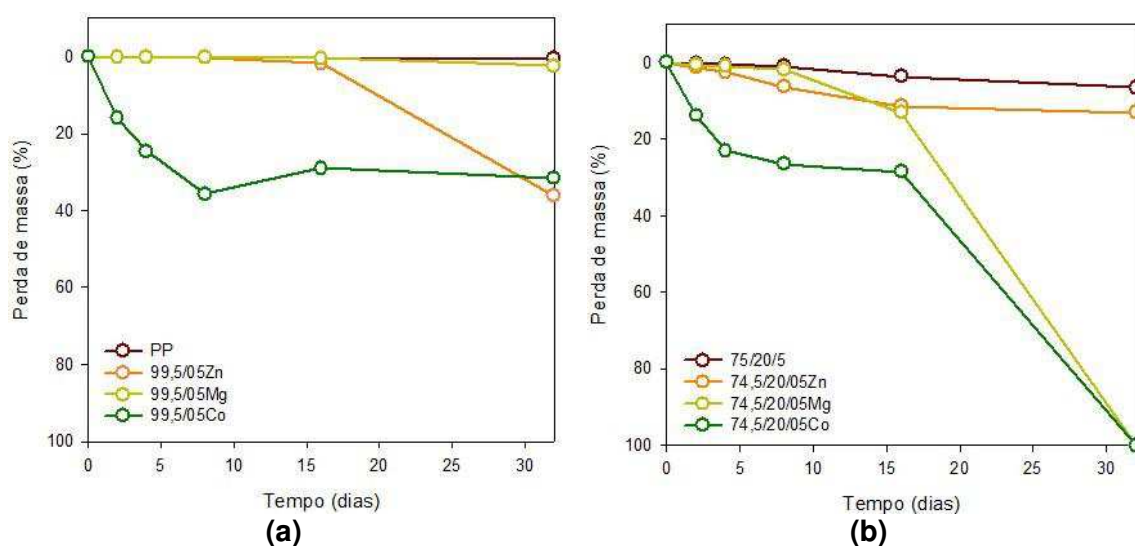


Figura 62 - Efeito do uso de aditivos nas propriedades mecânicas do polipropileno e das blendas com 20% de PBAT, após ensaio de degradação térmica.

Tabela 19 – Perda de massa da matriz pura, com os estearatos e das blendas desenvolvidas após ensaio de degradação térmica.

Amostra	Perda de massa (%)				
	2 dias	4 dias	8 dias	16 dias	32 dias
PPH 103	0,17 ± 0,04	0,21 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,33 ± 0,08	0,53 ± 0,09
99,5/0,5Zn	0,30 ± 0,02	0,36 ± 0,05	0,36 ± 0,02	1,85 ± 0,17	36,23 ± 0,65
99,5/0,5Mg	0,19 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,38 ± 0,02	2,45 ± 0,03
99,5/0,5Co	16,05 ± 0,67	24,60 ± 0,98	29,02 ± 0,16	31,60 ± 0,22	35,70 ± 0,84
75/20/5	0,32 ± 0,03	0,44 ± 0,04	0,98 ± 0,17	3,68 ± 0,29	-----
74,5/20/5/0,5Zn	1,35 ± 0,23	2,50 ± 0,23	6,32 ± 0,69	11,42 ± 0,74	13,08 ± 0,61
74,5/20/5/0,5Mg	0,64 ± 0,05	1,03 ± 0,05	1,86 ± 0,20	13,02 ± 0,67	-----
74,5/20/5/0,5Co	13,86 ± 0,61	23,08 ± 0,15	26,51 ± 0,96	28,48 ± 0,15	-----

*----- Não foi possível realizar as pesagens devido a fragmentação das amostras após 16 dias.

Os resultados demonstram que o polipropileno puro apresentou uma perda de massa de apenas 0,5%, ou seja, a matriz polimérica utilizada foi pouco afetada durante o ensaio de degradação térmica no que diz respeito à sua perda de massa, conforme visto na análise macroscópica. Quando os estearatos foram adicionados ao PP, com exceção do estearato de magnésio, houve perdas de massa de até 35%. Isto sugere o aumento da degradação do polímero devido ao efeito pró-oxidante dos aditivos.

A adição de 20% de PBAT à matriz de polipropileno tendeu a elevar discretamente a perda de massa do sistema nos 16 primeiros dias. Após esse período de exposição, houve um aumento considerável da degradação, fazendo com que a blenda se fragmentasse completamente no interior da estufa, impossibilitando a sua pesagem.

A adição dos estearatos às blendas gerou uma perda de massa de até aproximadamente 28% nos 16 primeiros dias (74,5/20/5/0,5Co), e assim como ocorrido com as blendas sem esses aditivos, após os 16 dias, as composições estavam completamente fragmentadas. De modo geral, a adição dos estearatos acelerou a degradação tanto da matriz polimérica pura, quanto da blenda em estudo, onde foi observado que o estearato de cobalto foi o mais eficiente para este fim.

4.12.1.3 Resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto em função do tempo de degradação em estufa de circulação forçada de ar são apresentados na Figura 63 e Tabela 20.

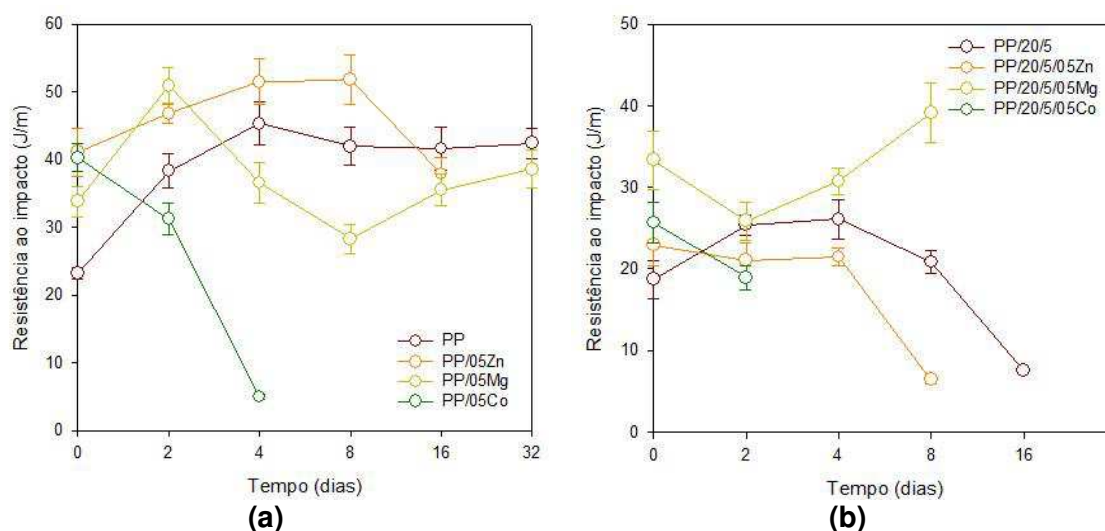


Figura 63 - Efeito do uso dos aditivos na resistência ao impacto do polipropileno (a) e das blendas com 20% de PBAT (b) após ensaio de degradação térmica.

Tabela 20 - Resistência ao impacto da matriz pura e de todas as composições investigadas em função do tempo de degradação térmica.

Amostra	Resistência ao impacto (J/m)					
	0 dias	2 dias	4 dias	8 dias	16 dias	32 dias
PPH 103	23,18 ± 0,82	38,32 ± 2,53	45,31 ± 3,15	41,93 ± 2,82	41,62 ± 3,25	42,41 ± 2,23
99,5/0,5Zn	41,11 ± 3,51	46,76 ± 1,32	51,44 ± 3,36	51,77 ± 3,69	37,89 ± 2,35	-----
99,5/0,5Mg	33,83 ± 2,23	50,88 ± 2,61	36,56 ± 2,94	28,29 ± 2,15	35,52 ± 2,37	38,57 ± 2,82
99,5/0,5Co	40,25 ± 2,04	31,23 ± 2,31	4,98 ± 0,42	-----	-----	-----
75/20/5	18,69 ± 2,33	25,36 ± 1,28	26,09 ± 2,45	20,85 ± 1,43	7,51 ± 0,38	-----
74,5/20/5/0,5Zn	22,95 ± 2,51	21,05 ± 2,13	21,50 ± 1,06	6,41 ± 0,48	-----	-----
74,5/20/5/0,5Mg	33,35 ± 3,55	25,90 ± 2,32	30,75 ± 1,65	39,12 ± 3,68	-----	-----
74,5/20/5/0,5Co	25,69 ± 2,44	18,92 ± 1,51	-----	-----	-----	-----

*----- Não foi possível realizar o ensaio devido a fragmentação das amostras.

Para o PP puro foi observado um aumento significativo (até 80%) na resistência ao impacto com o tempo de exposição, porém os corpos de prova apresentaram um comportamento frágil (com ocorrência de falha catastrófica). Tal comportamento é atribuído à cisão de moléculas atadoras nas regiões intra e interesferulíticas devido à ampla presença de impurezas cromóforas nestas regiões, expulsas pelos cristais em crescimento durante a cristalização do PP (Pabiot e Verdu, 1981; Calvert e Ryan, 1984).

É sabido que, nas proximidades dos grupos cromóforos, a taxa de degradação é consideravelmente maior do que nas demais regiões, uma vez que a termooxidação não é iniciada diretamente pelas moléculas de PP (Carlsson e Wiles, 1976). Quando o número de moléculas atadoras diminui, cada uma delas deve suportar uma força proporcionalmente maior. Assim, quando estas moléculas se rompem, as trincas são desenvolvidas rapidamente e o material sofre fratura rapidamente (Carlsson e Wiles, 1976; Ogier, Rabello e White, 1995; Fechine, Santos e Rabello, 2006).

A adição de 0,5% em peso do estearato de zinco tendeu a elevar a resistência ao impacto nos oito primeiros dias de exposição e em seguida decresceu, chegando a se fragmentar totalmente, impossibilitando o ensaio aos 32 dias. O PP com estearato de magnésio, com 32 dias de exposição, considerando os erros experimentais, praticamente não sofreu mudanças na sua resistência ao impacto. As amostras de PP com estearato de cobalto (99,5/0,5Co) sofreram reduções nesta propriedade em até 89%, ficando inutilizáveis para a continuação do ensaio com 4 dias de exposição.

A resistência ao impacto da blenda PP/PBAT (80/20) tendeu a aumentar nos primeiros 4 dias de exposição e depois diminuiu. Não foi possível determinar essa propriedade nas amostras envelhecidas termicamente por 32 dias porque essas se fragmentaram ao toque.

A resistência ao impacto das blendas com estearatos, com exceção da composição 74,5/20/5/0,5Mg, diminuiu, reiterando o efeito pró-oxidante desses aditivos, principalmente daqueles contendo cobalto, haja vista que esses se fragmentaram completamente decorridos 4 dias de exposição térmica. Este comportamento pode ser atribuído à facilidade de migração dos aditivos lubrificantes para as regiões interesferulíticas, favorecendo a cisão de moléculas atadoras nestas regiões. Estes estearatos podem estar ativando os produtos da reação de degradação, facilitando a sua propagação nessas regiões mecanicamente mais críticas (Rabello e White, 1997c).

4.12.2 Biodegradação

Solo simulado

4.12.2.1 Análise Macroscópica

Alterações na aparência das amostras relacionadas a diferentes tempos de biodegradação são mostradas nas Figura 64 e 65.

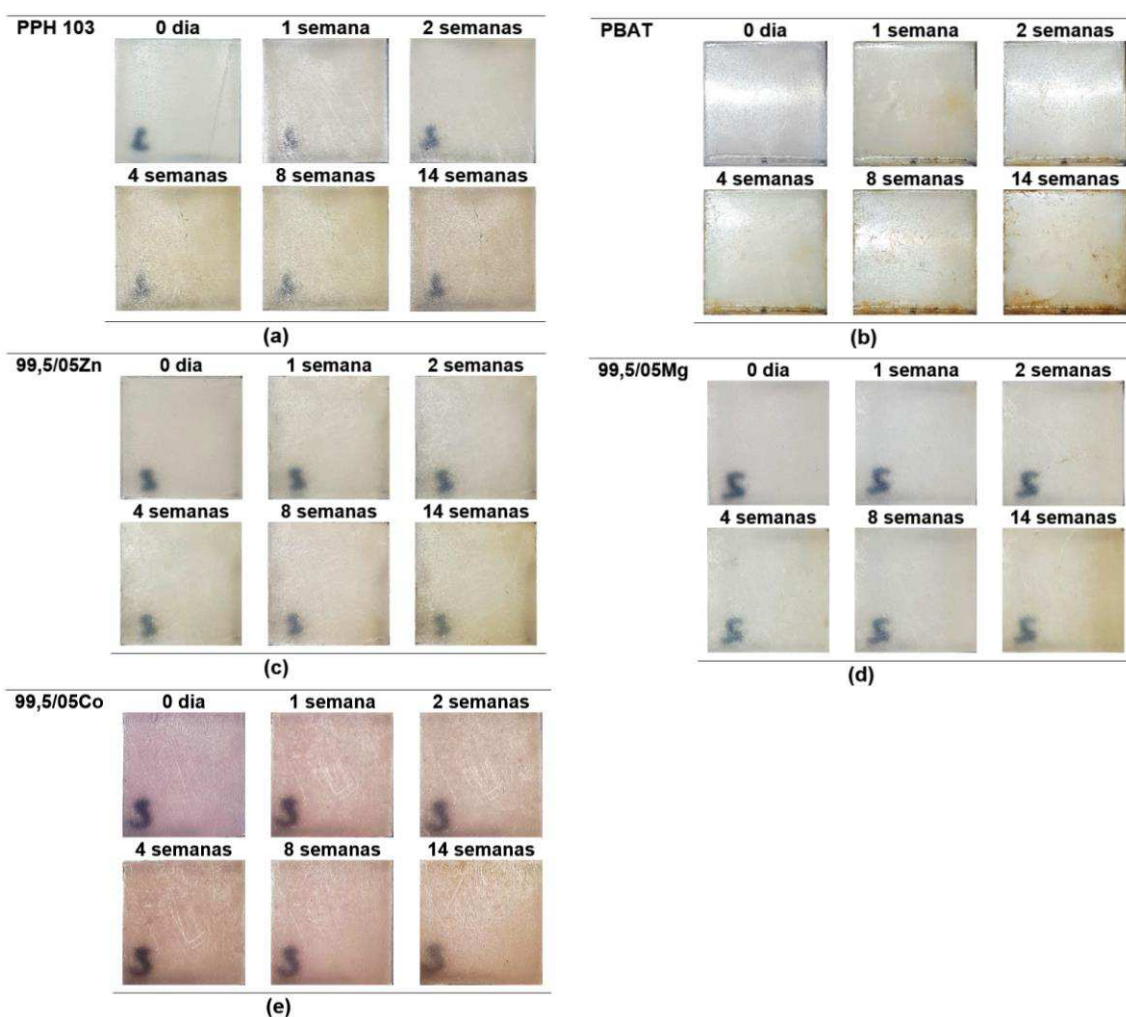


Figura 64 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de biodegradação: PPH 103 (a), PBAT (b), 99,5PP/0,5Zn (c), 99,5PP/0,5Mg (d) e 99,5PP/0,5Co (e).

A Figura 64 apresenta a análise macroscópica das amostras, a biodegradação teve início a partir da adesão e crescimento de microrganismos na superfície do material, e que se intensificaram com o passar do tempo. Foram verificadas alterações na coloração para todas as amostras, inclusive a

do polipropileno puro e do PBAT ao longo do período em contato com o solo. A degradação não foi uniforme na superfície dos corpos de prova que apresentaram escurecimento parcial, aumento da rugosidade e presença de ranhuras com o passar do tempo de enterramento.

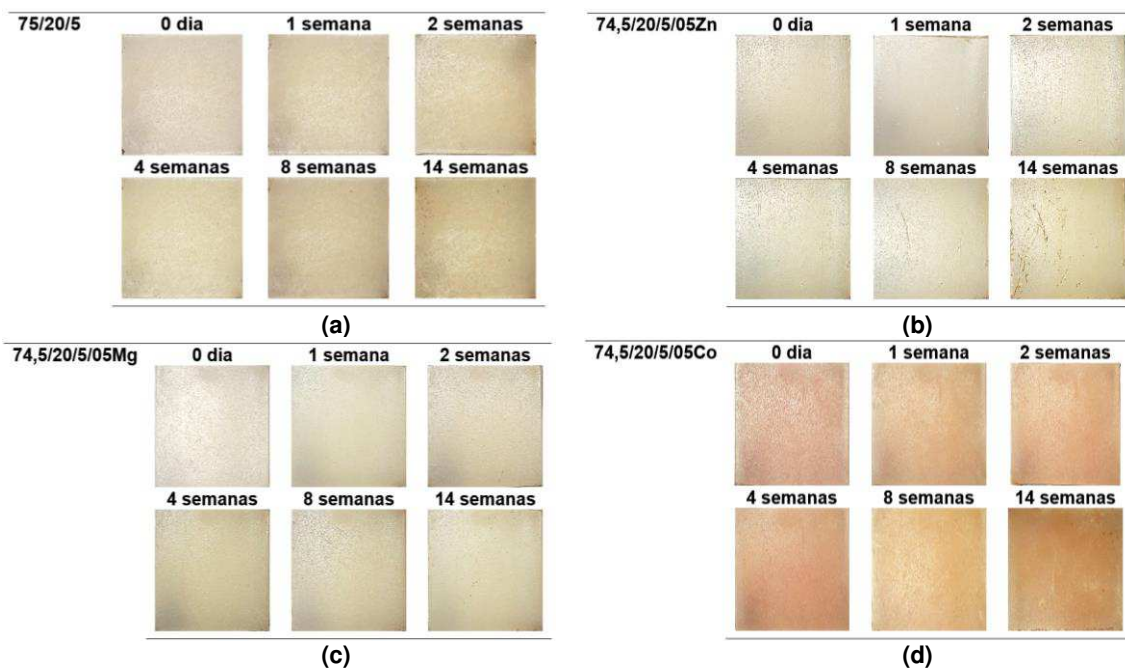


Figura 65 – Análise macroscópica das blendas submetidas a ensaio de biodegradação: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/0,5Zn (b), 74,5/20/5/0,5Mg (c), 74,5/20/5/0,5Co (d).

A adição do PBAT (Figura 65) à matriz de polipropileno não pareceu alterar a biodegradação das composições. Tal como observado para o PP com e sem a incorporação de estearatos, houve escurecimento parcial, ranhuras e aumento da rugosidade na superfície dos corpos de prova com o tempo de enterramento. Qualitativamente não foram verificadas diferenças significativas causadas pela incorporação dos estearatos na superfície das blendas. Essa observação é corroborada pelos resultados de perda de massa discutidos a seguir.

4.12.2.2 Perda de massa

Os resultados de perda de massa em função do tempo de biodegradação estão apresentados na Figura 66 e Tabela 21.

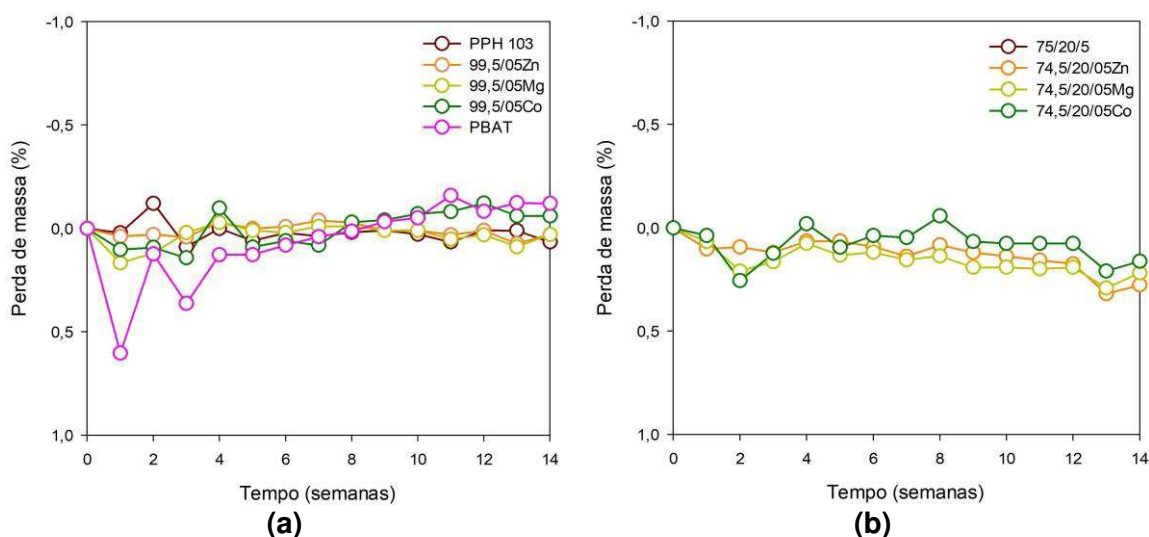


Figura 66 - Efeito do uso dos aditivos após ensaio de biodegradação: PP/estearatos (a) e blendas/estearatos (b).

Tabela 21 – Perda de massa do PP, PBAT, PP com os estearatos e das blendas desenvolvidas após ensaio de biodegradação.

Amostra	Perda de massa (%)				
	1 semana	2 semanas	4 semanas	8 semanas	14 semanas
PPH 103	0,00 ± 0,000	0,02 ± 0,000	0,09 ± 0,000	0,04 ± 0,000	0,01 ± 0,000
PBAT	0,00 ± 0,000	0,60 ± 0,000	0,36 ± 0,000	0,16 ± 0,000	0,12 ± 0,004
99,5/0,5Zn	0,00 ± 0,000	0,04 ± 0,000	0,04 ± 0,000	0,04 ± 0,000	0,07 ± 0,001
99,5/0,5Mg	0,00 ± 0,000	0,17 ± 0,001	0,02 ± 0,000	0,01 ± 0,000	0,09 ± 0,001
99,5/0,5Co	0,00 ± 0,000	0,10 ± 0,001	0,14 ± 0,000	0,08 ± 0,000	0,06 ± 0,002
75/20/5	0,00 ± 0,000	0,10 ± 0,000	0,12 ± 0,000	0,14 ± 0,000	0,32 ± 0,001
74,5/20/5/0,5Zn	0,00 ± 0,000	0,05 ± 0,000	0,18 ± 0,000	0,24 ± 0,001	0,29 ± 0,001
74,5/20/5/0,5Mg	0,00 ± 0,000	0,07 ± 0,000	0,16 ± 0,000	0,15 ± 0,001	0,29 ± 0,002
74,5/20/5/0,5Co	0,00 ± 0,000	0,04 ± 0,000	0,12 ± 0,002	0,05 ± 0,002	0,21 ± 0,002

* Valores em vermelho correspondem a ganho de massa.

Os resultados indicam que o polipropileno puro praticamente não apresentou perda de massa durante 14 semanas de enterramento, ou seja, a

matriz polimérica utilizada é pouco sensível ao ensaio de biodegradação, visto que, ocorreu apenas um amarelamento superficial na amostra. Mesmo quando adicionados os estearatos à matriz polimérica pura (PP), a perda de massa foi pouco significativa, indicando que os lubrificantes não afetaram a taxa de biodegradação do PP. Estes resultados corroboram os de análise macroscópica

A adição de 20% de PBAT à matriz de polipropileno tendeu a elevar gradualmente a perda de massa do sistema, porém essa perda foi de apenas 0,3%. Resultados semelhantes foram reportados para blendas contendo esse polímero biodegradável (Casarin *et al.* 2013).

A incorporação dos estearatos à blenda gerou uma perda de massa de até aproximadamente 0,3%. De modo geral, os aditivos não promoveram o aumento da biodegradação tanto no polipropileno, quanto na blenda em estudo.

Esses resultados não eram os esperados e sugerem que o PBAT e as blendas (PP/PBAT) necessitam de uma etapa adicional de degradação para ativar sua biodegradação. Para tentar comprovar tal afirmação, foram realizados mais dois outros ensaios de degradação seguido de biodegradação. No primeiro as amostras foram expostas à luz UV por 10 dias antes de serem biodegradadas e, no segundo estas foram degradadas termicamente por períodos de tempo que garantissem uma perda de massa de aproximadamente 7-10% antes de serem biodegradadas. Os resultados de ambos esses ensaios são reportados a seguir.

4.12.3 Efeito combinado de exposição à luz UV e posterior biodegradação

4.12.3.1 Análise Macroscópica

Alterações na aparência das amostras relacionadas à exposição por UV com posterior biodegradação em diferentes tempos são mostradas nas Figura 67, 68 e 69.

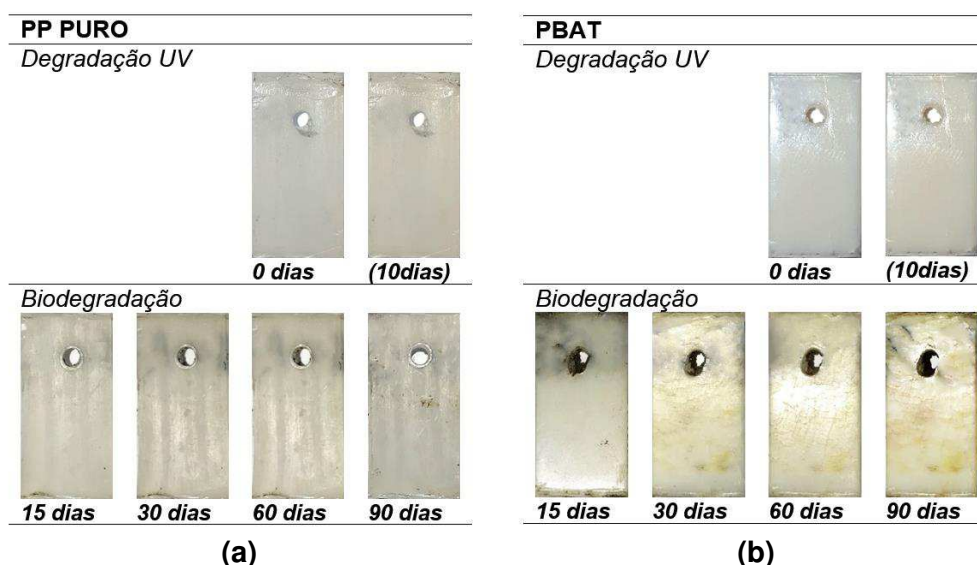


Figura 67 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de UV com posterior biodegradação: PPH 103 (a), PBAT (b).

A Figura 67 evidencia que a superfície e a coloração do polipropileno e do PBAT praticamente não foram afetadas por 10 dias de exposição à luz. No entanto, quando as amostras irradiadas foram enterradas em solo, após 90 dias de biodegradação, o polipropileno apresentava um tom cinza-escuro e aumento da rugosidade superficial. Para o PBAT irradiado, após a biodegradação, as amostras apresentaram tom amarelado com manchas marrons e a sua superfície apresentou fissuras e aumento na rugosidade. Porém, comparando as amostras biodegradadas com e sem a exposição prévia à luz UV, o aspecto visual desses dois materiais poliméricos (PP e PBAT) pouco foram alterados.

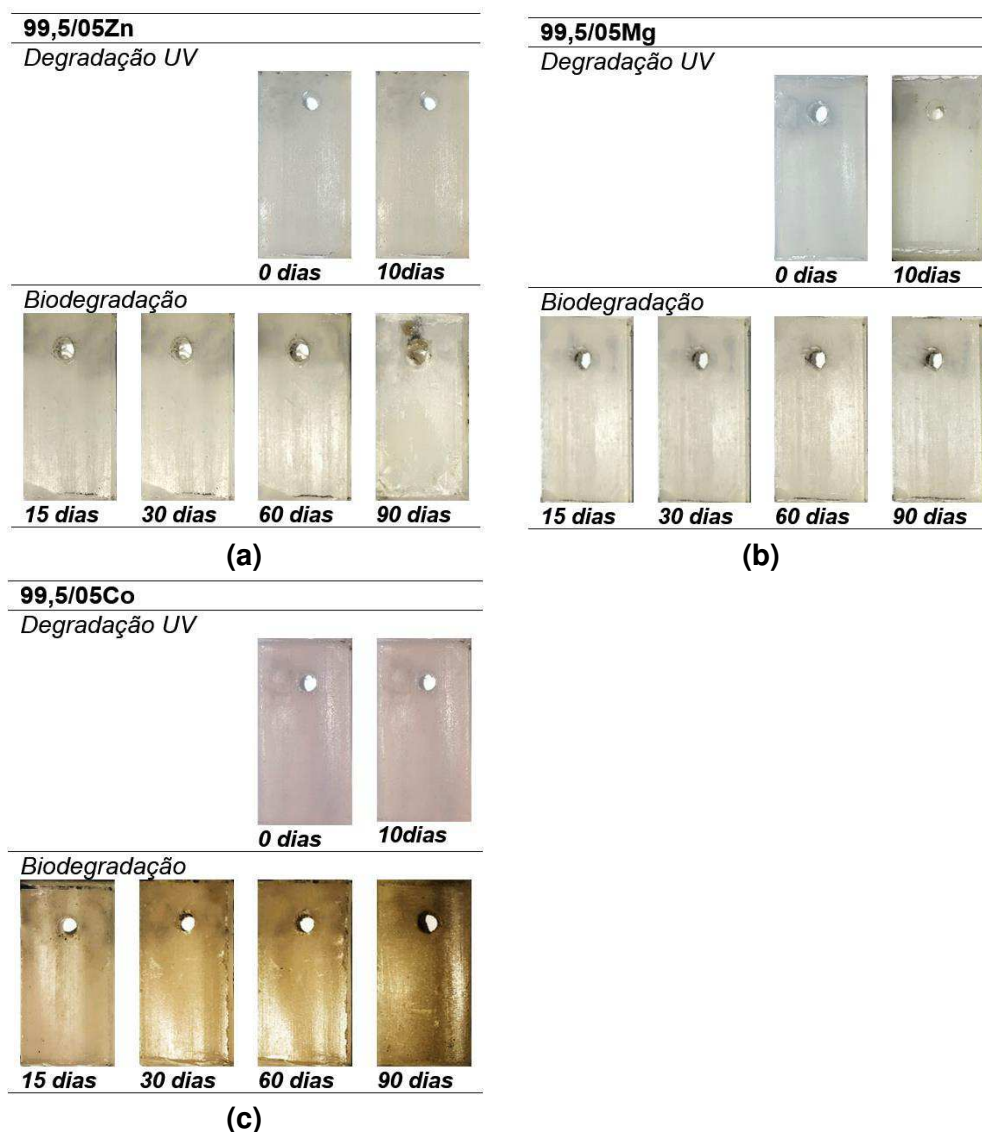


Figura 68 – Análise macroscópica das amostras irradiadas por UV com posterior biodegradação: 99,5/05Zn (a), 99,5/05Mg (b) e 99,5/05Co (c).

Quando os estearatos foram adicionados à matriz de polipropileno (Figura 68), foi observado um escurecimento das amostras sujeitas à radiação UV. Durante a biodegradação, as composições apresentaram tons mais escuros com o tempo de ensaio. Em ambos os casos (pré-irradiadas ou não), as amostras apresentaram aumento da rugosidade e deterioração parcial da superfície durante o ensaio de biodegradação. Os corpos de prova contendo estearato de cobalto foram os que mais tiveram sua superfície alterada pelo efeito combinado da pré-irradiação UV seguida de biodegradação, adquirindo uma cor marrom-escuro após 90 dias de ensaio. Aparentemente, a ação pró-oxidante dos aditivos favoreceu a iniciação da degradação fotooxidativa, promovida pelo uso da luz UV.

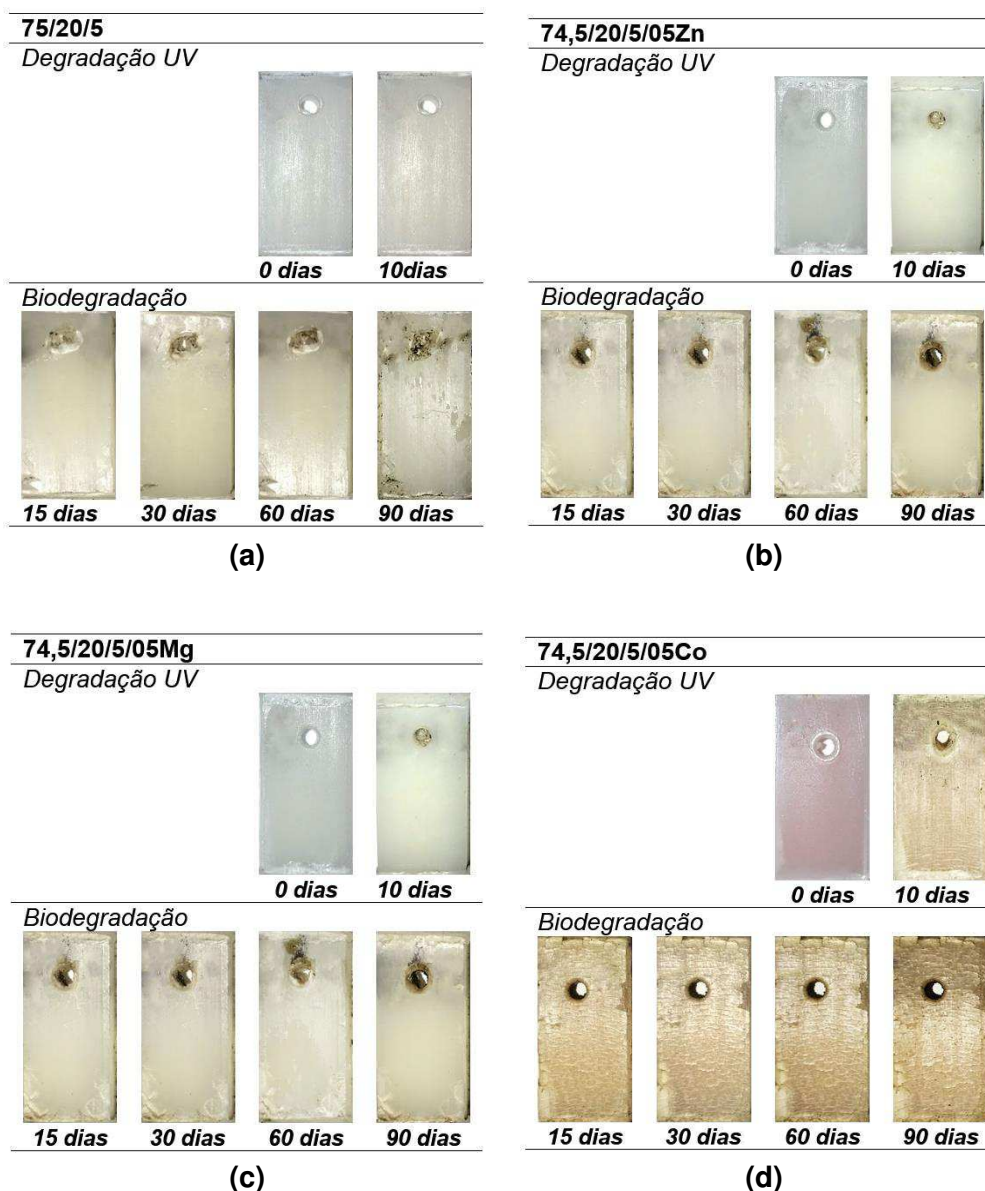


Figura 69 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de UV com posterior biodegradação: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/05Zn (b), 74,5/20/5/05Mg (c) e 74,5/20/5/05Co (d).

A superfície da blenda PP/PBAT (80/20) foi pouco alterada por 10 dias de irradiação UV (Figura 69a), apresentando apenas uma leve mudança na sua coloração. No entanto, após 90 dias de biodegradação, as amostras apresentaram um tom cinza-escuro com manchas pretas, aumento da rugosidade e deterioração na superfície, sugerindo que a pré-irradiação UV favoreceu à biodegradação da blenda em estudo.

As composições contendo os estearatos de zinco e magnésio, seguiram comportamento semelhante ao da blenda 75/20/5, ou seja, mudança na coloração, aumento da rugosidade e degradação parcial da superfície dos

corpos de prova. A amostra 74,5/20/5/05Co apresentou uma significativa mudança na sua coloração desde a etapa de exposição a luz ultravioleta e chegou a apresentar aos 90 dias de biodegradação, além da deterioração parcial, fissuras em sua superfície, corroborando os resultados de perda de massa apresentados a seguir.

4.12.3.2 Perda de massa

Os resultados de perda de massa das amostras pré-irradiadas UV em função do tempo de biodegradação estão apresentados na Figura 70 e Tabela 22.

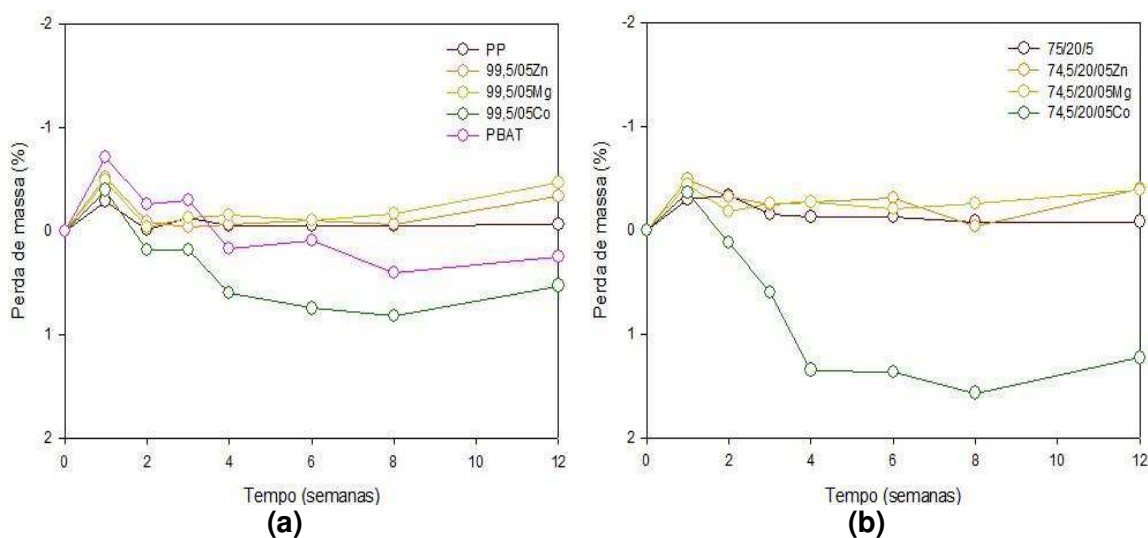


Figura 70 - Efeito da incorporação dos aditivos na biodegradação de amostras pré-irradiadas por luz UV por um período de 10 dias: PP/estearatos (a) e blendas/estearatos (b).

Tabela 22 – Perda de massa da matriz pura, com os estearatos e das blendas desenvolvidas na biodegradação de amostras pré-irradiadas por luz UV.

Amostra	Perda de massa (%)				
	1 semana	2 semanas	4 semanas	8 semanas	12 semanas
PPH 103	0,00 ± 0,000	0,29 ± 0,001	0,01 ± 0,000	0,12 ± 0,000	0,05 ± 0,000
PBAT	0,00 ± 0,000	0,72 ± 0,002	0,26 ± 0,001	0,30 ± 0,001	0,16 ± 0,004
99,5/0,5Zn	0,00 ± 0,000	0,52 ± 0,003	0,09 ± 0,003	0,04 ± 0,001	0,06 ± 0,001
99,5/0,5Mg	0,00 ± 0,000	0,49 ± 0,000	0,04 ± 0,001	0,13 ± 0,001	0,15 ± 0,001
99,5/0,5Co	0,00 ± 0,000	0,40 ± 0,001	0,18 ± 0,001	0,18 ± 0,002	0,60 ± 0,001
75/20/5	0,00 ± 0,000	0,30 ± 0,001	0,34 ± 0,001	0,15 ± 0,001	0,13 ± 0,002
74,5/20/5/0,5Zn	0,00 ± 0,000	0,49 ± 0,003	0,32 ± 0,002	0,25 ± 0,002	0,27 ± 0,002
74,5/20/5/0,5Mg	0,00 ± 0,000	0,44 ± 0,000	0,18 ± 0,000	0,26 ± 0,001	0,27 ± 0,002
74,5/20/5/0,5Co	0,00 ± 0,000	0,37 ± 0,001	0,12 ± 0,001	0,60 ± 0,002	1,35 ± 0,003

* Valores em vermelho correspondem a ganho de massa.

Os resultados de perda de massa evidenciam que a biodegradação da matriz polimérica (polipropileno) foi pouco afetada pela pré-irradiação por luz UV, corroborando com a análise macroscópica. Quando os estearatos foram adicionados ao PP, exceto pelo sistema com estearato de cobalto que apresentou perda de massa de até 0,6%, houve um pequeno aumento nas massas das blendas aditivadas. Estudos demonstram que a cisão da cadeia polimérica pode gerar ganho de massa caso o oxigênio seja incorporado aos produtos de degradação ou que esses passem a absorver umidade (Casarin *et al.*, 2013). Já o PBAT tendeu a ganhar massa nos primeiros 30 dias (4 semanas) e perder massa em tempos mais longos, chegando a uma perda de 0,3% aos 60 dias (8 semanas) de exposição.

A incorporação de 20% de PBAT à matriz de polipropileno tendeu a elevar a massa do sistema, porém ao final do ensaio esse ganho foi de apenas 0,13%. A adição dos estearatos de zinco e magnésio nas blendas, gerou ganhos de massa de até aproximadamente 0,3% ao término da exposição em solo simulado. O estearato de cobalto promoveu uma perda de massa de 1,3% após os 90 dias (12 semanas) do ensaio de biodegradação. De modo geral, a biodegradação dos sistemas pré-irradiados ou mesmo daqueles não irradiados, foi pouco afetada pela incorporação dos estearatos. Somente os sistemas

aditivados com estearato de cobalto apresentaram taxa de biodegradação levemente superior aos dos outros sistemas investigados.

4.12.4 Efeito combinado da degradação térmica e posterior biodegradação

4.12.4.1 Análise Macroscópica

Alterações na aparência das amostras relacionadas à degradação térmica com posterior biodegradação são mostradas nas Figura 71, 72 e 73.

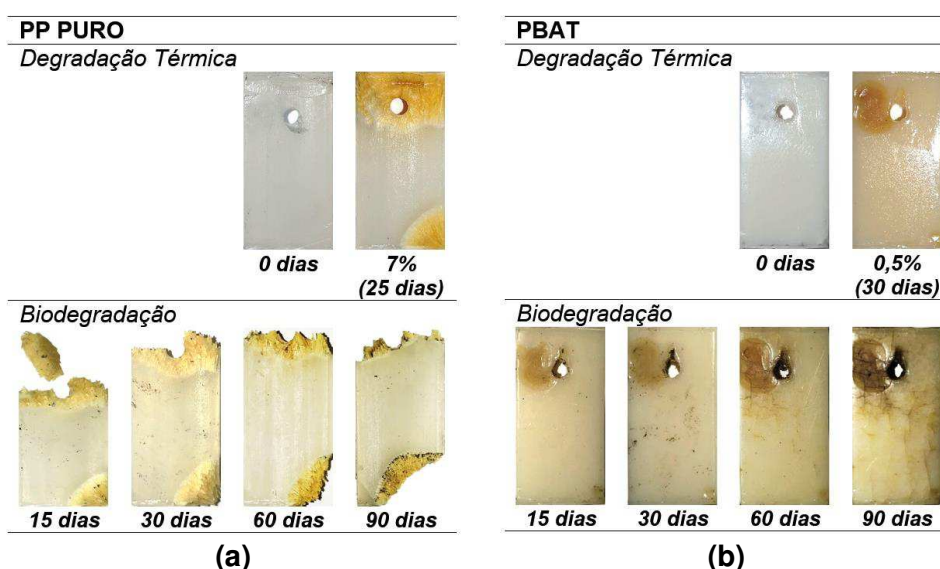


Figura 71 – Análise macroscópica das amostras submetidas a degradação térmica com posterior biodegradação: PPH 103 (a), PBAT (b).

A superfície das amostras na matriz de polipropileno (Figura 71a) aponta desgastes intensos desde a degradação térmica. Durante a biodegradação das amostras pré-degradadas termicamente, foi possível observar a evolução dessa degradação, que resultou desde o amarelamento superficial até a fragmentação de parte das amostras. Para o PBAT, após a degradação térmica, os corpos de prova apresentaram mudança de cor (tom amarelado). Com a biodegradação, juntamente com a mudança da cor, surgiram também manchas escuras por toda a superfície do material e após 90 dias de ensaios (12 semanas) essas amostras apresentavam fissuras e aumento na rugosidade. Esses resultados indicam que a prévia degradação térmica acelera significativamente a biodegradação do PP e do PBAT

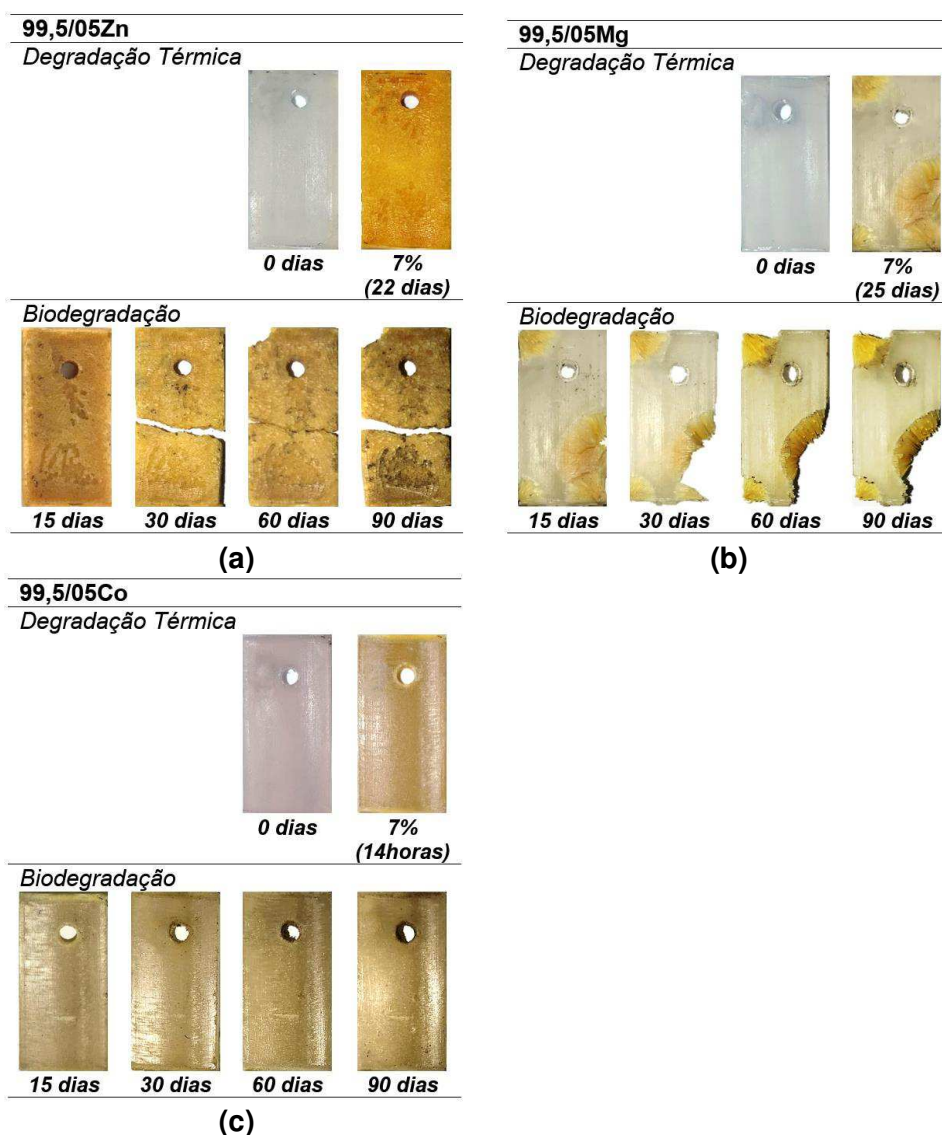


Figura 72 – Análise macroscópica das amostras submetidas a degradação térmica com posterior biodegradação: 99,5/05Zn (a), 99,5/05Mg (b) e 99,5/05Co (c).

A adição dos estearatos ao PP pré-degradado termicamente favoreceu à sua biodegradação, pois as amostras sofreram mudança de cor e aumento da rugosidade superficial. A composição que mais sofreu com a ação conjunta da degradação térmica com a biodegradação foi a 99,5/0,5Zn, onde foi possível observar mudança de cor, da superfície, e até mesmo fragmentação em apenas 4 semanas (30 dias) de enterramento em solo, (Figura 72a)

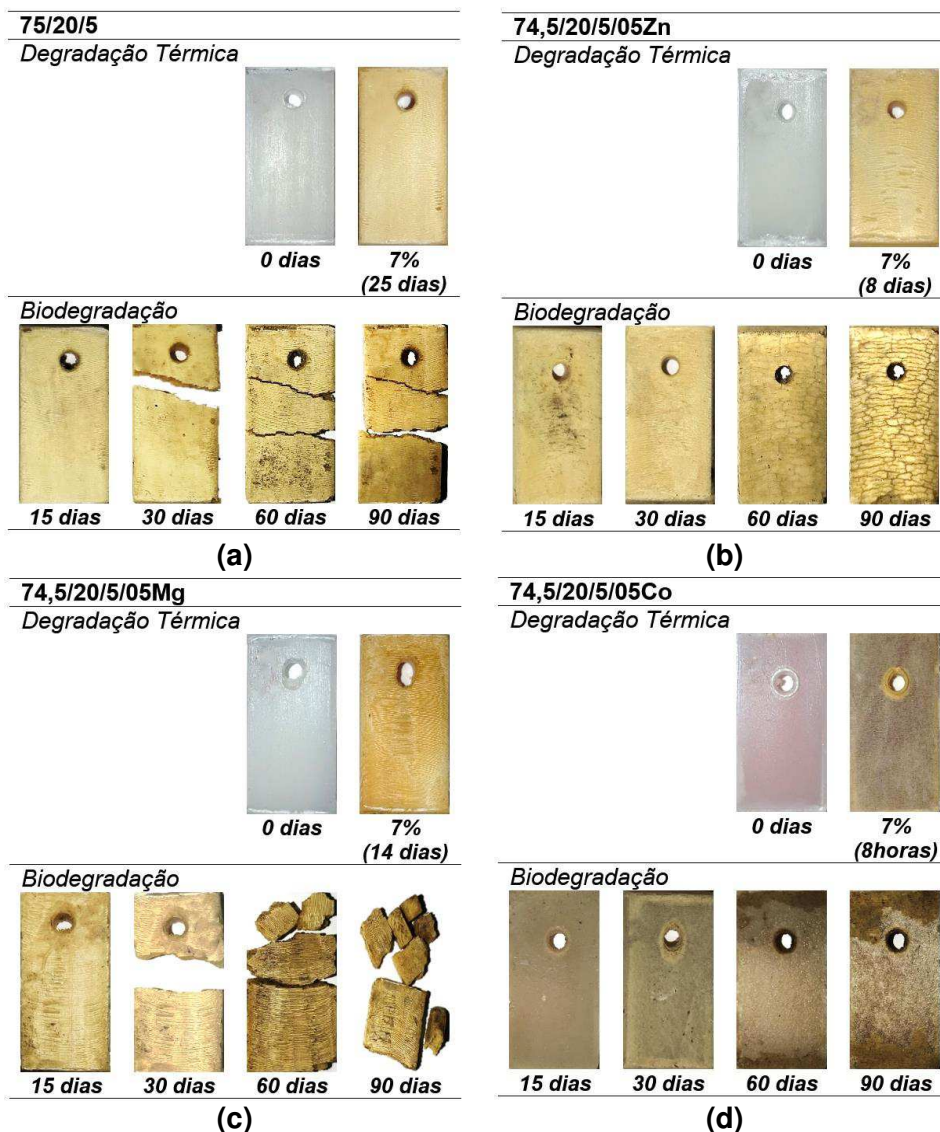


Figura 73 – Análise macroscópica das amostras submetidas a ensaio de degradação térmica com posterior biodegradação: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/05Zn (b), 74,5/20/5/05Mg (c) e 74,5/20/5/05Co (d).

Para as blendas 75/20/5, os corpos de prova sofreram uma mudança de cor significativa na etapa de exposição em estufa de circulação forçada de ar. Ao término da exposição em solo simulado, todas as composições adquiriram um tom amarelado com manchas escuras, houve aumento da rugosidade superficial e a fragmentação do material. Acredita-se que a etapa de degradação térmica tenha promovido tanto a pré-degradação termooxidativa do PP e do PBAT, quanto acelerado a biodegradação do PBAT, corroborando os resultados sobre a perda de massa e confirmando a ação pró-oxidante dos estearatos investigados. Resultados semelhantes foram reportados por (Bensaad e Belhaneche, 2018).

4.12.4.2 Perda de massa

Os valores da perda de massa de amostras degradadas termicamente em tempos distintos estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Perda de massa para diferentes tempos de exposição térmica das amostras puras, PP com os estearatos e das blendas PP/PBAT aditivadas.

Amostra	Perda de massa (%)	Tempo
PPH 103	7,05 ± 0,49	25 dias
PBAT	0,51 ± 0,03	30 dias
99,5/0,5Zn	6,92 ± 0,16	22 dias
99,5/0,5Mg	6,90 ± 0,15	25 dias
99,5/0,5Co	7,29 ± 0,45	14 horas
75/20/5	7,17 ± 0,53	25 dias
74,5/20/5/0,5Zn	6,77 ± 0,24	08 dias
74,5/20/5/0,5Mg	6,92 ± 0,09	14 dias
74,5/20/5/0,5Co	6,88 ± 0,17	8 horas

Amostras foram degradadas termicamente por tempos distintos de modo a obter perdas de massa semelhantes. Com exceção do PBAT, todas as amostras perderam aproximadamente 7% de sua massa antes de serem biodegradadas. A perda de massa de 7% foi escolhida com base nas informações estatísticas das curvas de degradação térmica, anteriormente discutidas pois, nesse patamar (7% de perda de massa), foi possível obter amostras de todas as composições estudadas com perdas de massa semelhantes.

Os resultados de perda de massa em função do tempo de biodegradação das amostras pré-oxidadas termicamente estão apresentados na Figura 74 e Tabela 24.

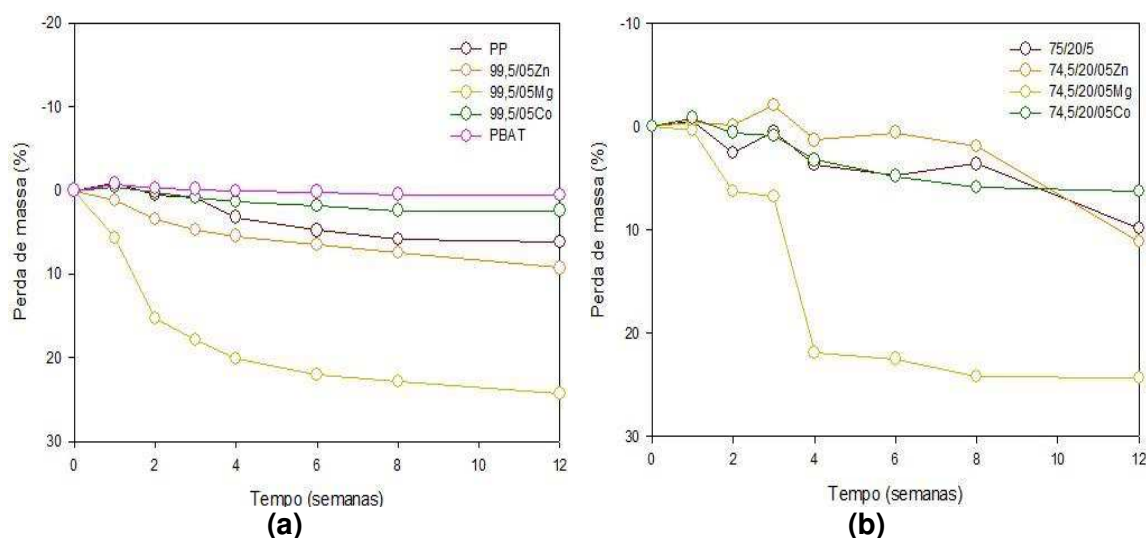


Figura 74 - Efeito do uso dos aditivos após ensaio de biodegradação: PP/estearatos (a) e blendas/estearatos (b).

Tabela 24 – Perda de massa durante a biodegradação dos sistemas PP, PP/estearatos e das blendas pré-oxidados termicamente antes da biodegradação.

Amostra	Perda de massa (%)				
	1 semana	2 semanas	4 semanas	8 semanas	12 semanas
PPH 103	0,86 ± 0,004	0,53 ± 0,003	3,23 ± 0,001	5,82 ± 0,002	6,21 ± 0,008
PBAT	0,77 ± 0,001	0,21 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,50 ± 0,003	0,60 ± 0,003
99,5/0,5Zn	1,18 ± 0,008	3,49 ± 0,049	5,45 ± 0,034	7,42 ± 0,027	9,29 ± 0,033
99,5/0,5Mg	5,74 ± 0,062	15,36±0,060	20,07±0,041	22,81±0,059	24,34±0,058
99,5/0,5Co	0,42 ± 0,002	0,30 ± 0,005	1,38 ± 0,003	2,42 ± 0,002	2,43 ± 0,001
75/20/5	0,55 ± 0,009	2,50 ± 0,059	3,61 ± 0,092	3,62 ± 0,044	9,83 ± 0,053
74,5/20/5/0,5Zn	0,40 ± 0,003	0,15 ± 0,005	1,30 ± 0,002	1,89 ± 0,003	11,11±0,007
74,5/20/5/0,5Mg	0,31 ± 0,020	6,27 ± 0,089	21,91±0,014	24,20±0,034	24,36±0,036
74,5/20/5/0,5Co	0,87 ± 0,009	0,54 ± 0,001	3,22 ± 0,004	5,82±0,067	6,21 ± 0,011

* Valores em vermelho correspondem a ganho de massa.

Os resultados indicam que o polipropileno pré-oxidado termicamente teve uma perda de massa de aproximadamente 6% após 12 semanas de enterramento em solo, enquanto a perda de massa do polipropileno não pré-oxidado foi de 0,1%. Em outras palavras, a pré-oxidação térmica do PP acelerou a sua posterior biodegradação, o que corrobora os resultados de análise macroscópica.

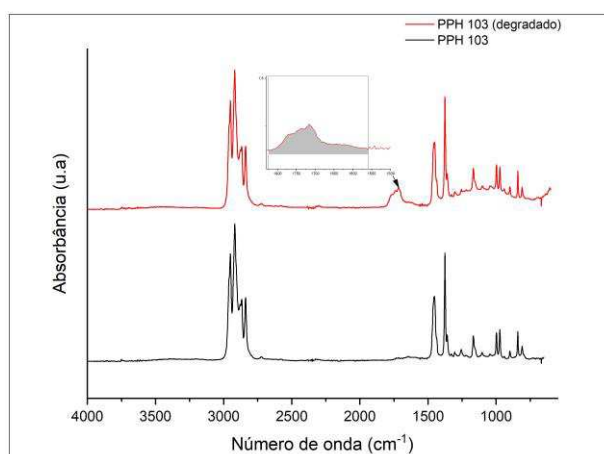
Houve um considerável aumento na perda de massa durante a biodegradação dos sistemas PP/estearatos pré-degradados termicamente, em especial da composição contendo estearato de magnésio (99,5/0,5Mg), em que uma perda de massa de até 24% após 12 semanas de enterramento em solo chegou a ser obtida. Ao contrário do esperado, a biodegradação do sistema PP/estearato de cobalto (99,5/0,5Co) foi pouco afetada pela pré-degradação térmica. Apenas o estearato de magnésio favoreceu a perda de massa no PP. O PBAT tendeu a ganhar massa nas duas primeiras semanas e perdeu nas demais, chegando a uma perda de 0,6% aos 60 dias (8 semanas).

A blenda PP/PBAT (80/20), pré-oxidada termicamente, perdeu até 9% de massa em 12 semanas de biodegradação, ou seja, a incorporação do PBAT ao PP favoreceu ainda mais a degradação do sistema, quando comparada ao PP puro sujeito às mesmas condições.

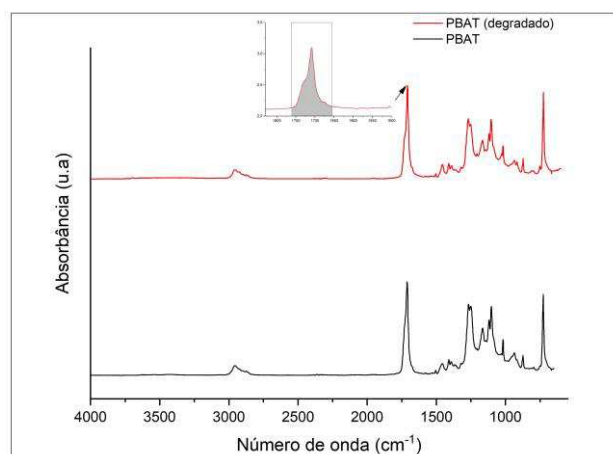
As blendas aditivadas com estearatos pré-oxidadas termicamente, tiveram perda de massa de até 24% ao término da exposição em solo simulado. Surpreendentemente, a blenda com estearato de cobalto foi a que apresentou menor perda de massa, cerca de 6% após os 90 dias (12 semanas) do ensaio de biodegradação. De modo geral, a adição dos estearatos aumentou a degradação tanto no polipropileno, quanto na blenda em estudo. Esses resultados sugerem que a pré-oxidação térmica dos sistemas é uma forma eficaz de acelerar a biodegradação dos sistemas, ou seja, a etapa de pré-oxidação antes do enterramento em solo torna a biodegradação dos sistemas mais eficiente.

4.12.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Os resultados de FTIR das amostras submetidas à degradação térmica e posterior biodegradação por 90 dias estão apresentados nas Figuras 75, 76 e 77.



(a)



(b)

Figura 75 – Espectros de FTIR: PPH 103 (a) e PBAT (b).

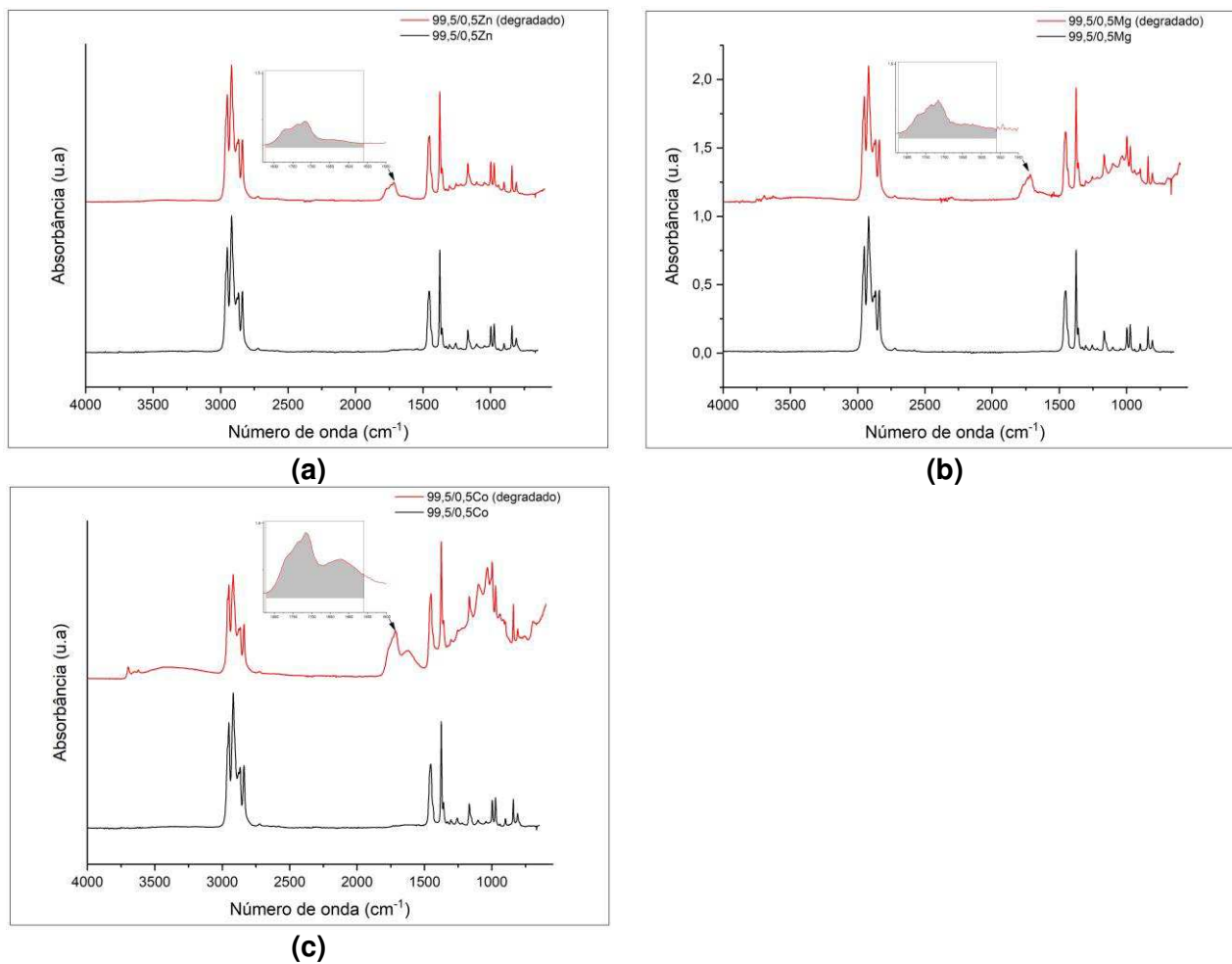


Figura 76 – Espectros de FTIR: 99,5/0,5Zn (a), 99,5/0,5Mg (b) e 99,5/0,5Co (c)

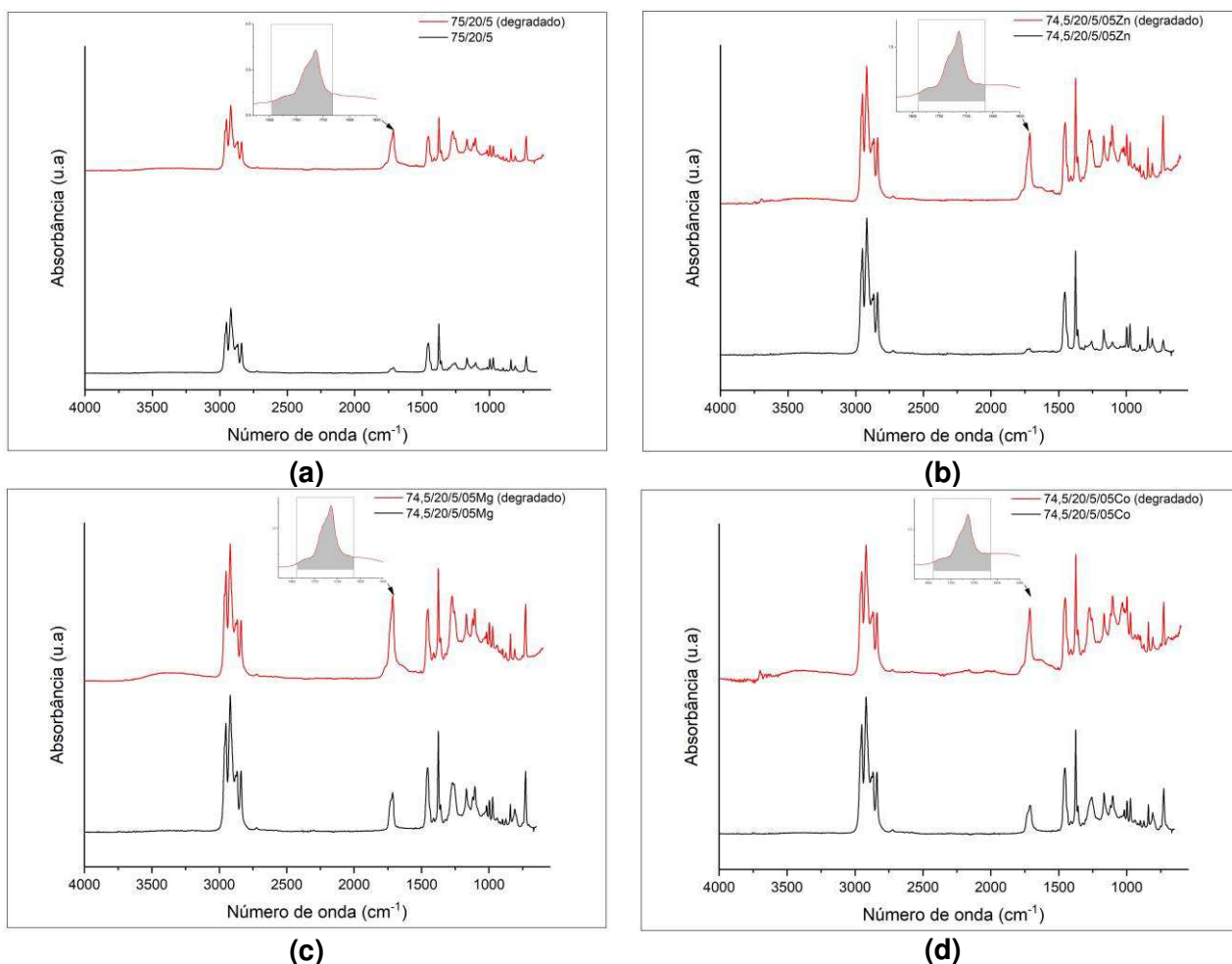


Figura 77 – Espectros de FTIR: 75/20/5 (a), 74,5/20/5/0,5Zn (b) 74,5/20/5/0,5Mg (c) e 74,5/20/5/0,5Co (d).

Com exceção do PBAT puro, foi observado para todas as composições, picos intensos na faixa de $3020 - 2763 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica do grupo CH_3 e deformação axial simétrica do grupo CH_2 . Os picos em torno de 1453 e 1377 cm^{-1} estão associados à deformação angular do grupo CH_3 . Em 1167 cm^{-1} foram observadas vibrações de estiramento C-C, e o pico de baixa intensidade em 840 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo C-H (Carvalho *et al.*, 2007). A posição e a forma destes picos praticamente não variam com o tempo de exposição.

Foi observado nos espectros das amostras pré-degradadas termicamente e biodegradadas durante 90 dias, a presença de duas bandas discretas, de baixa intensidade, na região entre $3605 - 3104 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de 1640 cm^{-1} , associadas à presença de hidroperóxidos e insaturações, respectivamente, provavelmente oriundos da degradação térmica do PP (Qin *et*

al., 2005; Cáceres e Canevarolo, 2009). Segundo alguns autores (Fechine, Santos e Rabello, 2006; Rabek, 2012) a presença dos grupos cromóforos no polipropileno pode iniciar seu processo degradativo, uma vez que gera uma série de reações químicas e, como subproduto dessas reações, tem-se a formação de grupos carbonila (C=O), principal grupo químico característico da degradação oxidativa do PP. Nos espectros na região do infravermelho, esses grupos localizam-se na faixa entre 1800 e 1600 cm^{-1} (Khabbaz e Albertsson, 2001). Com a exposição, foi observado um aumento significativo na intensidade da banda do grupo C=O, para o PP puro, PP/estearatos e para as blendas quando comparado com a intensidade da referida banda nos materiais que não foram sujeitos à pré-degradação térmica. Isto indica o aumento dos produtos reativos da degradação oxidativa do PP (taxa de degradação).

Para o PBAT (Figura 75b), as bandas em 1712 e 1455 cm^{-1} foram as consideradas. No polímero biodegradável, foram observadas variações discretas e ausência de alterações significativas no espectro na região do infravermelho após a degradação, corroborando os resultados com a análise macroscópica e perda de massa. Estes resultados indicam que o processo de degradação foi lento e que não houve formação de subprodutos na superfície das amostras de PBAT (Palsikowski *et al.*, 2018).

O índice de carbonila de todas as amostras (PP, PBAT, PP/estearatos e das blendas com 20% de PBAT) pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias em solo foi determinado visando quantificar o nível de degradação sofrido durante o ensaio. Esses dados, calculados de acordo com o reportado no item 3.3.3 dos Materiais e Métodos, estão ilustrados na Figuras 78 e Tabela 25.

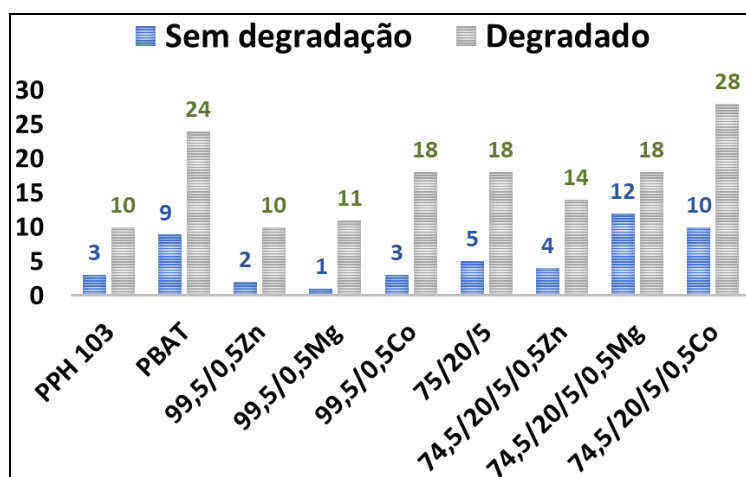


Figura 78 – Índice de carbonila de todas as amostras (PP, PBAT, PP/estearatos e das blendas com 20% de PBAT) pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias.

Tabela 25 - Índice de carbonila do PP, PBAT, PP/estearatos e das blendas com 20% de PBAT, pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias em solo.

Amostra	Índice de Carbonila (IC)	
	Sem degradação	degradado
PPH 103	3,30	10,03
PBAT	9,48	23,74
99,5/0,5Zn	2,48	9,75
99,5/0,5Mg	1,42	11,55
99,5/0,5Co	2,87	17,71
75/20/5	4,83	18,28
74,5/20/5/0,5Zn	3,76	14,03
74,5/20/5/0,5Mg	12,22	18,39
74,5/20/5/0,5Co	9,67	27,69

Foi observado que o polipropileno apresentou um aumento no IC (de 3 para aproximadamente 10), indicando um aumento considerável na sua taxa de biodegradação. Comportamento semelhante foi observado para o PBAT cujo IC passou de 9,48 para 23,74, e para todas as demais composições, ou seja, houve um aumento significativo da concentração de grupos carbonila das amostras pré-oxidadas termicamente e biodegradadas por 90 dias.

De modo geral, a ação conjunta dos aditivos com a etapa de degradação térmica prévia ao enterramento, acelerou a biodegradação dos sistemas investigados. Acredita-se que a iniciação térmica dos sistemas tenha

gerado radicais livres, desativando hidroperóxidos e formando grupos carbonila que, por sua vez, aceleraram a biodegradação quando os sistemas foram enterrados em solo. Para o PBAT, estes resultados sugerem que a degradação deste polímero é complexa e depende do ambiente onde a degradação ocorre, porém, alguns autores sugerem que neste caso específico, o mecanismo de degradação predominante é por reações de transesterificação (Copinet *et al.*,2004; Chomnutcha, Charnwit e Thanawadee, 2017).

4.12.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Cristalinidade Relativa

As temperaturas inicial e final de cristalização foram determinadas visualmente, conforme procedimento descrito em etapas anteriores. As curvas DSC durante o evento de cristalização em função da temperatura para os sistemas investigados estão mostradas nas Figuras 79 e 80.

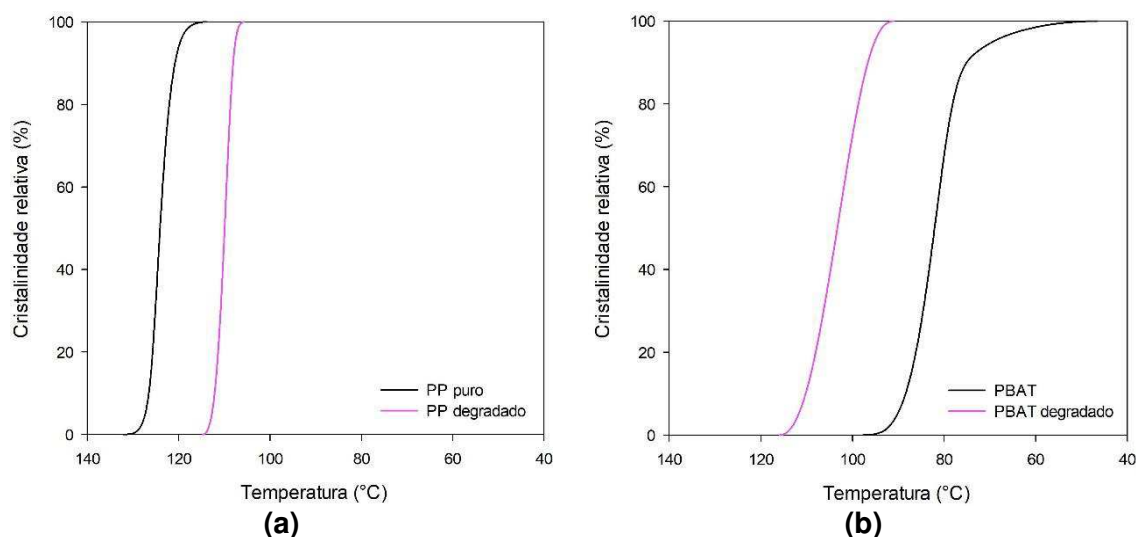


Figura 79 - Cristalinidade Relativa polipropileno (a) e PBAT (b) antes e depois da degradação térmica seguido de biodegradação (90 dias).

A temperatura de cristalização do polipropileno puro, após a degradação térmica seguida de biodegradação, passou de 130 para 114°C e a do PBAT puro passou de 96 para 115°C (Figura 79).

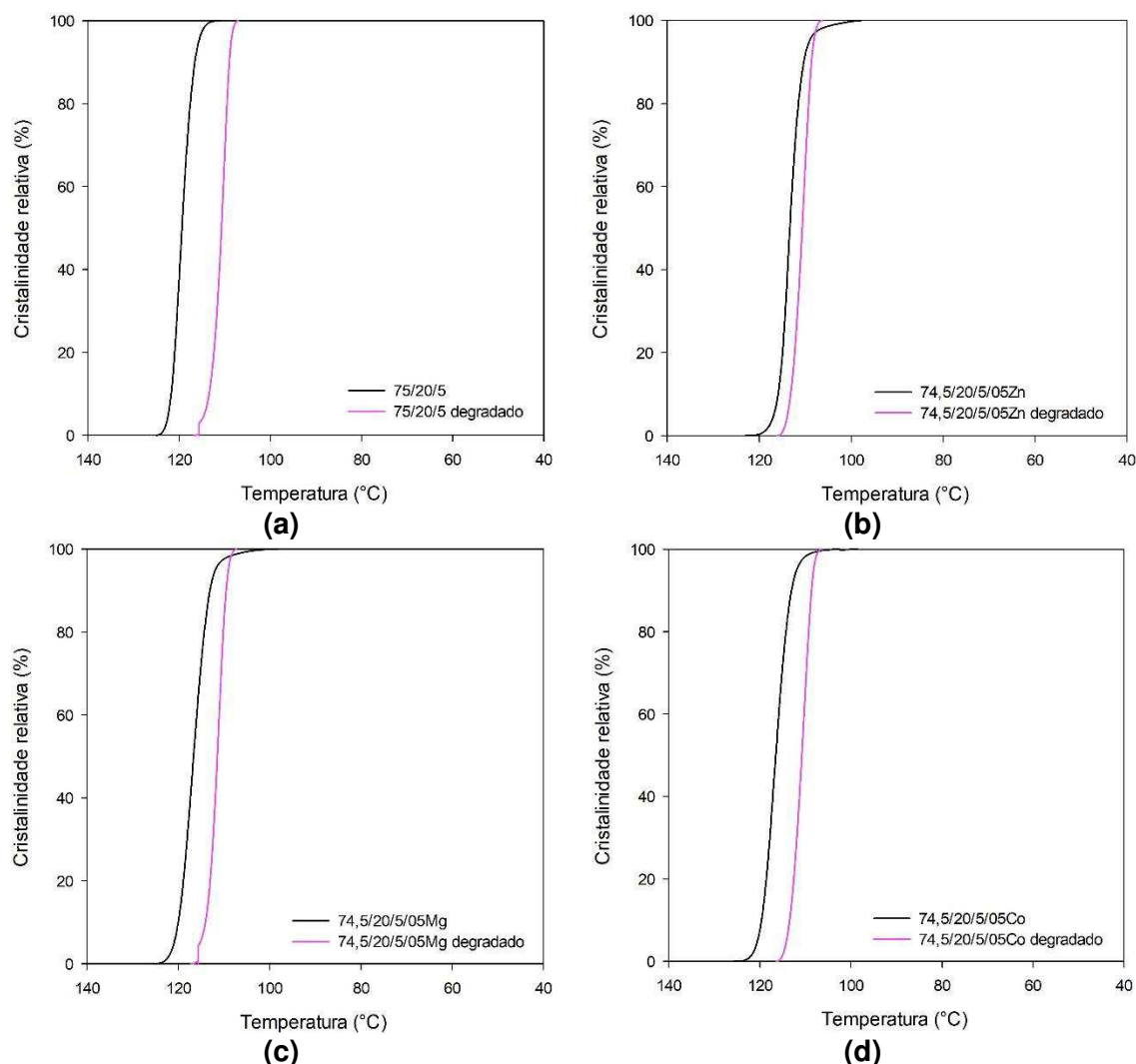


Figura 80 - Cristalinidade relativa das blends: 75/20/5 (a), 75/20/5/0,5Zn (b), 75/20/5/0,5Mg (c) e 75/20/5/0,5Co (d) antes e depois da degradação térmica seguido de biodegradação (90 dias).

Nas blends contendo o PBAT, a temperatura de cristalização passou de aproximadamente 124 para 116°C e esse comportamento foi semelhante para todas as composições contendo ou não os estearatos.

A temperatura média de cristalização ($T_{50\%}$) e a temperatura do pico de cristalização (T_{pc}) das amostras foram afetadas pela pré-exposição térmica seguida de biodegradação por 90 dias, onde reduções de até 9°C nessas temperaturas foram observadas.

O grau de cristalinidade (Figura 81) do polipropileno aumentou, passando de 53,8 para 67,3. Já o PBAT, sofreu redução neste parâmetro, de 17,4 para 14,9. Para as blends, com exceção daquelas com estearato de zinco (74,5/20/5/0,5Zn), houve aumentos do ΔX_c de até 28% quando comparadas à mesma composição sem a exposição ao ensaio.

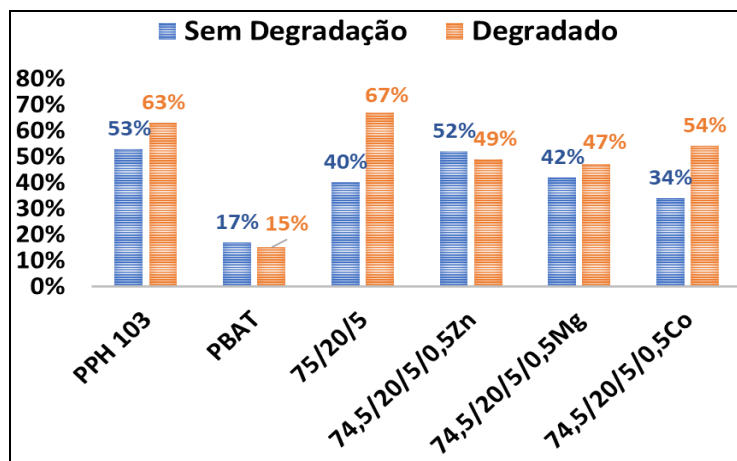


Figura 81 – Grau de cristalinidade ΔX_c do PP, PBAT e das blendas com 20% de PBAT), antes e depois de serem pré-expostas termicamente e biodegradadas por 90 dias.

De acordo com a literatura (Carlsson e Wiles, 1976; Rabello e White, 1997a; Rabek, 2012; Scott, 2013), durante o processo de degradação do PP, as reações oxidativas na superfície do material levam à cisão de cadeias nas regiões amorfas, liberando pequenos segmentos moleculares. Estes segmentos por possuírem mobilidade suficiente podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre cristais pré-existentes. Como resultado, tem-se um aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição. Tal fenômeno é chamado de quemi-cristalização e, devido à densificação, causa fissuramento superficial dos produtos expostos. Esta observação corrobora os resultados de FTIR, onde foram observadas maiores taxas de degradação para as amostras submetidas à degradação térmica seguido de 90 dias de biodegradação. Os resultados das medidas do grau de cristalinidade e demais parâmetros, estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para as blendas com 20% de PBAT

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_c	T_c	C_{max}	$C_{5-95\%}$	$\mathcal{F}_{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
75/20/5	124,5	119,5	112,4	12,1	119,3	1,934	1,352	0,57	76,3	39,7
75/20/5 degradado	116,1	110,7	107,3	8,7	110,1	2,589	1,522	0,54	129,7	67,5
74,5/20/5/0,5Zn	121,1	113,4	99,1	22,0	113,1	1,929	1,165	0,84	100,5	52,3
74,5/20/5/0,5Zn degradado	115,6	110,6	106,6	8,9	110,2	2,246	1,573	0,50	95,0	49,5
74,5/20/5/0,5Mg	124,4	116,7	101,1	21,3	116,6	1,445	0,995	0,81	81,4	42,4
74,5/20/5/0,5Mg degradado	116,6	110,8	106,7	9,0	111,1	2,435	1,429	0,52	89,7	46,7
74,5/20/5/0,5Co	123,9	116,5	104,8	19,2	116,4	1,531	1,050	0,79	64,5	33,6
74,5/20/5/0,5Co degradado	116,0	116,5	104,8	9,2	110,2	2,052	1,508	0,53	103,5	53,9

Fração Fundida

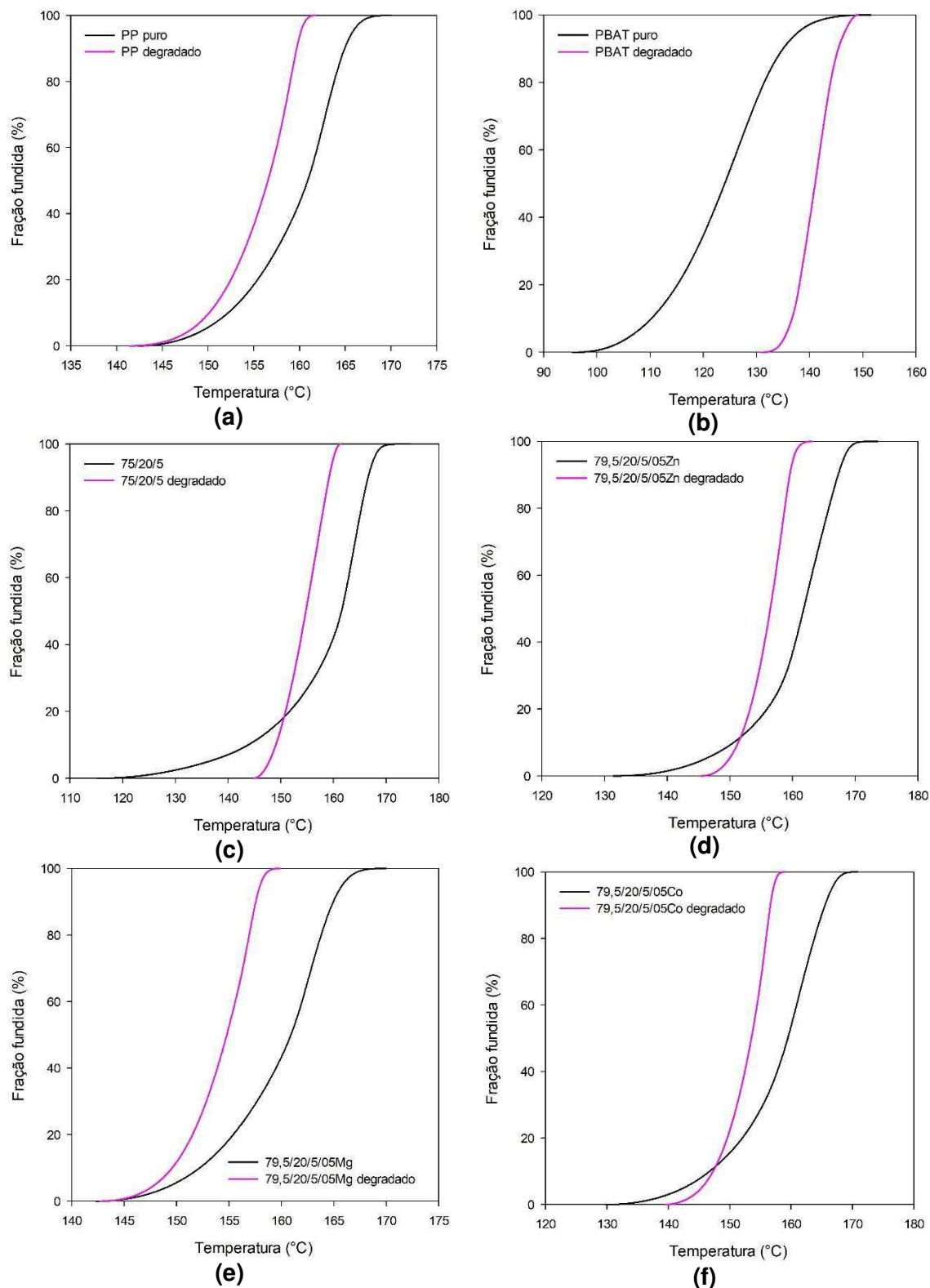


Figura 82 – Fração fundida das composições: Fração fundida PPH 103 (a), PBAT (b) 75/20/5 (c), 75/20/5/0,5Zn (d), 75/20/5/0,5Mg (e) e 75/20/5/0,5Co (f) antes e depois da degradação térmica seguido de biodegradação (90 dias).

Os dados reportados na Tabela 27 e Figura 82, evidenciam que a temperatura média de fusão ($T_{50\%}$) no polipropileno e nas blendas estudadas sofreu redução de até 8°C quando submetidas ao ensaio e comparadas com aquelas sem exposição. Já o PBAT, passou de 124,1 para 141°C com a exposição do material ao ensaio. As temperaturas de pico de fusão (T_{pm}), do polipropileno e das blendas estudadas, sofreram reduções de até 7°C quando expostas ao ensaio de degradação térmica seguido de biodegradação. O PBAT puro sofreu aumento na T_{pm} de aproximadamente 12°C.

Tabela 27 - Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para as composições estudadas.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_m	T_{pm}	C_{max}	$C_{5-95\%}$	$\bar{\tau}_{1\backslash 2}$	ΔH_m	ΔX_m
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PPH 103	141,5	160,9	168,6	25,2	163,1	1,103	0,552	1,77	88,26	42,2
PPH 103 degradado	142,6	156,5	161,3	18,7	158,9	1,460	0,750	1,40	170,4	88,7
PBAT	97,5	124,1	148,1	50,6	126,8	0,422	0,287	2,65	10,8	9,5
PBAT degradado	131,9	141,0	148,7	16,8	138,6	1,106	0,805	0,91	14,1	7,3
75/20/5	118,2	161,5	170,1	52,8	164,2	0,869	0,286	4,35	81,9	42,7
75/20/5 degradado	145,2	154,7	161,1	15,9	157,1	0,934	0,743	0,95	55,4	28,8
74,5/20/5/0,5Zn	133,8	161,8	171,1	37,8	162,5	0,782	0,401	2,82	89,5	46,6
74,5/20/5/0,5Zn degradado	146,0	156,4	162,4	16,3	158,5	1,371	0,871	1,04	125,8	65,5
74,5/20/5/0,5Mg	139,2	162,9	170,4	31,2	164,1	0,946	0,467	2,30	66,5	34,6
74,5/20/5/0,5Mg degradado	143,5	154,7	159,3	15,7	156,9	1,691	0,897	1,12	111,2	57,9
74,5/20/5/0,5Co	131,8	159,4	169,5	37,6	161,4	0,724	0,372	2,77	56,9	29,6
74,5/20/5/0,5Co degradado	140,3	153,5	158,5	18,1	155,9	1,498	0,769	1,32	120,0	62,5

5 CONCLUSÕES

Os efeitos da incorporação de um agente compatibilizante (PP-*g*-MA) e de três aditivos lubrificantes (estearatos de Co, Mg e Zn) - que também agem como pró-oxidantes - nas propriedades mecânicas, térmicas, degradação e biodegradação de blendas PP/PBAT foram avaliados.

Os resultados indicam que a substituição parcial do polipropileno pelo PBAT é interessante pois, apesar de formar uma blenda imiscível, a compatibilidade do sistema pôde ser aumentada discretamente com a incorporação do agente compatibilizante, conforme observado pela discreta melhoria nas propriedades tênséis, aumento da cristalinidade (DSC) e redução no tamanho da fase dispersa (MEV).

A incorporação dos estearatos acelerou a degradação das blendas, o que foi confirmado através da redução de suas propriedades mecânicas, alterações morfológicas (MEV) e aumento do grau de cristalinidade e redução da estabilidade térmica (DSC e TGA).

Blendas PP/PBAT são susceptíveis à biodegradação desde que, antes do enterramento, o material seja submetido a uma etapa prévia de degradação, a exemplo do envelhecimento em estufa.

A incorporação dos estearatos - que atuaram como pró-oxidantes - elevou a taxa de degradação das blendas, conforme visto na análise macroscópica (mudança de cor, aumento da rugosidade superficial, fissuras), perda de massa, FTIR (aumento do índice de carbonila) e DSC.

Todas as blendas desenvolvidas, em presença de radiação UV ou calor, degradam mais rapidamente que o polipropileno, reduzindo o tempo de vida destes materiais no ambiente após descarte. Apesar da ação degradante do estearato de cobalto ser mais intensa do que a dos demais estearatos investigados, a incorporação do estearato de magnésio se mostrou como a melhor alternativa, visto que, praticamente não interfere nas propriedades mecânicas da blenda PP/PBAT, apresenta efeito pró-oxidante (aumentando a taxa de degradação) e é menos nocivo ao meio ambiente do que o estearato de cobalto.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros compatibilizantes entre a matriz e o polímero biodegradável;
- Testar outros polímeros biodegradáveis;
- Preparar filmes e realizar ensaio de permeabilidade ao vapor d'água;
- Determinar a massa molar e teor de gel do material pré-degradado em função do tempo e da biodegradação;
- Caracterizar as amostras degradadas e não degradadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de carbono;
- Realizar estudos de degradação por exposição natural.

REFERÊNCIAS

ABRUSCI, C.; PABLOS, J. L.; CORRALES, T.; LÓPEZ-MARÍN, J.; MARÍN, I.; CATALINA, F. Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 65, n. 3, p. 451–459. 2011.

AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de polipropileno: aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. **Polímeros ciência e tecnologia**, v. 2, n. 33, p. 27–31. 1992.

AGRAWAL, A. K.; SINGH, S. K.; UTREJA, A. Effect of hydroperoxide decomposer and slipping agent on recycling of polypropylene. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 5, p. 3247–3251. 2004.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of pla, pbat and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914. 2012.

ALLEN, N. S. **Degradation and stabilisation of polyolefins**: Appl. Science Publ., 1983. ISBN 9780853341949.

ALMEIDA, T. G.; SILVA NETO, J. E.; RAFFAELA, A.; COSTA, M.; SILVA, A. S. DA; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly(butylene adipate-co- terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer testing**, v. 55, p. 204–211. 2016.

ÁLVAREZ, C.; MARTÍNEZ-GÓMEZ, A.; PÉREZ, E.; LA ORDEN, M. U. DE; MARTÍNEZ URREAGA, J. Thermal and morphological characteristics of polypropylene/smectic polyester blends. **Polymer**, v. 48, n. 11, p. 3137–3147. 2007.

ALVES, T. S. **Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica**. Brasil. 2012. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

ALVES, T. S.; SILVA NETO, J. E.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer testing**, v. 50. 2016.

AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in polymer science**, v. 36, n. 8, p. 1015–1049. 2011.

AMORIM, G. A. M. F. **Filmes nanocompósitos poli(butileno adipato co-tereftalato)/argila organofílica**. Brasil. 2017. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

ANDRADY, A. L. **Plastics and environmental sustainability**. Wiley, 2015. ISBN 9781119009399.

ARROYO, M.; ZITZUMBO, R.; AVALOS, F. Composites based on pp/epdm blends and aramid short fibres. morphology/behaviour relationship. **Polymer**, v. 41, n. 16, p. 6351–6359. 2000.

AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; ORSELLO, G.; RAIMO, M.; **Poly(3-hydroxy butyrate)/poly(methyleneoxide) blends: thermal, crystallization and mechanical behaviour**. *Polymer*, 1997.

AZEVEDO, J. B.; VIANA, J. D.; CARVALHO, L. H. De; CANEDO, E. L. Caracterização de compósitos obtidos a partir de polímero biodegradável e casca de arroz utilizando duas técnicas de processamento. **Matéria**, v. 21, n. 2, p. 391–406. 2000.

BABETTO, A. S.; AGNELLI, J. A. M.; BETTINI, S. H. P. Avaliação de sistemas pró-degradantes na degradação termooxidativa do pead. *Polímeros* v.25, p.68-76. 2015.

BARHOUMI, N.; JAZIRI, M.; MASSARDIER, V.; CASSAGNAU, P. Valorization of poly(butylene terephthalate) wastes by blending with virgin polypropylene: effect of the composition and the compatibilization. **Polymer engineering & science**, v. 48, n. 8, p. 1592–1599. 2008.

BASF, A. G. **Ecoflex®: biodegradable plastic. basf plastics - applications, range, properties, precessing**. 2003.

BASTIOLI, C.; LIMITED, R. T. **Handbook of biodegradable polymers**. Rapra Technology, 2005. ISBN 9781859573891.

BENSAAD, F.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. Effects of calcium stearate as pro-oxidant agent on the natural aging of polypropylene. **Journal of polymer engineering**, v. 38, n. 8, p. 715–721. 2018.

BERNA, J. M. El envejecimiento ambiental de los materiales poliméricos. características para su evaluación y métodos de ensayo (ii parte). **Revista de plásticos modernos**, v. 61, n. 19, p. 226–236. 1991.

BOMTEMPO, J. V. **Innovation et organisation: le cas de l'industrie des polymeres**. Paris: L'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1994.

BRACCONI, P.; ANDRÈS, C.; NDIAYE, A. Structural properties of magnesium stearate pseudopolymorphs: effect of temperature. **International journal of pharmaceutics**, v. 262, n. 1, p. 109–124. 2003.

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 79–84. 2009.

CALVERT, P. D.; RYAN, T. G. Reversible secondary crystallization during cooling of polypropylene. **Polymer**, v. 25, n. 7, p. 921–926. 1984.

CANEDO, E. L. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2010. ISBN 9788521617556.

CAPELAS, A.; ESTEVAN, A.; JOHN, L.; PUCCIA, M. B.; SHIRTS, M.; ARIMA, K.; GUERRA, O. Lixo plástico. **O impacto do lixo plástico no meio ambiente e as soluções para evitar que ele sufoque o planeta**, 2014. Disponível em: <<http://viajeaquil.abril.com.br/materias/sumario-lixo-plastico>>.

CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. The photooxidative degradation of polypropylene. part i. photooxidation and photoinitiation processes. **Journal of macromolecular science, part c: polymer reviews**, v. 14, n. 1, p. 65–106. 1976.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly(lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 2, p. 116–125. 2010.

CARVALHO, G. M. X. De; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 98–103. 2007

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas phb/copoliésteres biodegradáveis: biodegradação em solo. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 115–122. 2013.

CECERE, A.; GRECO, R.; RAGOSTA, G.; SCARINZI, G.; TAGLIALATELA, A. Rubber toughened polybutylene terephthalate: influence of processing on morphology and impact properties. **Polymer**, v. 31, n. 7, p. 1239–1244. 1990.

CHEMICALBOOK Cobalt stearate 2016a Disponível em:
<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4710660.htm
>.

_____Magnesium stearate 2016b Disponível em:
<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb5330900.htm
>.

CHEMICALBOOKZinc stearate 2016c Disponível em:
<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9677027.htm
>.

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

CHOMNUTCHA, B.; CHARNWIT, K.; THANAWADEE, L.. Degradation of poly (lactic acid) under simulated landfill condit...: ingenta connect. **Environment and natural resources journal**, v. 14, n. 2, p. 1–9. 2017

CONTAT-RODRIGO, L. Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 11, p. 2117–2124. 2013.

COPINET, A.; BERTRAND, C.; GOVINDIN, S.; COMA, V.; COUTURIER, Y. Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 763–773. 2004.

CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; GUEDES, C. G. F.; ROSA, D. S. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(ϵ -caprolactone)/zein blends. **Polymers for advanced technologies**, v. 15, n. 6, p. 340–345. 2004.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer testing**, v. 42, p. 115–121. 2015.

COSTA, J. V. G.; BARDI, M. A. G.; MUNHOZ, M. M. L.; MACHADO, L. D. B. Caracterização de filmes de polietileno de baixa densidade aditivados com agentes pró-degradantes. **Revista iberoamericana de polímeros**, v. 17, n. 1, p. 20–30. 2016.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. **Structure and rheology of molten polymers**. 2006. ISBN 978-3-446-21771-3.

DREIBLATT, A.; CANEDO, E. Distribution of specific energy in twin-screw corotating extruders using one-dimensional process simulation adam dreiblatt , century extrusion , traverse city , mi. **SPE antec**, n. 1, p. 993–999. 2012.

EBNESAJJAD, S. **Handbook of biopolymers and biodegradable plastics : properties, processing, and applications**. 2013. ISBN 9781455728343.

ELEKEIROZ Manual completo. 2008 Disponível em: <<http://www.elekeiroz.com.br/PT/produtos/Documents/Manual Completo.pdf>>.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B. Dos; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química nova**, v. 29, n. 4, p. 674–680. 2006.

FENG, J.; CHEN, M.; HUANG, Z.; GUO, Y.; HU, H. Effects of mineral additives on the β -crystalline form of isotactic polypropylene. **Journal of applied polymer science**, v. 85, n. 8, p. 1742–1748. 2002.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A. De; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, 2012. v. 22, p. 61–68.

GAN, P. P.; PAUL, D. R. Phase behavior of blends of styrene/maleic anhydride copolymers. **Journal of applied polymer science**, 1994. v. 54, n. 3, p. 317–331.

GÖNEN, M.; EGBUCHUNAM, T. O.; BALKÖSE, D.; İNAL, F.; ÜLKÜ, S. Preparation and characterization of magnesium stearate, cobalt stearate, and copper stearate and their effects on poly(vinyl chloride) dehydrochlorination. **Journal of vinyl and additive technology**, v. 21, n. 4, p. 235–244. 2015.

HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (pla) composites: a comparative study. **Composites science and technology**, v. 66, n. 11–12, p. 1813–1824. 2006.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N.; EL-DIN, M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. . **Ozone: science & engineering**, v. 28, n. 6, p. 353–414. 2006.

KALE, G.; AURAS, R.; SINGH, S. P. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. **Journal of polymers and the environment**, v. 14, n. 3, p. 317–334. 2006.

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. C. Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system. **Journal of applied polymer science**, v. 79, n. 12, p. 2309–2316. 2001

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 12, p. 2641–2647. 2010.

KONDURI, M. K. R.; KOTESWARAREDDY, G.; ROHINI KUMAR, D. B.; VENKATA REDDY, B.; LAKSHMI NARASU, M. Effect of pro-oxidants on biodegradation of polyethylene (ldpe) by indigenous fungal isolate, *aspergillus oryzae*. **Journal of applied polymer science**, v. 120, n. 6, p. 3536–3545. 2011.

KOPINKE, F. D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—i: poly(β -hydroxybutyric acid). **Polymer degradation and stability**, v. 52, n. 1, p. 25–38. 1996.

KUTZ, M. **Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications: second edition**. 2016. ISBN 9780323390408 (ISBN).

LAYCOCK, B.; NIKOLIĆ, M.; COLWELL, J. M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. **Lifetime prediction of biodegradable polymers**. **Progress in polymer science**. Pergamon. 2017.

MADHU, G.; MANDAL, D. K.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K. Thermal degradation kinetics and lifetime of hdpe/plla/pro-oxidant blends. **Journal of polymer engineering**, v. 36, n. 9, p. 917–931. 2016.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. Edgar Blücher, 1999. ISBN 9788521202479.

MARK, J. E. **Physical properties of polymers handbook**. Springer, 2007. ISBN 9780387690025.

MEI, L. H. I.; ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Polímeros biodegradáveis**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012. ISBN 9788570065063.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. John Wiley, 2009. ISBN 9780471769170.

MOHAMED, A.; GORDON, S. H.; BIRESAW, G. Polycaprolactone/polystyrene bioblends characterized by thermogravimetry, modulated differential scanning calorimetry and infrared photoacoustic spectroscopy. **Polymer degradation and stability**, v. 92, n. 7, p. 1177–1185. 2007.

MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MOLLICK, M. M. R.; MAITY, D.; RANJAN SAHA, N.; RANGARAJAN, V.; RANA, D.; SEN, R.; CHATTOPADHYAY, D. Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, 5 abr. v. 131, n. 7. 2014.

MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 10, p. 1988–1993. 2010.

OGIER, L.; RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene. **Journal of materials science**, v. 30, n. 9, p. 2364–2376. 1995.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials science and engineering c**, v. 39, n. 1, p. 35–39. 2014.

OLIVEIRA, T. A.; OLIVEIRA, R. R.; BARBOSA, R.; AZEVEDO, J. B.; ALVES, T. S. Effect of reprocessing cycles on the degradation of pp/pbat-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate polymers**, v. 168, p. 52–60. 2017.

OSAWA, Z.; TSURUMI, K. Evaluation of some commercial copper deactivators by chemiluminescence. **Polymer degradation and stability**, v. 26, n. 2, p. 151–160. 1989.

PABIOT, J.; VERDU, J. The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging. **Polymer engineering and science**, v. 21, n. 1, p. 32–38. 1981.

PALSIKOWSKI, P. A.; KUCHNIER, C. N.; PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R. Biodegradation in soil of pla/pbat blends compatibilized with chain extender. **Journal of polymers and the environment**, v. 26, n. 1, p. 330–341. 2018.

PAOLI, M. A. DE. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber, 2009. ISBN 9788588098442.

PARTICLESCIENCES. Hot melt extrusion. **Particle sciences - technical**. 2011. Disponível em: <<http://www.particlesciences.com/news/technical-briefs/2011/hot-melt-extrusion.html>>.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas pvc/nbr. **Polímeros**, v. 16, p. 174–181. 2006.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends: formulation and performance, performance**. Wiley, 2000. ISBN 9780471352808.

QIN, H.; ZHANG, S.; LIU, H.; XIE, S.; YANG, M.; SHEN, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 3149–3156. 2005.

QUERO, E.; MÜLLER, A. J.; SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Isothermal cold-crystallization of pla/pbat blends with and without the addition of acetyl tributyl citrate. **Macromolecular chemistry and physics**, v. 213, n. 1, p. 36–48. 2012.

RABEK, J. F. **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. Springer, 2012. ISBN 9401045569.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Artliber, 2000. ISBN 9788588098015.

RABELLO, M. R.; WHITE, J. Photodegradation of polypropylene mouldings containing weld lines: mechanical properties and surface cracking. **Plastics rubber and composites processing and applications**, v. 25, n. 5, p. 237–248. 1996.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — i. chemi-crystallization. **Polymer**, v. 38, n. 26, p. 6379–6387. 1997a.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Photodegradation of polypropylene containing a nucleating agent. **Journal of applied polymer science**, v. 64, n. 13, p. 2505–2517. 1997b.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno: um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros**, v. 7, n. 2, p. 47–57. 1997c.

RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. **Polymer-plastics technology and engineering**, v. 34, n. 1, p. 41–63. 1995.

RAUWENDAAL, C. **Mixing in polymer processing**. Taylor & Francis, 1991. ISBN 9780824785215.

_____. **Polymer extrusion**. Hanser, 2001. ISBN 9781569903216.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities. **Progress in polymer science**, v. 38, n. 10–11, p. 1653–1689. 2013.

ROOVER, B. De; DEVAUX, J.; LEGRAS, R. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. **Journal of polymer science part a: polymer chemistry**, v. 34, n. 7, p. 1195–1202. 1996.

ROSA, D. S.; GRILLO, D.; BARDI, M. A. G.; CALIL, M. R.; GUEDES, C. G. F.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Mechanical, thermal and morphological characterization of polypropylene/biodegradable polyester blends with additives. **Polymer testing**, v. 28, n. 8, p. 836–842. 2009.

_____; GUEDES, C. G. F.; CARVALHO, C. L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. **Journal of materials science**, v. 42, n. 2, p. 551–557. 2007.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Itatiba; Bragança Paulista: Moara; Editora Universitária São Francisco, 2003. ISBN 8586965677 9788586965678.

ROY, P. K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHOUDHARY, V. Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. part-i. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 9, p. 1980–1988. 2006.

SANTOS, P. A. **Avaliação do efeito pró-oxidante no PP, em blendas com PHB, visando a biodegradação**. 2011. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP

SCOTT, G. **Degradable polymers: principles and applications**. Springer Netherlands, 2013. ISBN 9789401712170.

_____; LEMAIRE, J.; JAKUBOWICZ, I.; OJEDA, T.; HEBBAR, P. OPA responds to attack from hydro-bio industry 2010 Disponível em: <<http://www.biodeg.org>>.

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, n. Supplement C, p. 213–219. 2013.

SHAHLARI, M.; LEE, S. Mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid) blended with organically modified silicate layers. **Polymer engineering & science**, v. 52, n. 7, p. 1420–1428. 2012.

SHARMA, R.; RAY, A. R. Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. **Journal of macromolecular science, part c**, v. 35, n. 2, p. 327–359. 1995.

SHI, D.; HU, G.-H.; LI, R. K. Y. Concept of nano-reactor for the control of the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. **Chemical engineering science**, v. 61, n. 11, p. 3780–3784. 2006.

SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11442–11450. 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. **Spectrometric identification of organic compounds**. Wiley, 2014. ISBN 9780470616376.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. McGraw Hill Brasil, 2013. ISBN 9788580551150.

SPEIGHT, J. G. L. N. A. **Lange's handbook of chemistry**. Maidenhead: McGraw-Hill Professional, 2005. ISBN 0071432205 9780071432207.

SPERLING, L. H. **Polymeric multicomponent materials: an introduction**. Wiley, 1997. ISBN 9780471041382.

SUN, Y. J.; HU, G. H.; LAMBLA, M.; KOTLAR, H. K. In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. **Polymer**, v. 37, n. 18, p. 4119–4127. 1996.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. Wiley, 2006. ISBN 9780471792765.

TEYSSIE, P.; FAYT, R.; JÉRÔME, R. Study and control of polymer blends morphology and related properties. **Makromolekulare chemie. macromolecular symposia**, mar. v. 16, n. 1, p. 41–56. 1988.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Hanser Gardner Publications, 1990. ISBN 9781569901045.

WANG, K.; ADDIEGO, F.; BAHLOULI, N.; AHZI, S.; RÉMOND, Y.; TONIAZZO, V.; MULLER, R. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 8, p. 1475–1484. 2012.

WANG, Y.; CHEN, F.-B.; LI, Y.-C.; WU, K.-C. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites part b: engineering**, v. 35, n. 2, p. 111–124. 2004.

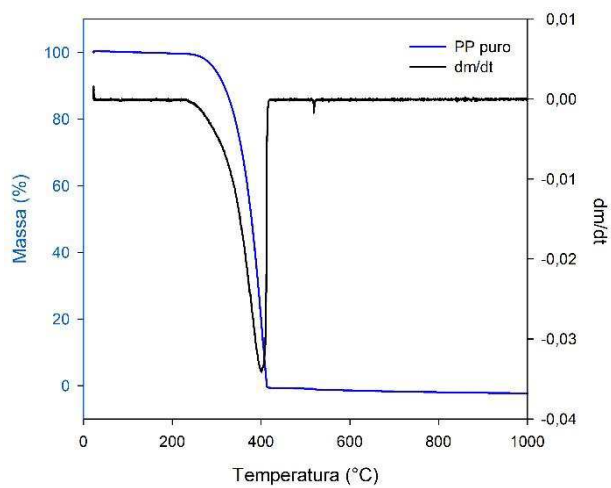
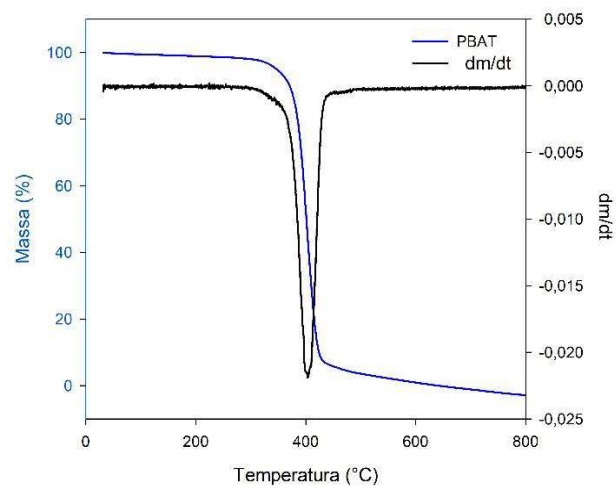
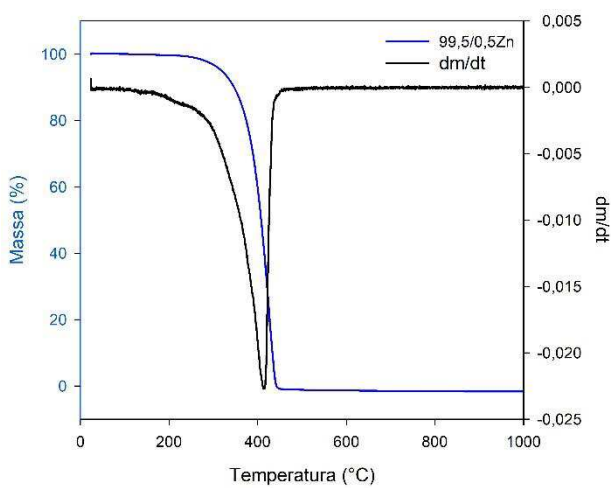
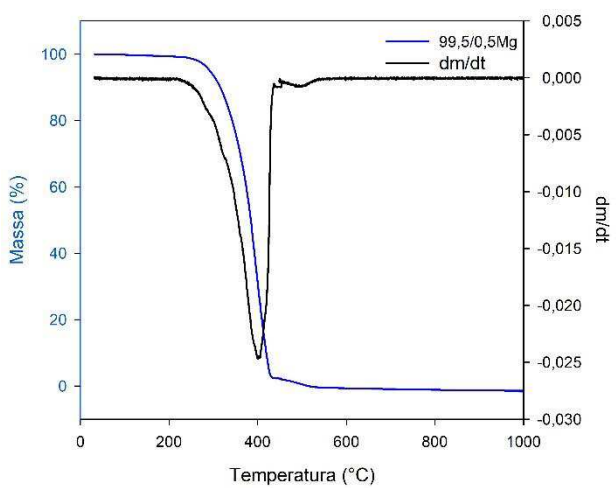
WITZKE, D. R. **Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers**. Michigan State University. Department of Chemical Engineering, 1997.

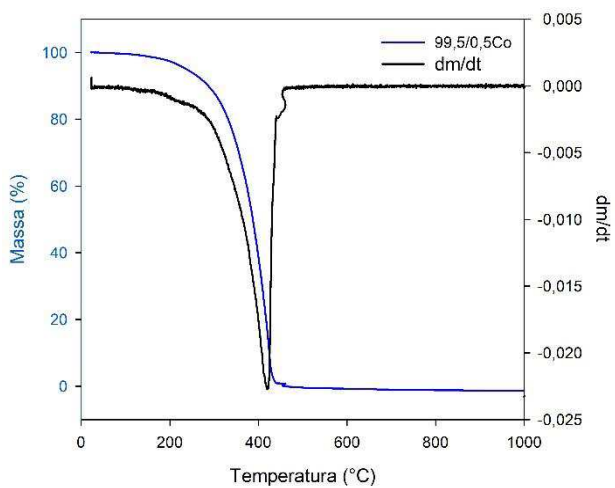
WU, C.-S. Antibacterial and static dissipating composites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 47, n. 13, p. 3091–3098. 2009.

ZANJANIJAM, A. R.; HAKIM, S.; AZIZI, H.; TRIPATHY, A. R.; CHEN, W.; KUKUREKA, S. N.; MACKNIGHT, W. J.; XU, B.; TOUTANJI, H. A.; GILBERT, J.; HAJIAN, M.; KOOHMAREH, G. A.; RASTGOO, M.; HAJIAN, M.; REISI, M. R.; KOOHMAREH, G. A.; JAM, A. R. Z.; FERNANDEZ, M. D.; FERNANDEZ, M. J.; *et al.* Morphological, dynamic mechanical, rheological and impact strength properties of the pp/pvb blends: the effect of waste pvb as a toughener. **RSC adv.** v. 6, n. 50, p. 44673–44686. 2016.

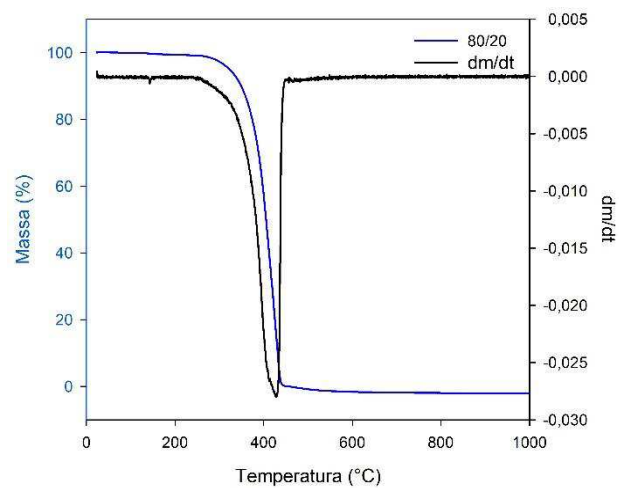
APÊNDICES

APÊNDICE A - Curvas TG/DTG: PP (a), PBAT (b), 99,5/0,5Zn (c), 99,5/0,5Mg (d), 99,5/0,5Co (e), 80/20 (f), 75/20/5 (g), 74,5/20/5/05Zn (h), 74,5/20/5/05Mg (i) e 74,5/20/5/05Co (j).

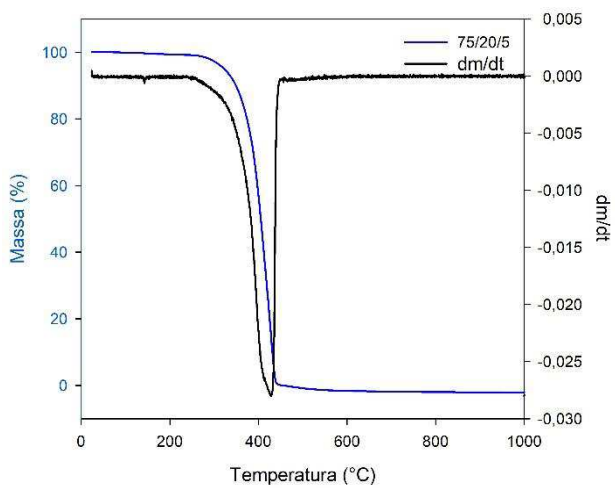
**(a)****(b)****(c)****(d)**



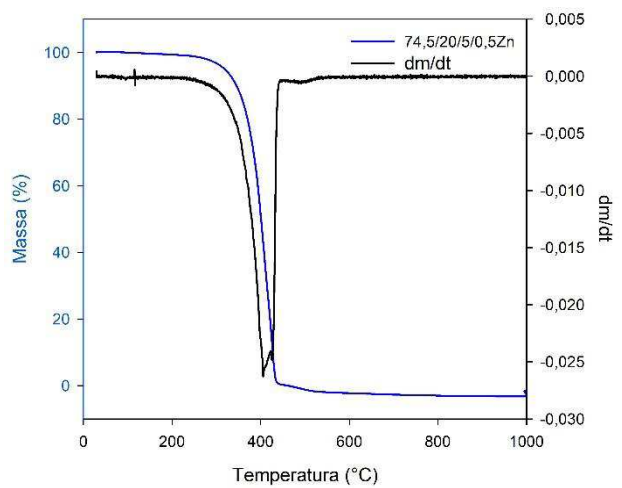
(e)



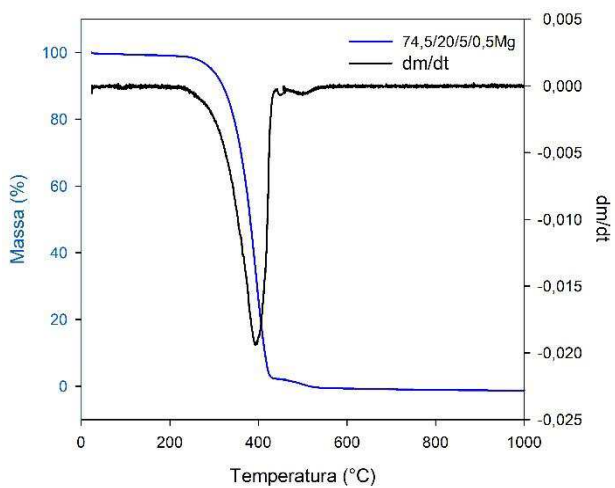
(f)



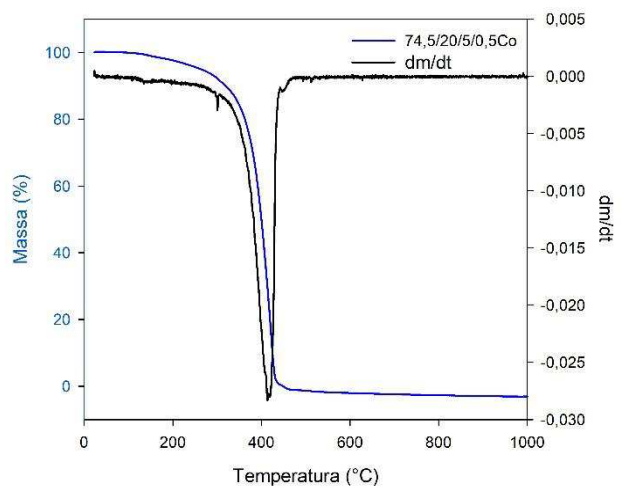
(g)



(h)

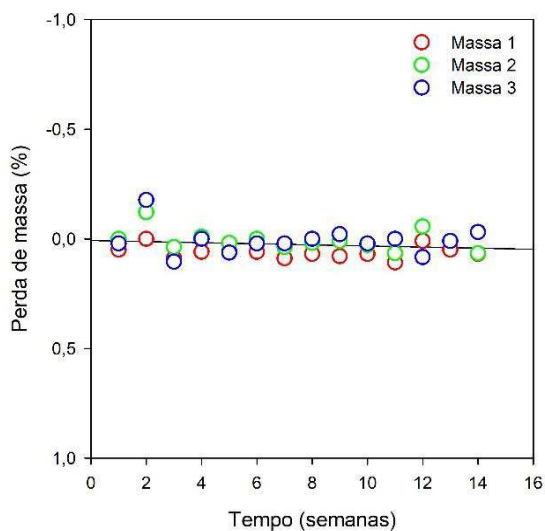


(i)

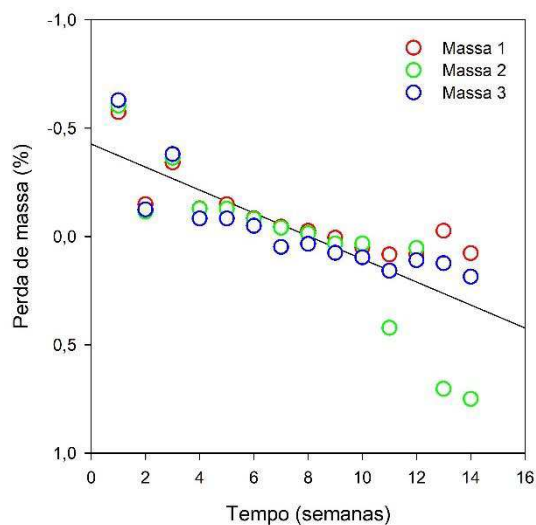


(j)

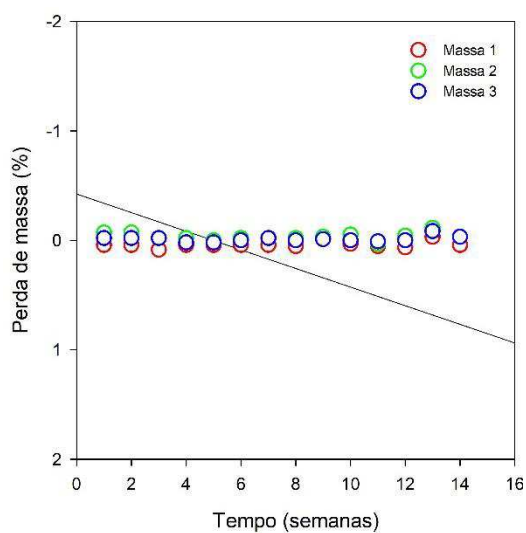
APÊNDICE B - Perda de massa em função do tempo para biodegradação:
PP (a), PBAT (b), 99,5/0,5Zn (c), 99,5/0,5Mg (d), 99,5/0,5Co (e), 75/20/5 (f),
74,5/20/5/05Zn (g), 74,5/20/5/05Mg (h) e 74,5/20/5/05Co (i).



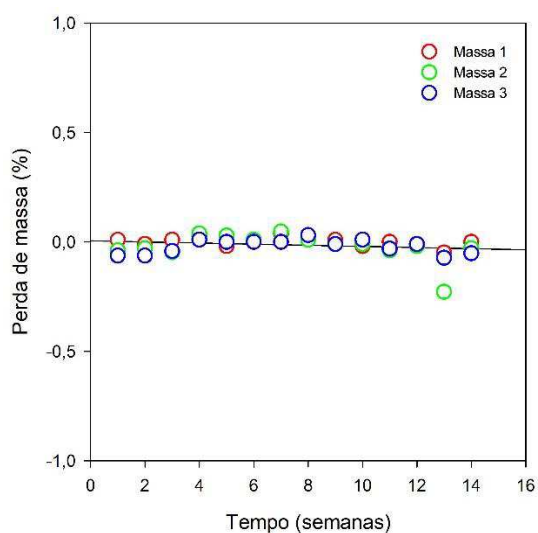
(a)



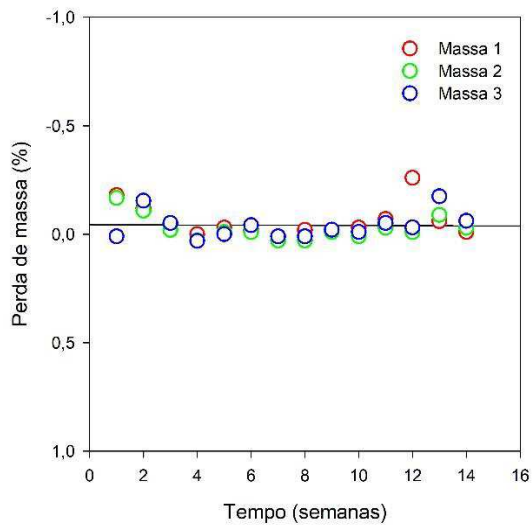
(b)



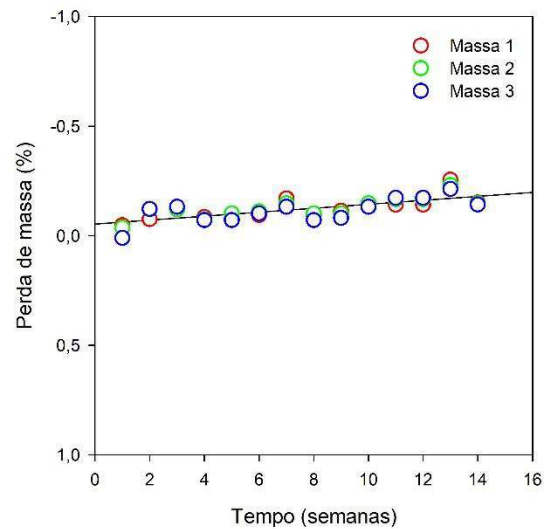
(c)



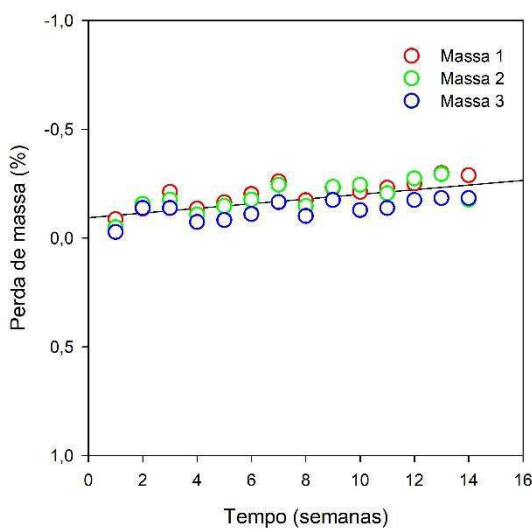
(d)



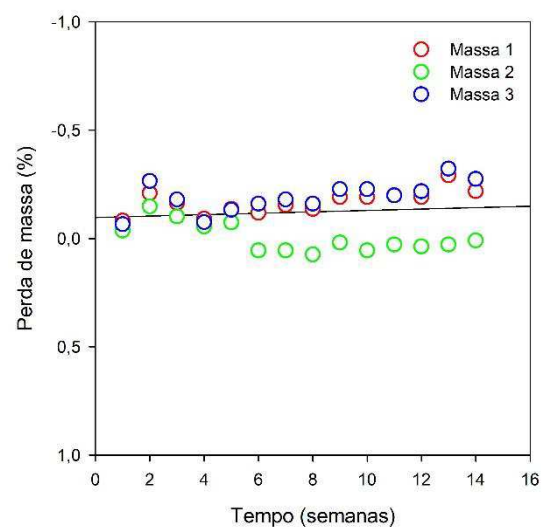
(e)



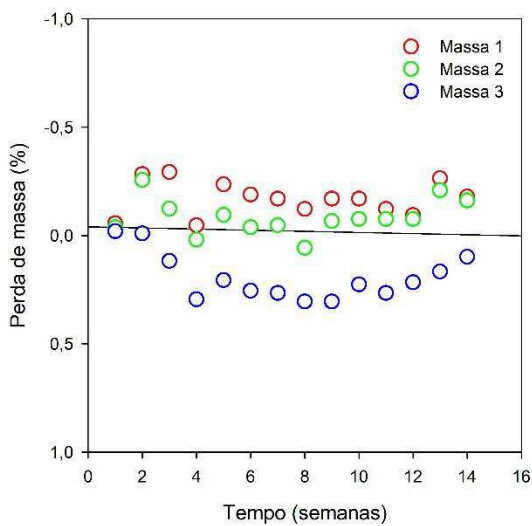
(f)



(g)

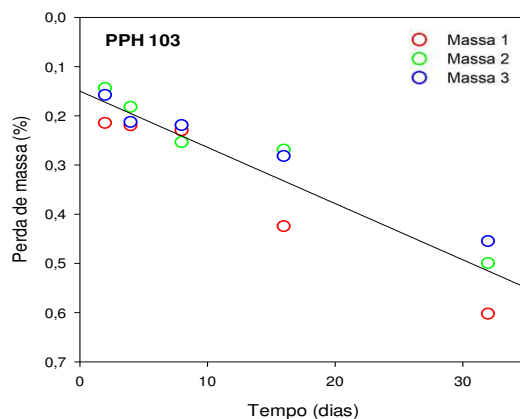


(h)



(i)

APÊNDICE C - Perda de massa em função do tempo para degradação térmica com análise estatística: PPH 103 (a), 99,5/0,5Zn (b), 99,5/0,5Mg (c), 99,5/0,5Co (d), 75/20/5 (e), 74,5/20/5/05Zn (f), 74,5/20/5/05Mg (g) e 74,5/20/5/05ZCo (h).



Regressão Não Linear

Data Source: PPH 103 em Degradação Térmica João

Equation: Polynomial; Linear

$f = y_0 + a \cdot x$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9391	0,8820	0,8729	0,0490

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	0,1499	0,0191	7,8269	<0,0001
a	0,0114	0,0012	9,8552	<0,0001

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	1,5079	0,7540
Residual	13	0,0312	0,0024
Total	15	1,5391	0,1026

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,2331	0,2331	97,1251	<0,0001
Residual	13	0,0312	0,0024		
Total	14	0,2643	0,0189		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,2326)

W Statistic= 0,9254 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,1100)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(10)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

'Automatic' Initial Parameter Estimate Functions

F(q) = ape(x,y; 1,0,1)

[Parameters]

y0 = F(0)[1] "Auto" {{previous: 0,149864}} {{MinRange: -12.3}} {{MaxRange: 36.9}}

a = F(0)[2] "Auto" {{previous: 0,0114249}} {{MinRange: -4.5}} {{MaxRange: 1.5}}

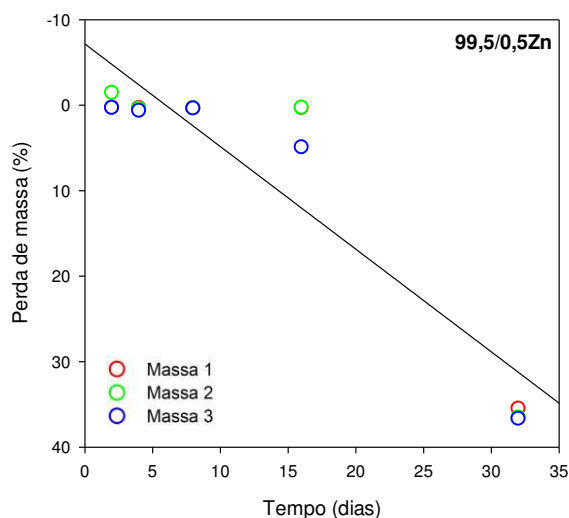
[Equation]

f = y0+a*x

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

(a)



Regressão Não Linear

Data Source: 99,5/05Zn em Degradação Térmica João

Equation: Polynomial; Linear

$f = y_0 + a * x$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9150	0,8371	0,8246	6,2048

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	-7,1623	2,4253	-2,9532	0,0112
a	1,2003	0,1468	8,1745	<0,0001

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression 2	3467,0495	1733,5248	
Residual 13	500,4956	38,4997	
Total 15	3967,5451	264,5030	

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression 1	2572,6620	2572,6620	66,8230		<0,0001
Residual 13	500,4956	38,4997			
Total 14	3073,1576	219,5113			

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,0058)

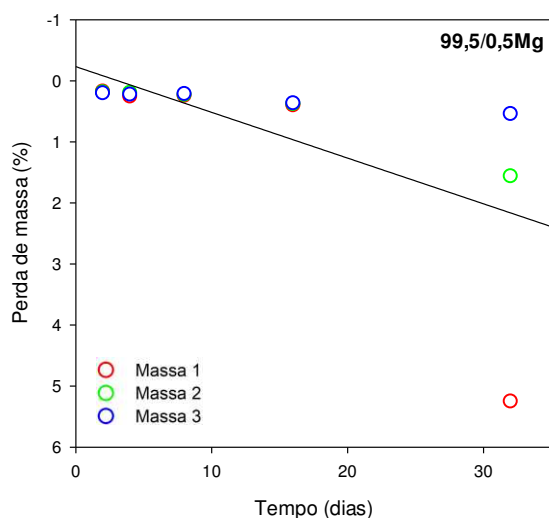
W Statistic= 0,8150 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = <0,0001)

Fit Equation Description:

```
[Variables]
x = col(1)
y = col(12)
reciprocal_y = 1/abs(y)
reciprocal_ysquare = 1/y^2
reciprocal_pred = 1/abs(f)
reciprocal_predsqr = 1/f^2
'Automatic Initial Parameter Estimate Functions
F(q) = ape(x;y;1;0;1)
[Parameters]
y0 = F(0)[1] "Auto {{previous: -7,16227}} {{MinRange: -12.3}} {{MaxRange: 36.9}}
a = F(0)[2] "Auto {{previous: 1,20033}} {{MinRange: -4.5}} {{MaxRange: 1.5}}
[Equation]
f = y0+a*x
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
```

(b)



Regressão Não Linear

Data Source: 99,5/05Mg em Degradação Térmica João

Equation: Polynomial; Linear

$f = y_0 + a \cdot x$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,6472	0,4188	0,3741	1,0339

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	-0,2320	0,4041	-0,5740	0,5758
a	0,0749	0,0245	3,0608	0,0091

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	17,2960	8,6480
Residual	13	13,8973	1,0690
Total	15	31,1933	2,0796

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	10,0151	10,0151	9,3684	0,0091
Residual	13	13,8973	1,0690		
Total	14	23,9124	1,7080		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,0010)

W Statistic= 0,7529 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,0013)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(18)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

'Automatic Initial Parameter Estimate Functions

F(q) = ape(x,y;1;0;1)

[Parameters]

y0 = F(0)[1] "Auto" {{previous: -0,231955}} {{MinRange: -12.3}} {{MaxRange: 36.9}}

a = F(0)[2] "Auto" {{previous: 0,0748919}} {{MinRange: -4.5}} {{MaxRange: 1.5}}

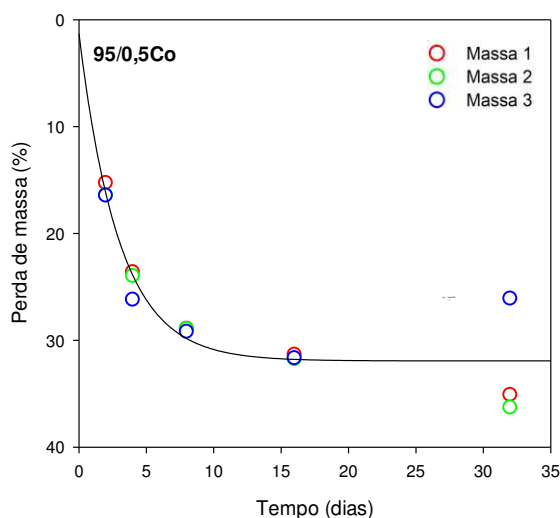
[Equation]

f = y0+a*x

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

(c)



Regressão Não Linear

Data Source: 99,5/05Co em Degradação Térmica João

Equation: Exponential Decay; Single, 3 Parameter

$f = y_0 + a \cdot \exp(-b \cdot x)$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9393	0,8823	0,8627	2,4446

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	31,9270	1,0149	31,4575	<0,0001
a	-30,6208	6,4985	-4,7120	0,0005
b	0,3357	0,0931	3,6078	0,0036

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	3	11273,3068	3757,7689
Residual	12	71,7127	5,9761
Total	15	11345,0195	756,3346

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	537,7094	268,8547	44,9886	<0,0001
Residual	12	71,7127	5,9761		
Total	14	609,4222	43,5302		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,0153)

W Statistic= 0,8460 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,1421)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(2)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

'Automatic Initial Parameter Estimates

yhat(q) = q[size(q)]

[Parameters]

y0 = yhat(y) * Auto {{previous: 31,927}}

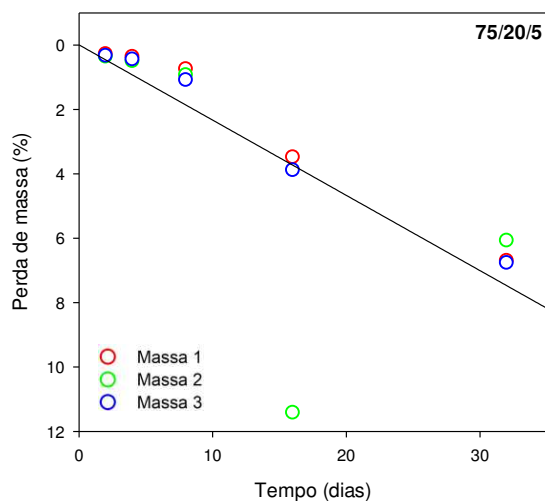
a = max(y - yhat(y)) * Auto {{previous: -30,6208}}

b = if(x50(x; y - yhat(y)) = 0; 1; -ln(.5) / x50(x; y - yhat(y))) * Auto {{previous: 0,33572}}

[Equation]

f = y0 + a * exp(-b * x)

(d)



Regressão Não Linear

Data Source: 75/20/5 em Degradação Térmica João

Equation: Polynomial; Linear

$f = y_0 + a * x$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,7730	0,5975	0,5665	2,2486

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	-0,0075	0,8789	-0,0086	0,9933
a	0,2338	0,0532	4,3928	0,0007

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	222,9480	111,4740
Residual	13	65,7331	5,0564
Total	15	288,6811	19,2454

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	97,5712	97,5712	19,2966	0,0007
Residual	13	65,7331	5,0564		
Total	14	163,3043	11,6646		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = <0,0001)

W Statistic= 0,4694 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,0183)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(20)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

'Automatic Initial Parameter Estimate Functions

F(q) = ape(x;y;1;0;1)

[Parameters]

y0 = F(0)[1] "Auto" {{previous: -0,00751527}} {{MinRange: -12.3}} {{MaxRange: 36.9}}

a = F(0)[2] "Auto" {{previous: 0,233759}} {{MinRange: -4.5}} {{MaxRange: 1.5}}

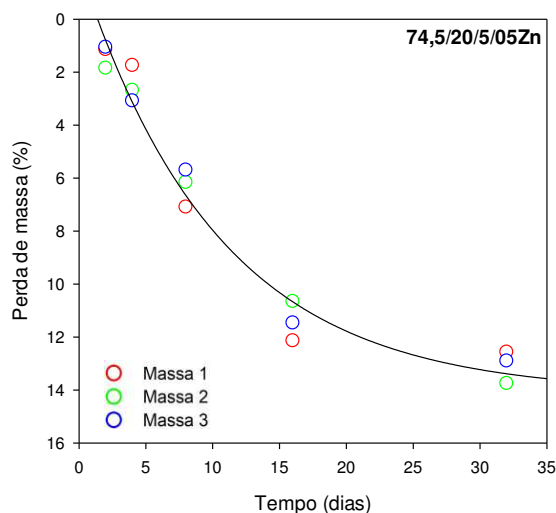
[Equation]

f = y0+a*x

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

(e)



Regressão Não Linear

Data Source: 74,5/20/5/05Zn em Degradação Térmica João

Equation: Exponential Decay; Single, 3 Parameter

$f = y_0 + a \cdot \exp(-b \cdot x)$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9869	0,9740	0,9697	0,8474

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	14,1242	0,7564	18,6732	<0,0001
a	-16,1473	0,7623	-21,1832	<0,0001
b	0,0964	0,0150	6,4337	<0,0001

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	3	1043,8721	347,9574
Residual	12	8,6166	0,7181
Total	15	1052,4887	70,1659

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	322,6715	161,3358	224,6849	<0,0001
Residual	12	8,6166	0,7181		
Total	14	331,2882	23,6634		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,9952)

W Statistic = 0,9861 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,6203)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

y = col(26)

reciprocal_y = 1/abs(y)

reciprocal_ysquare = 1/y^2

reciprocal_pred = 1/abs(f)

reciprocal_predsqr = 1/f^2

'Automatic Initial Parameter Estimates

yhat(q) = q[size(q)]

[Parameters]

y0 = yhat(y) "Auto" { {previous: 14,1242} }

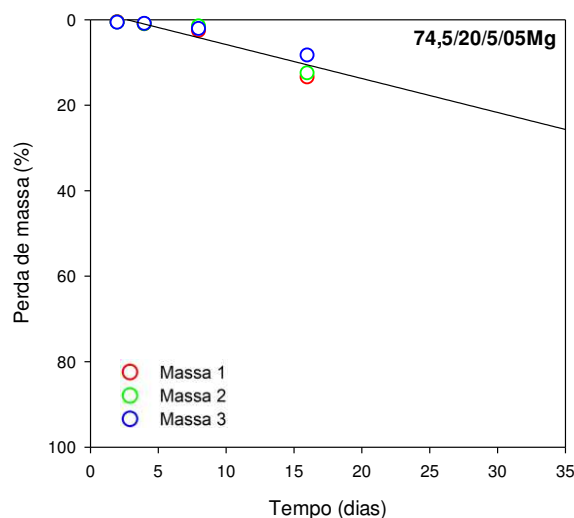
a = max(y)-yhat(y) "Auto" { {previous: -16,1473} }

b = if(x<50(x;y-yhat(y))=0; 1; -ln(.5)/x<50(x;y-yhat(y))) "Auto" { {previous: 0,0964242} }

[Equation]

f = y0+a*exp(-b*x)

(f)



Regressão Não Linear

Data Source: 74,5/20/5/05Mg em Degradação Térmica João

Equation: Polynomial; Linear

$f = y_0 + a * x$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9276	0,8604	0,8465	1,8797

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	-2,1460	0,9330	-2,3001	0,0442
a	0,7946	0,1012	7,8522	<0,0001

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	392,4013	196,2007
Residual	10	35,3332	3,5333
Total	12	427,7345	35,6445

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	217,8566	217,8566	61,6578	<0,0001
Residual	10	35,3332	3,5333		
Total	11	253,1898	23,0173		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,4958)

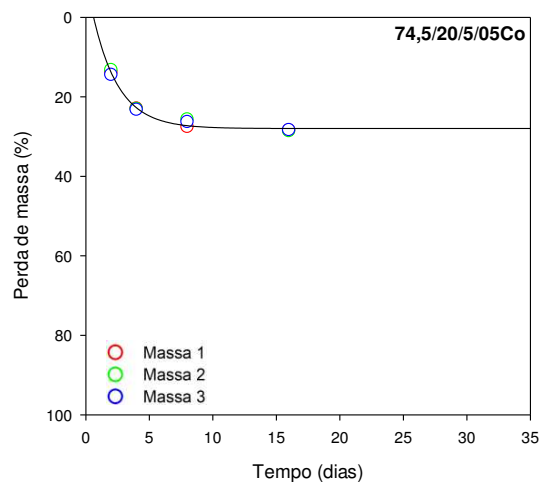
W Statistic= 0,9398 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,0071)

Fit Equation Description:

[Variables]
x = col(1)
y = col(30)
reciprocal_y = 1/abs(y)
reciprocal_ysquare = 1/y^2
reciprocal_pred = 1/abs(f)
reciprocal_predsqr = 1/f^2
'Automatic Initial Parameter Estimate Functions
F(q) = apc(x;y;1;0;1)
[Parameters]
y0 = F(0)[1] "Auto" {previous: -2,14603} {{MinRange: -12.3}} {{MaxRange: 36.9}}
a = F(0)[2] "Auto" {previous: 0,79465} {{MinRange: -4.5}} {{MaxRange: 1.5}}
[Equation]
f = y0+a*x
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y

(g)



Regressão Não Linear

Data Source: 74,5/20/5/05Co em Degradação Térmica João
Equation: Exponential Decay; Single, 3 Parameter
 $f = y_0 + a \cdot \exp(-b \cdot x)$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9928	0,9857	0,9826	0,7764

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	27,9695	0,3828	73,0660	<0,0001
a	-37,9653	4,1195	-9,2161	<0,0001
b	0,4975	0,0541	9,1954	<0,0001

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	3	6712,8764	2237,6255
Residual	9	5,4259	0,6029
Total	12	6718,3022	559,8585

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	2	374,9709	187,4854	310,9860	<0,0001
Residual	9	5,4259	0,6029		
Total	11	380,3968	34,5815		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,0195)

W Statistic= 0,8273 Significance Level = <0,0001

Constant Variance Test Passed (P = 0,2947)

Fit Equation Description:

```
[Variables]
x = col(1)
y = col(34)
reciprocal_y = 1/abs(y)
reciprocal_ysquare = 1/y^2
reciprocal_pred = 1/abs(f)
reciprocal_predsqr = 1/f^2
'Automatic Initial Parameter Estimates
yhat(q) = q[size(q)]
[Parameters]
y0 = yhat(y) "Auto" {{previous: 27,9695}}
a = max(y)-yhat(y) "Auto" {{previous: -37,9653}}
b = if(x>50(x;y-yhat(y))=0; 1; -ln(.5)/x50(x;y-yhat(y))) "Auto" {{previous: 0,497464}}
[Equation]
f = y0+a*exp(-b*x)
```

(h)

ANEXOS

ANEXO A – Ficha técnica Polipropileno (PPH – 103)



Data Sheet
Review 11 (September/17)

Polypropylene H 103

Sub-group:
Homopolymer

Description:
H 103 is a high melt flow rate additivated homopolymer used for general purposes. The product exhibits excellent processing performance on injection moulding applications.

Applications:
Thin-walled packages for food and cosmetics; Toys; Household appliances; Sealed bottle caps; Compounds; Coating for raffia bags or big-bag.

Processing:
Injection Moulding
Extrusion Coating

Control Property:

	ISO Method	Units	Values
Melt Flow Rate (230°C/2.16 kg)	1133	g/10 min	40

Typical Properties^{a)}:

	ISO Method	Units	Values
Density	1183-1	g/cm ³	0.905
Flexural Modulus – 1% secant	178	MPa	1350
Tensile Strength at Yield	527-1	MPa	34
Tensile Elongation at Yield	527-1	%	12
Rockwell Hardness (R Scale)	2039-2	-	101
Notched Izod Impact Strength at 23°C	180	kJ/m ²	2.1
Deflection Temperature under Load at 0.455 MPa	75-1/75-2	°C	98
Deflection Temperature under Load at 1.820 MPa	75-1/75-2	°C	55
Vicat Softening Temperature at 10 N	306	°C	156

a) Injection molded specimen according to ISO 294.

Final Remarks:

1. This resin meets the requirements for olefin polymers as defined in 21 CFR, section 177.1520 issued by FDA – Food and Drug Administration in force on the date of publication of this specification. The additives present are covered in appropriate regulation by FDA.
2. The information presented in this Data Sheet reflects typical values obtained in our laboratories, but should not be considered as absolute or as warranted values. Only the properties and values mentioned on the Certificate of Quality are considered as guarantee of the product.
3. In some applications, Braskem has developed tailor-made resins to reach specific requirements.
4. In case of doubt regarding utilization, or for other applications, please contact our Technical Assistance.
5. For information about safety, handling, individual protection, first aids and waste disposal, please see MSDS. CAS Registry number: 9003-07-0.
6. The mentioned values in this report can be changed at any moment without Braskem previous communication.
7. Braskem does not recommend the use of this product in the manufacturing of packages, components or any other type of product that is going to be used as parenteral solutions storing neither have any internal contact with human body. Concerning the packages, components or any other type of product that will be in contact with parenteral solutions, it is the client's responsibility to perform necessary evaluations in order to validate compliance with specific legislation applicable, once Braskem does not have enough information to recommend the product use at different applications and specific conditions.
8. This resin does not contain the substance Bisphenol A (BPA, CAS # No. 80-05-7) in its composition.

ANEXO B – Ficha técnica PBAT (Ecoflex)



Product Information

Biodegradable Polymers

Version 1.0

January 2013

G-PMS/B

ecoflex® F Blend C1200

Biodegradable polyester for compostable film

® = ecoflex is a registered trademarks of BASF SE;
Lupolen is a registered trademark of
Lyondell Basell group companies

Product description

ecoflex® F Blend C1200 is our biodegradable, statistical, aliphatic-aromatic copolyester based on the monomers 1.4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid in the polymer chain. ecoflex® F Blend C1200 will biodegrade to the basic monomers 1.4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid and eventually to carbon dioxide, water and biomass when metabolized in the soil or compost under standard conditions.

ecoflex® F Blend C1200 has properties similar to PE-LD because of its high molecular weight and its long chain branched molecular structure.

BASF
The Chemical Company

- Transparent to translucent, semi-crystalline structure with DSC melting point in the range of PE-LD: 110- 120 °C
- High ultimate elongation at break and high failure energy (dart drop)
- High, but controllable water vapour transmission rate (WVTR)
- MVR (190°C, 2.16kg): 2.5 - 4.5 ml/10 min
- Good thermostability up to 230°C
- regular predrying of pellets
- Good processability on blown film lines
- Down gaging to 10 µm possible
- Weldable and printable

ecoflex® F Blend C1200 fulfils the requirements of the European standard DIN EN 13432, the US standard ASTM D 6400 and the Japanese GreenPla standard for compostable and biodegradable polymers, because it can be degraded by micro-organisms. The biodegradation process in soil depends on the specific environment (climate, soil quality, population of micro-organisms).

ecoflex® F Blend C1200 is one of the few biodegradable plastics, which complies in its composition with the European and American food stuff legislation for food contact: EU Directive 2002/72/EC (as amended) and US food contact notification FCN 907. Specific limitations and more details are given on request. The converter or packer has to check the suitability of the article for the application.

Form supplied and storage

ecoflex® F Blend C1200 is supplied as lens shaped pellets in 1 t big bags or bulk containers. Temperatures during transportation and storage may not exceed 70°C at any time. Storage time of unopened bags may not surpass 12 month at room temperature (23°C).

Quality Control

ecoflex® F Blend C1200 is produced as a standard material in a continuous production process according to DIN EN ISO 9001:2000. The melt volume rate, MVR, at 190°C, 2.16 kg, according to ISO 1133 has been defined as specified parameter for quality control. A certificate can be provided with each lot number (10t) upon request. In order to obtain a high accuracy for the MVR measurement the granules should be dried for 30 minutes at 70°C using e. g. an electronic moisture analyser (e. g. Brabender Aquatrac plus). Other data given in our literature are typical values, which are not part of our product specification for ecoflex® F Blend C1200.

Applications

ecoflex® F Blend C1200 has been developed for the conversion to flexible films using a blown film or cast film process. Typical applications are packaging films, agricultural films and compost bags. In view of numerous factors influencing functionality and shelf life of ecoflex® films and finished articles made thereof these parameters have to be tested by the converters before utilisation.

We supply technical service information concerning the blown or cast film process with ecoflex® F Blend C1200 on demand.

Intellectual Property

It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. Some uses of ecoflex® and product obtained by use of ecoflex® are subject of intellectual property rights. Purchase of ecoflex® does not entitle the buyer or any third to produce, offer or use any blends of ecoflex® protected under property rights and all their equivalents as listed here:

- EP-B 1656423
- EP-B 937120
- EP-B 950689
- EP-B 1838784
- EP-B 947559
- EP-B 965615

Typical basic material properties of ecoflex® F Blend C1200

Property	Unit	Test Method	ecoflex® F Blend C1200	Lupolen® 2420 F
Mass density	g/cm ³	ISO 1183	1.25 - 1.27	0.924
Melt flow rate MFR 190°C, 2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	2.7 - 4.9	0.6 - 0.9
Melt volume rate MVR 190°C, 2.16 kg	ml/10 min	ISO 1133	2.5 - 4.5	0.8 - 1.2
Melting point	°C	DSC	110 - 120	111
Shore D hardness	–	ISO 868	32	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	91	96

Typical properties of ecoflex® F Blend C1200 blown film, 50 µm

Property	Unit	Test Method	ecoflex® F Blend C1200	Lupolen® 2420 F
Transparency	%	ASTM D 1003	82	89
Tensile strength	N/mm ²	ISO 527	35/44	26/20
Ultimate strength	N/mm ²	ISO 527	36/45	–
Ultimate Elongation	%	ISO 527	560/710	300/600
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	ISO 53373	24	5.5
Permeation rates:				
Oxygen (23°C, dry)	cm ³ /(m ² ·d·bar)	ASTM D 3985	1200	2900
Water vapour (23°C, 85% r.h.)	g/(m ² ·d)	ASTM F-1249	135	1.7

Note

The information submitted in this document is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance for a special purpose. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

ANEXO C – Ficha técnica POLYBOND 3150



Technical Information

www.addivant.com
Effective: 4/1/2013

POLYBOND® 3150

Polymer Modifier

POLYBOND® 3150 is a maleic anhydride modified polypropylene homopolymer.

CAS Number 9003-07-0

Typical Physical Properties of POLYBOND® 3150

Property	Typical Value	Test Based On
Appearance	Off-white Pellet	Visual
Melt Flow Rate @ 230°C, 2.16Kg	52 g/10 min	ASTM D-1238
Maleic Anhydride Content	Medium*	ASTM D-6047
Density @ 23°C	0.91 g/cm ³	ASTM D-792
Bulk Density	0.5 g/cm ³	ASTM D-1895B
Melting Point	157°C	DSC

* Medium = Maleic Anhydride Content typically in the range of 0.4 to 0.7%.

Applications

- Coupling agent for glass-filled polypropylene providing improved physical properties including strength
- Moderate coupling efficiency and Melt Flow Rate allowing use with processing equipment which does not have low feed rate capability
- Coupling agent for cellulose fiber-filled polypropylene leading to reduced water uptake and higher flexural/tensile strengths
- Compatibilizer for blends of recycled Nylon and polypropylene giving enhanced hydrolytic stability and strength properties
- Coupling agent for mineral-filled polypropylene offering improved strength and impact properties
- Tie-layer component giving improved compatibility between multilayer polar and non-polar materials.

Food Contact

POLYBOND® 3150 is approved for use under a several sections of the USA FDA 21CFR regulations as well as the European Food Regulations. Check with the Product Safety and Regulatory Affairs Department of Addivant™ for current status.

Regulatory Status

The components of POLYBOND® 3150 are listed on USA TSCA inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for POLYBOND® 3150.

Storage & Handling Precautions

Keep POLYBOND® 3150 dry prior to processing. Loss of anhydride functionality may occur due to conversion to acid groups by reaction with atmospheric moisture. Tie liners of open boxes when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, POLYBOND® 3150 can be dried in a hopper dryer or oven for three hours at 105°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of POLYBOND® 3150. Purge equipment with polypropylene before and after running POLYBOND® 3150.

For additional handling and toxicological information consult the Addivant™ Material Safety Data Sheet

The information contained herein relates to a specific Addivant™ product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant™ standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant™. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant™ and the Addivant™ logo are trademarks of Addivant™ Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2013 Addivant™ Corporation. All rights reserved.

ANEXO D - Ficha técnica dos estearatos

Product Specification**Alfa Aesar®****33238 Zinc stearate, ZnO 12.5-14%**

Product Number: 33238
CAS number: 557-05-1
MDL number: MFCD00013031
Molecular formula: $\text{Zn}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2]_2$
Molecular weight: 632.48

Product Specification

Appearance (Color): White to off-white
Form: Powder
Assay (unspecified): Softening temperature: 117 to 123 deg C
Ash: 12.5 to 14% (as ZnO)

Date of Print: January 7, 2018
Version: 1

Product Specifications are subject to amendment and may change over time.

Product Specification

Alfa Aesar[®]

A16244 Magnesium stearate

Product Number: A16244
CAS number: 557-04-0
MDL number: MFCD00036391
Molecular formula: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2]_2\text{Mg}$
Molecular weight: 591.27

Product Specification

Appearance (Color): White
Form: Powder
Assay (unspecified): Stearic & Palmitic acid: >90.0%
Assay (unspecified): Stearic acid: >40.0%
Comment: Free fatty acids: <2.0%
Elemental Analysis: Magnesium: 4.0-5.0%
Loss on Drying: <6%

Date of Print: January 7, 2018
Version: 3

Product Specifications are subject to amendment and may change over time.

Product Specification

Alfa Aesar

43352 Cobalt(II) stearate, Co 9-10%

Product Number: 43352
CAS number: 1002-88-6
MDL number: MFCD00054343
Molecular formula: C₃₆H₇₀CoO₄
Linear formula: (C₁₈H₃₅O₂)₂Co
Molecular weight: 625.89

Product Specification

Date of Print: January 7, 2018

Version:

Product Specifications are subject to amendment and may change over time.