

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

Luanna Vilela Cesario

CARACTERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE FILMES PBAT ADITIVADOS COM
ESTEARATOS METÁLICOS

Campina Grande – PB

2019

Luanna Vilela Cesario

**CARACTERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE FILMES PBAT ADITIVADOS COM
ESTEARATOS METÁLICOS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Laura Hacker de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA
OLIVEIRA CRB-15/225

C421c

Cesario, Luanna Vilela.

Caracterização e degradação de filmes PBAT aditivados com estearatos metálicos / Luanna Vilela Cesario. – Campina Grande, 2019.

59 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi".

Referências.

1. Polímeros Biodegradáveis. 2. PBAT. 3. Estearatos Metálicos.
4. Filmes Aditivados – PBAT. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Bardi, Marcelo Augusto Gonçalves. III. Título.

CDU 678.83:620.1(043)

LUANNA VILELA CESARIO

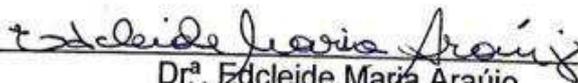
**CARACTERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE FILMES PBAT ADITIVADOS COM
ESTEARATOS METÁLICOS**

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

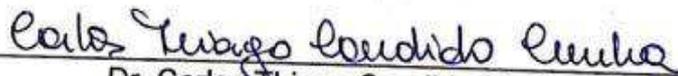
Aprovada em: 28/02/2019



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



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



Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
UAEMA/UFCG

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana”.

Carlos G. Jung

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu norte, pois sem Ele nada disso seria possível. Certamente a única presença em todos os momentos.

À minha família por vibrarem com as minhas conquistas.

Aos meus pais Ranulfo e Lúcia, pelo amor, incentivo e apoio para que nunca desistisse dos meus sonhos. Por terem me permitido um dos bens mais preciosos, a educação. Obrigada por me permitir dar orgulho a vocês.

Às minhas irmãs, Kamila e Karoline pelo incentivo, amor, amizade e companheirismo, essa conquista é nossa. À minha sobrinha Maria Antônia por ter renovado o sentido de amor.

À minha orientadora Laura Hecker, pelo apoio e por compartilhar sua vasta experiência e conhecimento profissional e pessoa, exemplo de mulher.

Ao meu Co-orientador Marcelo Bardi, pelos ensinamentos.

Ao professor Eduardo Canedo (*in memoriam*), por todo ensinamento, pelo incentivo e calma nos dias ansiosos, eterna gratidão.

À Dayanne Diniz, por todo o conhecimento compartilhado, por ter me acolhido como mãe. Obrigada pela amizade e carinho construído.

À Maria (minha Maga), Gabriella, Felipe, Tatiara, Vithória, por compartilhar seus conhecimentos comigo. Aos colegas que o mestrado me trouxe, Deborah, Lizandra e Neymara.

Aos meus amigos, aqueles sempre presentes, pelo amor e amizade, por sonharem e vibrarem sempre junto a mim.

A Dionísio por toda força e incentivo, pela luta juntos na trajetória antes disso se tornar realidade, obrigada.

A Milena e Felipe por ter sido porto seguro, incentivo e calma nos dias aflitos em busca desse sonho, meu muito obrigada.

A Ana Cláudia por me permitir viver de perto a chegada de Arthur e me incentivar para estar aqui hoje.

Aos meus companheiros de lar durante essa trajetória, Laryssa, Paula e Naryelle, pelo amor, carinho, parceria e aprendizado, vocês são meus presentes do mestrado.

Aos meus amigos da UFCG, em especial, aos amigos e colegas de classe da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, pelas alegrias, pelo companheirismo, pelo apoio e incentivo.

Aos funcionários e professores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, pela paciência, pelos ensinamentos e motivações. Em especial a André, Emanuel, seu Gilberto.

E, por fim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização do mestrado.

RESUMO

Visando a minimização dos problemas ambientais e o atendimento às exigências industriais, uma nova classe de polímeros tem sido bastante explorada: a dos biodegradáveis. Um dos polímeros biodegradáveis mais promissores para o uso em embalagens é o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) que, no entanto, apresenta baixas perdas de massa quando apenas compostado, sem antes ter sido previamente envelhecido ou foto-oxidado. O presente estudo busca desenvolver filmes aditivados utilizando a matriz biodegradável PBAT e, como aditivos, os estearatos metálicos de cobalto e magnésio, visando avaliar o efeito desses aditivos nas propriedades mecânicas e térmicas, permeabilidade a gases e degradação desses sistemas. Os sistemas PBAT/estearatos foram processados em um misturador interno, triturados e extrusados como filmes planos. As propriedades tênsis, térmicas e a morfologia dos filmes antes dos ensaios de degradação (biodegradação e degradação hidrolítica) foram avaliadas. Os resultados obtidos mostram que a incorporação dos aditivos ao PBAT inicia a degradação da matriz polimérica durante o processamento, e acelera o processo de cristalização. As propriedades mecânicas diminuíram com a adição dos estearatos na matriz polimérica. Por fim, as degradações (biodegradação e degradação hidrolítica) ratificam que o estearato de cobalto se mostrou mais eficaz na aceleração da degradação do PBAT do que o estearato de magnésio.

Palavras Chave: PBAT, estearatos metálicos, caracterização, degradação.

ABSTRACT

Biodegradable plastics are a new class of polymers which have been extensively explored in order to minimize environmental problems and meet industrial requirements. One of the most promising biodegradable polymers for use in packaging is poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) which, however, needs to be previously aged or photo-oxidized in order to lose mass at fast rates when composted. In the present study cobalt and magnesium stearates were added to a biodegradable PBAT matrix in order to evaluate the effect of these additives on the mechanical and thermal properties, gas permeability and degradation of films made with these systems. PBAT / stearate systems were processed in an internal mixer, ground up and extruded as flat films. The tensile, thermal and morphological properties of the films before the degradation tests (biodegradation and hydrolytic degradation) were evaluated. The results show that the incorporation of the additives to the PBAT initiates degradation of the polymer matrix during processing, and accelerates crystallization. The mechanical properties of the films decreased with the addition of the stearates in the polymer matrix. Finally, degradation studies (biodegradation and hydrolytic degradation) confirm that cobalt stearate was more effective in accelerating degradation of PBAT than magnesium stearate.

Keywords: PBAT, metallic stearates, characterization, degradation.

PUBLICAÇÕES

- CESARIO, L. V.; MORAIS, D. D. S.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Influência de estearatos metálicos nas propriedades do PBAT. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2019.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster PBAT.....	19
Figura 2 - Mecanismo de decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos segundo Haber-Weiss.....	21
Figura 3 - Estrutura do estearato de cobalto. Fonte: (Chemicalbook, 2016a).	21
Figura 4 - Estrutura do estearato de magnésio. Fonte: (Chemicalbook, 2016b).	22
Figura 5 – Esquema de uma extrusora com as diversas partes funcionais. Fonte: www.abiplast.org.br, 2019.	23
Figura 6- Equações representativas das reações Norrish tipo I e Norrish tipo II.....	25
Figura 7 – Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX Plásticos.....	27
Figura 8- Compartimentos de plástico utilizado para ensaio de biodegradação.	32
Figura 9 – Equipamento do banho térmico e os filmes imersos no banho térmico. ..	33
Figura 10 - Curvas a) torque e b) temperatura; em função tempo para PBAT, PBAT com 0,5% estearato de cobalto, PBAT com 0,5% de estearato de magnésio, a temperatura de 160 ° C, c) Curvas torque versus tempo no intervalo escolhido para cálculo do torque ajustado.	34
Figura 11 - Torque ajustado versus tempo para PBAT, PBAT - 0,5% estearato de cobalto, PBAT - 0,5% de estearato de magnésio à temperatura de 160 ° C no estágio final de processamento (8-10 min).	37
Figura 12 - Curvas TG e DTG para o PBAT e PBAT/estearatos.....	38
Figura 13- Curvas DSC para a matriz polimérica (PBAT) e para os sistemas aditivados com estearatos metálicos.....	39
Figura 14 - Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) em função da temperatura para a cristalização do PBAT e do PBAT com estearatos metálicos. ...	40
Figura 15 - Fração fundida (a) e taxa de fusão (b) em função da temperatura durante a fase de aquecimento para PBAT e do PBAT com estearatos metálicos.....	41
Figura 16 - FTIR dos filmes de PBAT puro e de PBAT com estearatos metálicos....	43
Figura 17 - Concentração da solução (g/cm ³) e viscosidade intrínseca [η] para a PBAT pura e PBAT com estearatos.	43
Figura 18 - Resistência à tração para PBAT, PBAT com estearatos à temperatura de 160 ° C.	45

Figura 19 - Alongamento na ruptura para PBAT, PBAT com estearatos à temperatura de 160 ° C.	45
Figura 20 - Módulo de Elasticidade para PBAT, PBAT com estearatos à temperatura de 160 ° C.	45
Figura 21 - MEV superficial PBAT puro (a), PBAT- 0,5% estearato de magnésio (b), PBAT- 0,5% estearato de cobalto (c). Ampliação de 1000x.....	47
Figura 22 - MEV transversal PBAT puro (a), PBAT- 0,5% estearato de magnésio (b), PBAT- 0,5% estearato de cobalto (c). Ampliação de 1000x.....	47
Figura 23 - Difratoograma de raios X para PBAT e PBAT com estearatos.	48
Figura 24 – Variação de massa do PBAT puro e PBAT com estearatos.	49
Figura 25 - Filmes em 21 dias de ensaio.	50
Figura 26 - Reação de hidrólise do PBAT. Fonte: Muthuraj et. al. (2015).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Espessura média dos filmes obtidos.....	27
Tabela 2 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-10 minutos).....	37
Tabela 3 - Estabilidade térmica do PBAT, e dos sistemas PBAT com estearatos. ...	38
Tabela 4 - Parâmetros da cristalização a partir do fundido: PBAT e PBAT/ estearatos.....	40
Tabela 5 - Parâmetros para segundo evento de fusão: PBAT e PBAT/ estearatos metálicos.....	41
Tabela 6 - Propriedades mecânicas do PBAT, e dos sistemas PBAT com estearatos.	44
Tabela 7 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono.....	46
Tabela 8 - Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para as composições PBAT, PBAT com estearatos.....	49
Tabela 9 - Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para as composições PBAT, PBAT com estearatos.....	51
Tabela 10 - Características do PBAT. Fonte: www.basf.com.br	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Polímeros Biodegradáveis	18
2.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT	19
2.3 Polímeros Oxibiodegradáveis	20
2.3.1 Aditivos Pró-degradantes	20
2.4 Filmes aditivados com pró-oxidantes	22
2.5 Processamento de Filmes por Extrusão	23
2.6. Degradação de Polímeros.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Materiais	26
3.2 Métodos	26
3.2.1 Preparação dos compósitos poliméricos	26
3.2.2 Preparação dos filmes em extrusora	26
3.2.3 Caracterização dos Filmes	27
3.2.3.1 Termogravimetria	27
3.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	28
3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	29
3.2.3.4 Viscosidade Intrínseca.....	29
3.2.3.5 Propriedades mecânicas dos filmes	30
3.2.3.6 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono	30
3.2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.2.3.8 Difração de raios X (DRX)	31

3.2.3.9 Biodegradação	31
3.2.3.10 Degradação Hidrolítica	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Análise de reometria de torque	34
4.2 Termogravimetria	38
4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
4.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	42
4.5 Viscosidade Intrínseca	43
4.6 Propriedades mecânicas dos filmes.....	44
4.7 Permeabilidade aos gases de oxigênio e dióxido de carbono	46
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.9 Difração de raios X (DRX).....	48
4.10 Biodegradação	48
4.11 Degradação Hidrolítica.....	50
5 CONCLUSÕES.....	53
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
ANEXOS.....	60
ANEXO A - Características do PBAT.....	60

1 INTRODUÇÃO

O grande volume de consumo e descarte de plásticos tem sido um dos fatores mais preocupantes para a sociedade (Vogelsanger et al., 2003), uma vez que em sua maioria os plásticos são dificilmente degradados, promovendo grandes impactos ambientais. O descarte destes materiais acarreta problemas que colocam em risco as relações ambientais existentes em ecossistemas terrestres e aquáticos (Rosa et al., 2000). Para minimizar os problemas ambientais e atender às exigências do mercado, muito se tem pesquisado sobre uma nova classe de polímeros: os biodegradáveis (Cordi et al., 2008). Estes polímeros apresentam excelentes aplicações no setor de embalagens e filmes, devido à sua alta resistência à umidade, à gordura, à mudanças de temperatura e propriedades de barreira a gases (Baumann, 1998).

Estudos mostram que, dentre os polímeros biodegradáveis um dos mais promissores para embalagens é o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), comercializado sob o nome Ecoflex[®] (Mondal et al., 2015). O PBAT é um copoliéster alifático-aromático baseado no ácido tereftálico, ácido adípico e 1,4-butanodiol. Tem uma temperatura de fusão moderada e baixa temperatura de transição vítrea (Herrera et al., 2002), elevada flexibilidade, fácil de processar e com propriedades mecânicas similares às dos filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Jiang et al., 2006), contudo os anéis aromáticos presentes em um dos seus monômeros, o ácido teraftalático, reduz sua biodegradabilidade (Ojeda, 2008).

Nunes et. al. (2017) estudaram a biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS, e observaram que as amostras das blendas apresentaram altas taxas de biodegradação. No entanto as amostras de PBAT puro apresentaram apenas 1% de perda de massa após 8 semanas de exposição, mostrando assim sua lenta biodegradação.

De um modo geral, a biodegradação de um polímero é afetada pelas condições ambientais, pelas características dos polímeros e pelo potencial metabólico dos microrganismos (Atlas e Bartha, 1981). Logo, fatores que possam alterar as características físicas ou químicas do polímero, como a aditivação, a forma de processamento ou a mistura com outro polímero poderão afetar a sua biodegradabilidade (Azevedo et al., 2016).

Pesquisas feitas nos últimos anos sobre a incorporação de aditivos pró-degradantes mostram o potencial destes para acelerar o processo de biodegradação dos materiais poliméricos (Bardi, 2014). No entanto, deve haver cuidado na utilização destes aditivos pró-degradantes, uma vez que, com a completa fragmentação e/ou biodegradação dos polímeros, poderia se tornar fonte de contaminação do meio ambiente e prejudiciais à saúde humana. Os impactos ambientais causados por metais pesados, particularmente cádmio, chumbo e mercúrio, são importantes e ocorrem quando estes encontram-se como resíduos de minérios ou óxidos metálicos (Rodrigues et. al., 2017). O efeito da incorporação de pequenas quantidades de derivados de metais pesados é nocivo ao meio ambiente. Entretanto, Bardi (2014) mostraram que a incorporação de pequenas quantidades de estearato de cobalto podem acelerar o crescimento em algumas espécies de plantas.

Os pró-degradantes usados são compostos em cuja estrutura se encontram metais de transição e se apresentam grupos funcionais carboxílicos, acetila e cetonas. Um dos compostos carboxílicos comumente usados nas formulações poliméricas são os estearatos ou sais de ácido esteárico (Reddy et al., 2008; Roy et al., 2011). Nos estudos realizados até o momento sobre influência dos metais de transição nos processos oxidativos de degradação do PE, foram avaliados vários metais de transição como aditivos pró-degradantes e os resultados relativos à degradação abiótica oxidativa, são significativos. Não foram encontrados relatos sobre a contaminação de solos e efeitos ambientais nocivos causados por estearatos metálicos (Lucas et al., 2008; De Paoli, 2009; Ammala et al., 2011).

A maioria das pesquisas relacionadas à aditivação de polímeros com estearatos como pró-oxidantes é em poliolefinas, sendo poucos os estudos reportados sobre o efeito desses estearatos na degradação de polímeros biodegradáveis.

Sendo assim, considerando a problemática levantada e o limitado número de estudos sobre o tema, nesta pesquisa, filmes de PBAT aditivados com estearatos foram desenvolvidos e suas propriedades quando submetidos a ambientes propícios à degradação foram investigadas. O efeito do tipo de estearato nas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas, morfologia, permeabilidade a gases, biodegradação e degradação hidrolítica desses sistemas foi avaliado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

O consumo de produtos plásticos ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material que se acumulam pelos aterros gerando problemas ambientais consideráveis. A produção e utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surgiu como mais uma alternativa para minimizar esses efeitos e, devido à sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão (Brito et al., 2011)

Segundo a “American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-833), polímeros biodegradáveis são materiais em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos (Rosa et al., 2002).

Os polímeros biodegradáveis podem ser de origem natural ou sintética. Os naturais são aqueles formados durante o ciclo de crescimento dos organismos vivos e, sua síntese envolve reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados formados no interior das células por processos metabólicos complexos. Polissacarídeos (celulose, amido), ácidos algínicos, poliésteres (Polihidroxicanoatos) e polipeptídeos naturais (gelatinas), são exemplos de polímeros naturais (Brito et al., 2011). Já os sintéticos são os ésteres alifáticos, que possuem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Exemplos desses polímeros são: poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL) e Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Chandra e Rustgi, 1998; Brito et al., 2011).

A biodegradação é um processo conduzido por sistemas bióticos como: bactérias, fungos, enzimas, insetos, roedores, etc, com uma completa assimilação e desaparecimento do material, resultando em resíduos não tóxicos, orgânicos e seguros para o meio-ambiente com características definidas (Pedroti, 2007). Os polímeros biodegradáveis, quando biodegradados, devem ser fragmentados ou convertidos a compostos orgânicos mais simples, por via aeróbia ou anaeróbia, mineralizados e re-inseridos aos ciclos elementares tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (Rosa e Pântano Filho, 2003).

2.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT

O PBAT é um copoliéster alifático-aromático baseado no ácido tereftálico, ácido adípico e 1,4-butanodiol (Figura 1). Tem uma temperatura de fusão moderada (110 -125 °C) e baixa temperatura de transição vítrea (-35 a -25 °C) que, aliada à sua elevada tenacidade e flexibilidade (alongamento máximo na ruptura de 560-700%), o torna muito útil para aplicações em filmes. É muito utilizado comercialmente pelo fato de ser um polímero de fácil processamento e sua degradação ser completa em solo e em meio aquoso, sob condições de compostagem aeróbicas e anaeróbicas (Herrera et al., 2002).

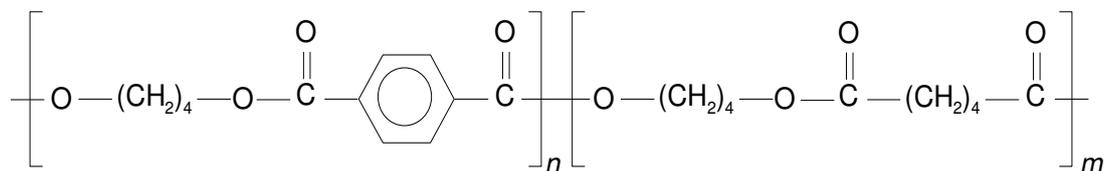


Figura 1- Representação da estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster PBAT.

É um polímero que apresenta características de processamento semelhantes ao PEBD (polietileno de baixa densidade), sendo possível ser processado na forma de filmes utilizando os mesmos equipamentos de fabricação de filmes de polietileno. Foi desenvolvido especialmente para aplicações em filmes flexíveis totalmente biodegradáveis, o que facilita a decomposição após o descarte de embalagens. (Azevedo et al., 2016). No entanto, estudos recentes como o de Falcão et. al.(2018) que analisou a influência do teor de carga em filmes nanocompósitos PBAT/ argila organofílica, mostram que filmes de PBAT tiveram baixas perdas de massa quando enterrados em solo fértil. Após 14 semanas de enterramento, os filmes de PBAT tinham perdido apenas 1,20% de massa enquanto que filmes de PBAT/5%C20A perderam de 2,58%. Também foi observado que, quando expostos à radiação UV, as amostras de PBAT, se fragmentaram e perderam 62,5% de massa em apenas uma semana de exposição.

Casado (2009) desenvolveu e analisou filmes de PBAT e PBAT/ proteína isolada de soja (SPI) constatando que tais filmes atingiram cerca de 8,0% e 16%, respectivamente, da conversão de C em CO₂ em 180 dias. O filme PBAT/SPI apresentou o dobro da taxa de mineralização do filme de PBAT puro, o que confirma a baixa biodegradação do PBAT puro e explica a aceleração do processo de

biodegradação do material composto como sendo resultado da atração de micro-organismos pela SPI, acelerando o processo de biodegradação do material como um todo.

2.3 Polímeros Oxibiodegradáveis

Os polímeros oxibiodegradáveis são as poliolefinas tradicionais (polietileno, polipropileno, entre outros) e materiais estirênicos (EPS, ABS, poliestireno de alto impacto, etc.), aos quais são adicionados aditivos pró-degradantes, que tem a função de acelerar a oxidação química dessas cadeias poliméricas (Montagna, 2014).

A degradação das poliolefinas é facilitada pela incorporação de grupos carbonila na cadeia polimérica, através do emprego de aditivos conhecidos como "pró-oxidantes". Na presença de oxigênio, esses aditivos aceleram a degradação do polímero gerando grupos hidroperóxidos, carboxilas e cetonas e provocando a cisão das cadeias macromoleculares. Calor e luz UV são os principais ativadores deste processo (Brito et. al., 2011).

Os chamados plásticos oxibiodegradáveis, também conhecidos como OBP, consistem de polímeros contendo aditivos que aceleram sua degradação oxidativa na presença de luz ou calor e podem interagir com o ecossistema por meio de duas etapas: abiótica e biótica. A degradação abiótica pode ser controlada pela intensidade da foto e da termo-oxidação e produz fragmentos oxidados com rápida queda da massa molar. Já na etapa biótica, os fragmentos oxidados são passíveis de serem colonizados por microrganismos que utilizam o polímero como substrato (Ammala et. al., 2011).

2.3.1 Aditivos Pró-degradantes

O uso dos aditivos pró-degradantes tem como finalidade acelerar a degradação dos polímeros quando expostos a fatores abióticos e bióticos (Montagna, 2014).

Chiellini et.al. (2003), analisavam a produção de CO₂ durante a biodegradação em solo simulado e em compostagem de amostras de PE com pró-oxidantes, tratadas termicamente. Os resultados mostraram que houve uma diminuição da massa molar do PE durante a degradação térmica e, em relação à

biodegradação, ocorreu uma taxa de mineralização de 50-60% em 6 meses no solo e de 80% na compostagem.

Segundo alguns autores, na presença de oxigênio, esses aditivos iniciam a degradação do polímero pela produção de radicais livres, que irão reagir com o oxigênio gerando grupos carboxilas e cetonas, transformando-o num polímero oxidado (Santos, 2011). Isso é mostrado pelo mecanismo de Haber-Weiss, que estabelece que esses complexos catalisem a decomposição do hidroperóxido para iniciar o processo radicalar de degradação oxidativa (Figura 2).

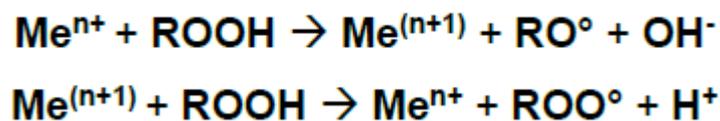


Figura 2 - Mecanismo de decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos segundo Haber-Weiss.

Assim, a ação catalítica dos pró-oxidantes conduz à quebra das cadeias poliméricas e à geração de compostos oxidados de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e aldeídos. A peroxidação provoca também uma modificação hidrofílica da superfície, favorecendo o ataque dos microrganismos que, por sua vez, podem bioassimilar os produtos de baixa massa molar gerados durante a degradação termooxidativa ou foto-oxidativa (Ammala et al., 2011; De Paoli, 2009).

Dentre os pró-oxidantes de maior poder catalítico de oxidação para essa técnica está o *estearato de cobalto* ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{CoO}_4$) (Figura 3), este é um sal do ácido esteárico com 9 a 10% de cobalto. Possui densidade de $1,71 \text{ g/cm}^3$ e, geralmente, é comercializado na forma de Pellets (grânulos) ou em pó.

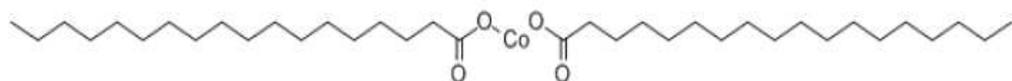


Figura 3 - Estrutura do estearato de cobalto. Fonte: (Chemicalbook, 2016a).

O Estearato de magnésio ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{MgO}_4$) (Figura 4), também conhecido por octadecanoato de magnésio, é um sal do ácido esteárico que 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).

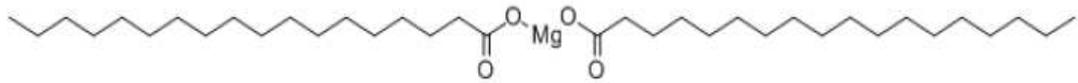


Figura 4 - Estrutura do estearato de magnésio. Fonte: (Chemicalbook, 2016b).

2.4 Filmes aditivados com pró-oxidantes

Os filmes aditivados com pró-oxidantes surgiram da necessidade de substituir os materiais inertes não biodegradáveis por alternativas biodegradáveis. Para isso novos princípios e idéias foram criados a fim de transformar os materiais convencionais existentes em biodegradáveis. A abordagem mais comum para tornar polímeros como o polietileno em oxi-biodegradável, em um prazo realista, é incorporar pró-oxidantes (Fontanella, 2010; Roy et.al., 2006).

Santos (2011) apud Barclay et.al.(2006), estudando filmes de PEAD e PEBD contendo aditivos pró-oxidantes, observaram rápida taxa de degradação sob luz UV levando à fragmentação dos mesmos, acompanhada por um declínio em sua massa molar para níveis inferiores a 10.000 g/mol. Outra confirmação da biodegradação foi evidenciada em laboratório, mantendo os filmes a 50 °C depois da fragmentação, onde observaram que houve 60 % de mineralização após 700 dias de teste.

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 mecanicamente e os ensaios de tração mostram que a adição do estearato de cobalto às misturas de PP pró-oxidado/Ecoflex apresentaram maiores alterações nas propriedades mecânicas de resistência à tração quando comparadas à incorporação dos estearatos de cálcio e magnésio. A adição do estearato de cobalto reduziu minimamente a resistência à tração das misturas, indicando também aumento na degradação dos materiais desenvolvidos quando submetidos ao envelhecimento em solo simulado.

Costa et al. (2016) estudaram a degradação de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), aditivados com 0,2%, em massa, de estearato de Cobalto. Os filmes após serem processados em extrusora monorosca, foram submetidos ao envelhecimento acelerado em uma câmara tipo QUV, durante 250 horas a 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.

2.5 Processamento de Filmes por Extrusão

A extrusão é um processo pelo qual ocorre transporte mecânico (por rosca ou pistão) de material (a quente ou a frio) através de uma matriz que lhe dá à forma desejada e, por resfriamento em água e/ou ar, a peça extrusada vai solidificando progressivamente. O processo de extrusão básico é utilizado para conversão de grãos e pós em produtos contínuos como chapas, tubos, fibras e filmes. Na obtenção de artefatos plásticos o processo consiste em bombear um polímero aquecido através de uma matriz para se obter uma massa fluída e contínua cuja forma depende da matriz utilizada (Brody e Marsh, 1997)



Figura 5 – Esquema de uma extrusora com as diversas partes funcionais. Fonte: www.abiplast.org.br, 2019.

O processo de extrusão de filmes resulta em um material preferencialmente orientado na direção da máquina, mas existem métodos de orientar o filme nas duas direções ortogonais, bem como obter propriedades óticas, mecânicas e físicas melhores (Rosato et. al., 2004). Alguns parâmetros da extrusão de filmes como: temperatura do canhão, abertura dos lábios da matriz, velocidade da rosca, velocidade e temperatura dos rolos de puxamento, interferem diretamente na espessura dos filmes extrudados e, em consequência, influencia a cristalinidade, propriedades mecânicas e de barreira dos filmes poliméricos obtidos (Falcão, 2017).

2.6. Degradação de Polímeros

Segundo Rabello (2000), a definição mais abrangente e atual para o termo degradação é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico. O termo degradação polimérica, no que diz respeito a materiais compostos por macromoléculas sintéticas, é utilizado para indicar mudanças nas propriedades físicas causadas por reações químicas envolvendo, na maioria das vezes, cisão na cadeia da macromolécula, seja na cadeia principal ou em cadeia lateral.

De forma geral, a degradação de polímeros pode ocorrer por fatores físicos, químicos, ou pela ação direta de microrganismos (Grisa *et. al.*, 2010). Podem ser classificadas como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação), também chamadas de degradação abiótica e a degradação biológica ou biodegradação, conhecida como biótica (Scott *et. al.*, 1985; Oksentevich *et. al.*, 1997)

Em geral, as poliolefinas se degradam por mecanismo de oxidação, enquanto os polímeros contendo hétero átomos, como poliésteres, amido e celulose, sofrem hidro-biodegradação (Li *et. al.*, 2012).

A termo-oxidação é a degradação de polímeros pela ação da luz, do calor, do ataque químico ou cisalhamento, provocando a perda de propriedades, pela reação com o oxigênio, e a formação de produtos da oxidação e dióxido de carbono (CO₂). Esta pode ocorrer segundo um mecanismo que compreende quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação (Brandalise, 2008).

A iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero e a formação de macro radicais (R•) altamente reativos. Os macroradicais, na presença de oxigênio, geram radicais peróxi (ROO•) que reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos (ROOH) e outro radical alquila. Os hidroperóxidos se decompõem facilmente dando sequência às reações de oxidação. Os radicais hidróxi (OH•) gerados na reação são eficientes supressores de hidrogênio e atacam a cadeia do polímero introduzindo novos radicais no sistema (Scott *et. al.*, 1985).

Quando o processo de iniciação ocorre pela interação da superfície do material com a energia radiante de fótons UV, temos o processo de foto-oxidação. Com a evolução do processo, fragmentos da cadeia polimérica são gerados, devido às quebras das ligações e ao aumento da área superficial de fragilização. A

exposição do polímero à radiação UV provoca a degradação dos grupos carboníla através das reações de Norrish tipo I ou II (Figura 6) (Ammala et.al., 2011)

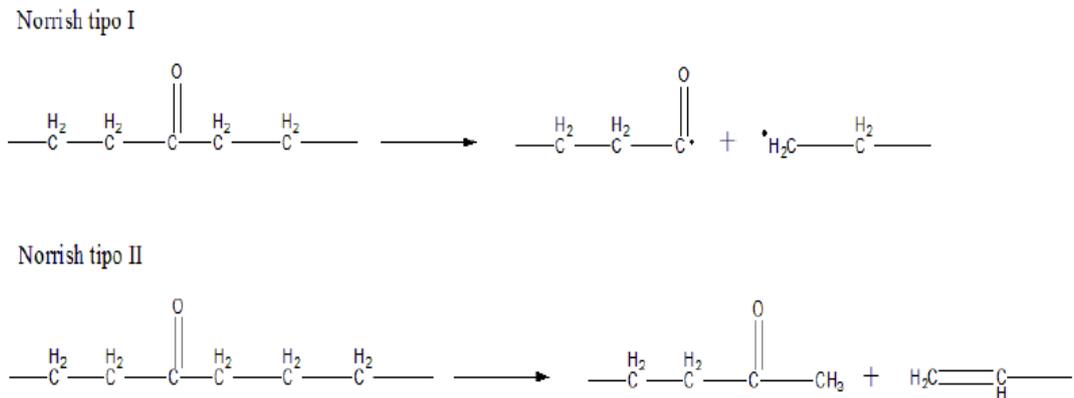


Figura 6- Equações representativas das reações Norrish tipo I e Norrish tipo II.

A degradação por hidrólise é comum em polímeros com grupos ésteres e em polímeros com ligações duplas. Ocorre por dois processos: difusão de uma solução aquosa no interior do polímero, seguida por quebra ou rompimento da ligação química (degradação), devido à presença de água, convertendo a cadeia polimérica em fragmentos solúveis em água. Esse processo se desenvolve em duas etapas: a primeira etapa consiste da degradação da fase amorfa, resultando num aumento da cristalinidade do polímero e, a segunda etapa, inicia-se quando a maior parte das regiões amorfas é degradada e conseqüentemente, começa a degradação da fase cristalina partindo da ponta em direção ao centro do polímero (Puppi et al., 2010; Vieira et al., 2009).

A biodegradação ou degradação biótica é definida como sendo um processo de decomposição de substâncias pela ação de microrganismos. Essa ação leva à reciclagem do carbono, à mineralização (CO₂, H₂O e sais) de compostos orgânicos e a geração de biomassa (Dommergues, Mangenot, 1972). A biodegradação também tem processos de decomposição antes de ser degradada pelos microrganismos (Helbling *et al.*, 2006). Esta pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica (Xu, 1995) bem como pela presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração correta e um balanço adequado entre hidrofobicidade e hidrofiliidade (Huang et al., 1995).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A matriz polimérica foi o PBAT (poli-butileno adipato co-tereftálico), fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F C1200. Algumas das principais características desse material estão ilustradas no Anexo A.

Os aditivos utilizados como pró-degradantes foram: a) estearato de Magnésio, lote: D16y019 e b) estearato de cobalto (II), com 9 a 10% de cobalto, lote: D13X021, fornecidos pela Aesar. Ambos os aditivos foram incorporados ao PBAT em teor de 0,5% em massa.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos compósitos poliméricos

Os compostos foram processados em um misturador interno Rheomix 600, com câmara apresentando volume de 50 cm³, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler, operando a 160°C com rotores contra rotacionais do tipo roller, a 60 rpm durante 10 minutos e fator de preenchimento de 70%. Com o intuito de avaliar as condições de mistura dos materiais poliméricos e as variáveis de processo (energia específica dissipada), os parâmetros do torque foram analisados.

3.2.2 Preparação dos filmes em extrusora

As amostras obtidas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas e, logo em seguida processadas em uma extrusora monorosca de bancada, Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS operando com matriz plana, para a obtenção dos filmes poliméricos. O equipamento operou a 180°C em todas as zonas de aquecimento; velocidade de extrusão na faixa de 45 rpm; velocidade dos puxadores (rolos) de 26 rpm utilizando a rosca padrão (sem elementos de mistura). As espessuras dos filmes obtidos estão mostradas (Tabela 1). A Figura 7 ilustra a extrusora utilizada para a fabricação dos filmes.



Figura 7 – Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX Plásticos.

Tabela 1- Espessura média dos filmes obtidos.

Amostras	Espessura de filmes (mm)
PBAT puro	0,051
PBAT - 0,5% Cobalto	0,105
PBAT - 0,5% Magnésio	0,071

3.2.3 Caracterização dos Filmes

Os filmes obtidos foram caracterizados através de diversas técnicas experimentais. As caracterizações por termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial (DSC), propriedades mecânicas, viscosidade intrínseca, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os ensaios de biodegradação e degradação hidrolítica foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais do DEMa/CCT/UFCG - PB. A permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabSMaC – UFCG/PB.

Análises por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas análises no laboratório do Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), Bremen, Alemanha e por difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNANNO) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas / SP.

3.2.3.1 Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas em amostras de aproximadamente 5 mg, obtidas dos filmes extrusados, em um aparelho DTG-60H

SHIMADZU operando com taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura da ambiente até 600°C em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 100 mL/min.

3.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Testes de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidos em equipamento DSC Q20 da TA Instruments. As análises foram realizadas em amostras de aproximadamente 5 mg obtidas dos filmes extrusados, com programa térmico em três estágios: aquecimento de 25°C a 200°C, resfriamento até 25°C e reaquecimento até 200°C. Foi utilizado porta-amostra de alumínio, com tampa selada. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min e as determinações foram realizadas em atmosfera inerte, com um fluxo de gás nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

As propriedades térmicas (temperatura e taxa de mudança de fase, cristalinidade, etc) durante a fusão e cristalização não isotérmica a partir do fundido, foram calculadas com ajuda do programa desenvolvido no grupo de pesquisa (programa *Integral*).

Inicialmente a partir dos dados fornecidos pelo instrumento que são: a temperatura da amostra T (°C) e o fluxo de calor entre a amostra e a vizinhança J (mW) em função do tempo t (min), obtém-se um gráfico de J versus t e determina-se visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se separa das linhas de base antes e depois do evento. A conversão x (fração cristalizada ou fundida em relação ao total) é avaliada em função do tempo a partir da área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

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

Onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (2)$$

O parâmetro E_0 – a área entre o pico J e a linha de base J_0 – é a energia total transferida durante o evento (exotérmico de cristalização ou endotérmico de fusão). A taxa de mudança de fase c é estimada a partir da Eq.(3):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (3)$$

Nos estágios não isotérmicos, em taxa de aquecimento $\phi = |dT/dt|$ constante, a temperatura T é uma função linear do tempo t :

$$T = T_1 \pm \phi r \quad (4)$$

onde $\tau = t - t_1$ e t_1 é o tempo desde o início do evento e T_1 a temperatura no início do evento. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente por um fator de escala.

Os cálculos foram conduzidos utilizando um software customizado (INTEGRAL). A partir das variáveis $x(T)$ e $c(T)$, diferentes valores médios e extremos da temperatura e da taxa de fusão ou de cristalização foram derivados e avaliados. O calor latente de cristalização/fusão por unidade de massa do polímero cristalizável é avaliado como:

$$\Delta H = \frac{E_0}{m_s} \quad (5)$$

onde m_s é a massa de amostra. A mudança de cristalinidade durante o evento é estimada como:

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (6)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino. Para o PBAT, o valor 114 J/g obtido da literatura (Herrera *et al.*, 2002) foi utilizado.

3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Equinox 55 (Bruker Optic GmbH, Ettlingen, Alemanha) equipado com uma célula horizontal Golden Gate em modo de reflexão total atenuada (ATR), com 32 varreduras por espectro no intervalo de 8000 a 0 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . O objetivo principal deste teste é auxiliar na determinação das possíveis variações na estrutura química que podem ocorrer durante o processamento no estado fundido.

3.2.3.4 Viscosidade Intrínseca

As medidas de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, dos polímeros puros e aditivados foram realizadas segundo norma ASTM D 4603 empregando um viscosímetro Ubbelohde n°1. Este método permite determinar a viscosidade intrínseca dos

polímeros com o tempo de fluxo da solução com uma única concentração e também a partir de sucessivas diluições da solução original no mesmo viscosímetro. O solvente utilizado foi o clorofórmio P.A. Foram preparadas soluções com concentrações de 0,003 g/mL. Cada amostra foi dissolvida no solvente a $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$, durante 30 min, e após completa solubilização, cada solução foi filtrada, colocada no viscosímetro e foram realizadas as medidas de fluxo no capilar do viscosímetro. Os valores reportados são uma média de 3 medidas para cada amostra.

Os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ foram obtidos utilizando a expressão aproximada de Sollomon e Ciuta ⁽²³⁾, mostrada na Equação 3 que permite avaliar a viscosidade intrínseca a partir de uma única medição da viscosidade relativa ($c \approx 0.003$ g/mL):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (7)$$

A viscosidade relativa é a razão entre a viscosidade da solução e a do solvente e a viscosidade específica η_{sp} é obtida a partir da viscosidade relativa e é dada por:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} - 1 \quad (8)$$

3.2.3.5 Propriedades mecânicas dos filmes

Os ensaios de resistência à tração dos filmes foram conduzidos à temperatura ambiente, em máquina universal de ensaios Emic (DL500) operando a uma velocidade de 50 mm/min, com uma célula de carga de 20Kgf ou 200 N, seguindo a norma ASTM D882.

3.2.3.6 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono

O teste de permeabilidade dos filmes planos aos gases dióxido de carbono e oxigênio foi realizado em um equipamento GPD-C Brugger de acordo com as normas ASTM D 1434 e ISO 15105/1 a uma temperatura controlada em 25°C . O teste foi iniciado com a evacuação contínua do sistema durante 20 minutos. A evacuação foi suspensa, o gás desejado liberado no interior da câmara e a coleta de dados iniciada pelo equipamento. O valor da permeabilidade foi obtido através da equação a seguir:

$$P=D.S \quad (9)$$

Onde, D é a difusividade (D) do material e (S) o valor da solubilidade, ambas obtidas no ensaio. O equipamento informa a solubilidade sob condições padrão de temperatura e pressão - STP - (0°C, 1 atm) em unidades de $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}^3\cdot\text{bar}$ e a difusividade em cm^2/s . O resultado da permeabilidade é expresso em $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}$. O valor foi multiplicado por 3600 s/h para obter a permeabilidade expressa em $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$.

3.2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies das amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Filmes foram fraturados em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura das amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro. O ensaio foi conduzido utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV, em equipamento Shimadzu modelo SSX-550 com ampliações de 1000x.

3.2.3.8 Difração de raios X (DRX)

Os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Os ensaios foram realizados em equipamento da marca PAN, modelo PRO X-ray. A fonte da radiação incidente foi $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $\lambda = 0,15406$ nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular (2θ) entre 20° e 90° , sob velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

3.2.3.9 Biodegradação

O solo simulado utilizado para o teste de biodegradação é baseado na norma ASTM G 160-03. Para a preparação do solo foram utilizadas partes iguais (em peso) de esterco, areia grossa e de solo fértil com baixo teor de argila. Após a mistura, o solo foi armazenado em um recipiente semi-coberto, onde o pH e a umidade foram mantidos entre 6,5 - 7 e 40%, respectivamente. Após um período de 3 meses, o solo assim preparado foi dividido em partes iguais, distribuídas em compartimentos de plástico (Figura 8), onde as amostras foram enterradas. Em seguida foram colocadas em estufa com cerca de $30\text{-}35^\circ\text{C}$, com unidade de umidificação para controle da umidade relativa do solo, mantendo a umidade relativa do ar em torno de 80% e do solo em torno de 60%, e foram realizadas pesagens a cada 8 dias, durante 12 semanas. Os testes foram feitos em triplicata para cada composição.



Figura 8- Compartimentos de plástico utilizado para ensaio de biodegradação.

A variação de massa das amostras foi avaliada através da medição da massa inicial (M_i), isto é, do material não enterrado no solo e da massa final (M_f) após 2, 4, 6, 8 e 12 semanas de biodegradação.

A variação de massa percentual, calculada em função do tempo de biodegradação, foi calculada conforme mostrado na fórmula abaixo (Nunes, 2017):

$$\% \text{Variação de massa} = \frac{(M_f - M_i)}{M_i} * 100 \quad (10)$$

3.2.3.10 Degradação Hidrolítica

Os ensaios de degradação hidrolítica através de absorção de água foram realizados em um banho térmico, FISATOM 577E587, no qual os filmes foram mantidos por dois meses imersos em água destilada com etileno glicol a uma temperatura de aproximadamente 0°C, com agitação (Figura 9). As amostras foram pesadas antes de serem colocadas no banho e retiradas em intervalos pré-determinados. Após cada remoção do banho, as amostras foram secas com papel absorvente, pesadas e recolocadas no banho. As retiradas das amostras para pesagem foram após 24h de imersão e, posteriormente, a cada 2 semanas, por um período de 02 meses.

Os valores obtidos para a variação de massa em função do tempo de imersão foram determinados de acordo com a norma ASTM D570 e calculados pela equação 10 acima.



Figura 9 – Equipamento do banho térmico e os filmes imersos no banho térmico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de reometria de torque

A Figura 10 mostra, respectivamente, as curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo, obtidas no misturador interno para o PBAT com e sem a incorporação dos estearatos metálicos.

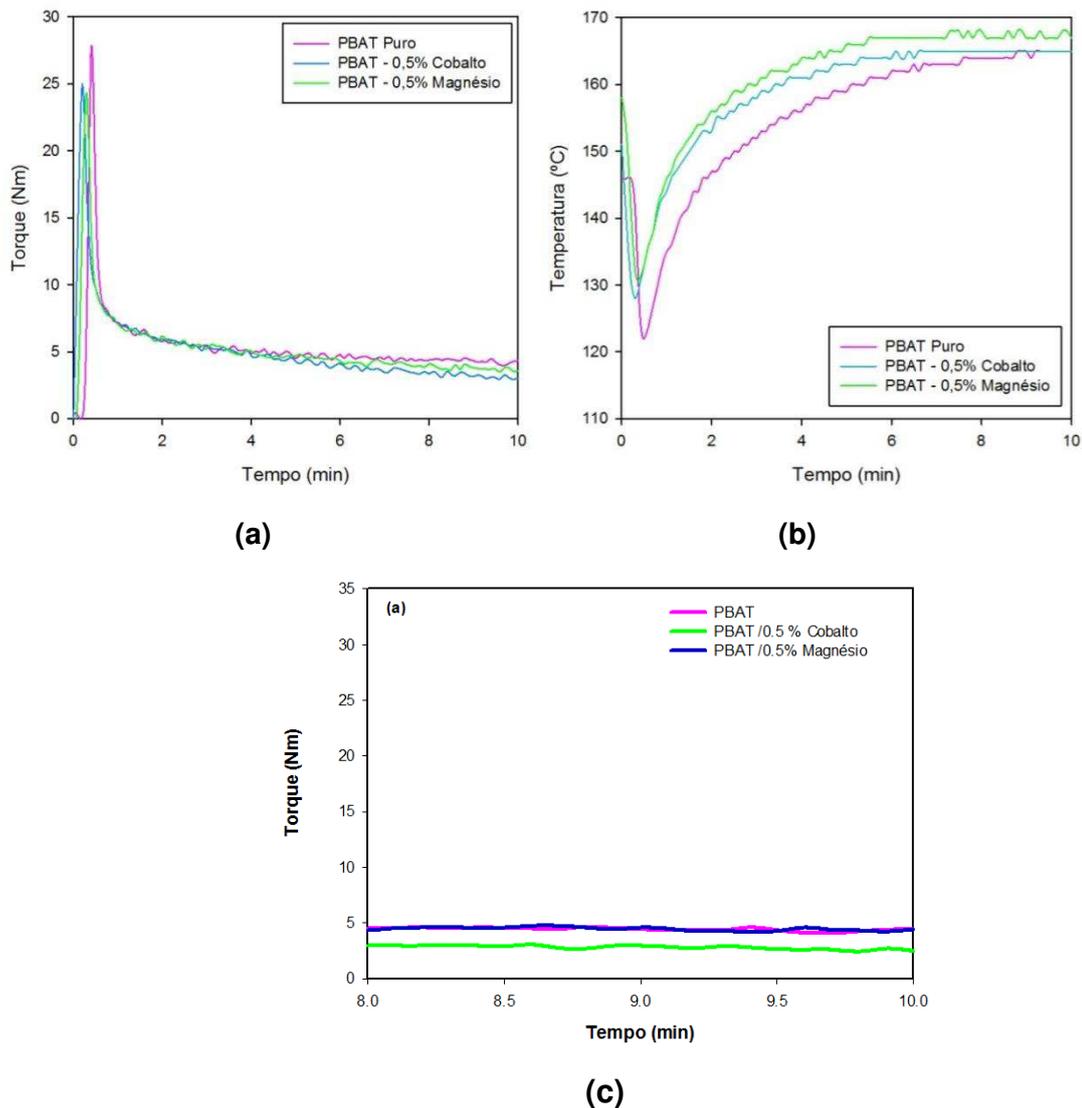


Figura 10 - Curvas a) torque e b) temperatura; em função tempo para PBAT, PBAT com 0,5% estearato de cobalto, PBAT com 0,5% de estearato de magnésio, a temperatura de 160 ° C, c) Curvas torque versus tempo no intervalo escolhido para cálculo do torque ajustado.

Os resultados indicam que, no início, quando o material está sendo alimentado, há um aumento rápido do torque que é atribuído à alimentação do

material na câmara, pois se introduz o material ainda sólido. A partir de aproximadamente 1 min o material começa a fundir e a viscosidade diminui, ocasionando a redução do torque ao longo do tempo à medida que material funde, sendo o mecanismo de dissipação de energia mecânica dominado pelo atrito viscoso nos sistemas. A partir de 2 minutos pode-se dizer que o material está totalmente fundido.

Analisando as curvas de temperatura em função do tempo, percebe-se que a temperatura sofre uma queda, associada à introdução do polímero e aditivos à temperatura ambiente, atingindo um platô estável a partir de 5 minutos de processamento.

Segundo Canedo (2017), o torque está diretamente relacionado com a viscosidade do material que, por sua vez, está relacionada à massa molar dos sistemas e à temperatura de processamento.

Se a massa molar for reduzida (devido à degradação do polímero por cisão de cadeia), a viscosidade diminui e, conseqüentemente, o torque diminui; se essa aumentar devido à reações de reticulação, o torque aumenta.

À viscosidade, e, portanto o torque, também depende fortemente da temperatura do fundido, diminuindo com o aumento da temperatura.

Como pode ser observado na Figura 10b, apesar da temperatura da parede câmara ter sido mantida à temperatura constante, a temperatura do fundido dos diferentes sistemas não é a mesma. Isso porque, se houver degradação durante o processamento, a viscosidade do fundido é alterada. Para que se possa verificar unicamente o efeito do processamento na viscosidade, e portanto na massa molar dos sistemas, é necessário eliminar o efeito da temperatura no torque. Para tanto o conceito de torque ajustado é introduzido. O torque ajustado é o torque que seria observado se todos os sistemas fossem processados à mesma temperatura, ou seja, o torque que seria observado a uma dada temperatura de referência.

O efeito da temperatura na viscosidade e, portanto no torque, pode ser eliminado utilizando um torque ajustado à uma temperatura de referência:

$$Z^* = Z \exp \{ \beta(T - T^*) \} \quad (11)$$

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^* (*constante*)*- e β é o coeficiente exponencial de temperatura do material. No caso do PBAT, o valor $\beta = 0,020^\circ\text{C}^{-1}$ foi determinado experimentalmente em nosso laboratório (Costa *et al.*, 2015).

Escolhido um intervalo de tempo terminal (ao final do processamento) Δt (no caso presente, o intervalo entre 8 e 10 min de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura de referência T^* é uma medida da taxa de degradação (R_z) dada por:

$$R_z = -\frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (12)$$

Onde Z^* é o torque ajustado médio no intervalo Δt . Para se obter a taxa de degradação percentual nos últimos dois minutos de processamento, os resultados de R_z são multiplicados por 100.

A taxa de variação da massa molar média ponderal também pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque ajustado com a massa molar:

$$R_M = -\frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{1/(2,5+n)} \quad (13)$$

utilizando $n = 0,8$ valor obtido para o PBAT a partir de dados experimentais (Costa *et al.*, 2015).

A Figura 11 apresenta as curvas de torque ajustado versus tempo no misturador interno para uma temperatura de referência ($T^*=160^\circ\text{C}$). Os parâmetros correspondentes ao estágio final de processamento foram avaliados, incluindo a temperatura e o torque ajustado médio no intervalo estudado, T^* e Z^* respectivamente, a taxa de variação do torque ajustado, dZ^*/dt , e duas versões da taxa de degradação: a taxa relativa de diminuição do torque ajustado, R_z e a taxa relativa de diminuição da massa molar média ponderal, R_M , avaliadas de acordo com as equações (12) e (13). Esses dados estão reportados na Tabela 2.

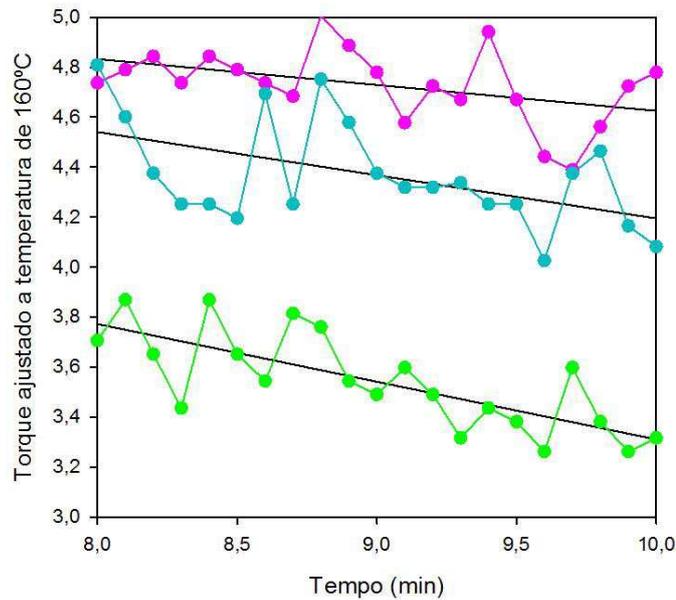


Figura 11 - Torque ajustado versus tempo para PBAT, PBAT - 0,5% estearato de cobalto, PBAT - 0,5% de estearato de magnésio à temperatura de 160 °C no estágio final de processamento (8-10 min).

Tabela 2 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-10 minutos).

Amostras	Temperatura Média (°C)	Torque Ajustado Médio (Z*) (Nm)	Dz*/dt	Rz (min ⁻¹)	RM (min ⁻¹)
PBAT PURO	165 ± 0,507	4,737 ± 0,149	-0,1035	0,037	0,011
PBAT - 0,5% Cobalto	165 ± 0	3,543 ± 0,191	-0,2312	0,065	0,020
PBAT - 0,5% Magnésio	167 ± 0,483	4,319 ± 0,212	-0,1731	0,040	0,012

Analisando a Figura 11 e Tabela 2, fica evidente que os sistemas aditivados com cobalto tiveram maior redução na sua viscosidade e, conseqüentemente, provocaram maior degradação da matriz do PBAT. Os resultados também evidenciam que, para o mesmo teor de estearato, a ação degradante com o aditivo de cobalto é 57% maior quando comparado com a matriz pura e se comparado com o aditivo de magnésio este é 52% mais degradante. Comparando o sistema com estearato de magnésio e a matriz pura, a taxa de degradação é de apenas 12 %.

4.2 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos sistemas foi avaliada por termogravimetria. A Figura 12 apresenta as curvas TG e DTG, respectivamente para o PBAT e PBAT/estearatos. Foi observado que os sistemas apresentam uma única etapa de decomposição que em geral inicia em torno de 320 °C com perda de massa acima de 90%.

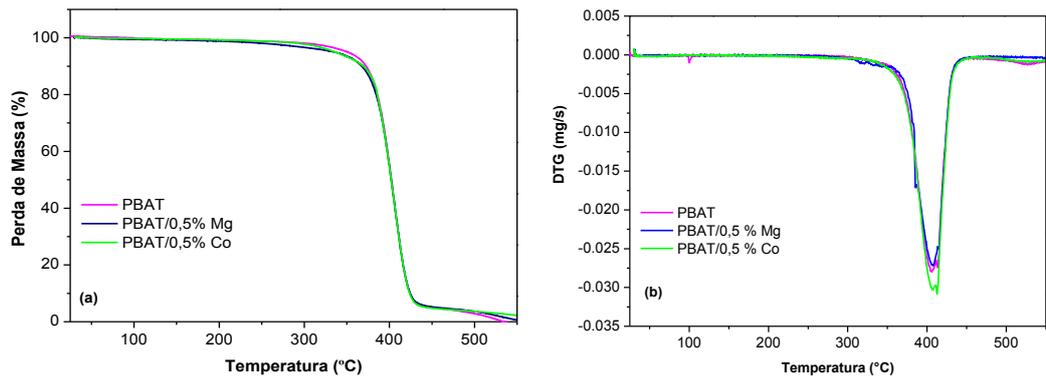


Figura 12 - Curvas TG e DTG para o PBAT e PBAT/estearatos.

Visando avaliar a estabilidade térmica relativa desses sistemas, foram calculadas as temperaturas para 1, 10 e 50% de perda de massa ($T_{1\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$), temperatura de degradação máxima ($T_{d_{máx}}$) e resíduo, respectivamente. Esses dados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Estabilidade térmica do PBAT, e dos sistemas PBAT com estearatos.

Amostras	$T_{1\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{d_{máx}}$ (°C)	Resíduo a 500°C (mg)
PBAT PURO	230,0	372,6	402,3	406,3	2,85
PBAT - 0,5% Magnésio	233,4	369	402,1	407,5	3,63
PBAT - 0,5% Cobalto	180,0	367,5	401,0	411,0	3,64

Para a perda relativa de 1% da massa polimérica, é possível observar que a composição PBAT/0,5%Co apresenta uma diminuição da temperatura de decomposição em torno de 50°C quando comparado ao PBAT e ao sistema PBAT/0,5%Mg. Os valores de temperatura associados a perdas de massa de 10 e 50% apesar de próximos indicam que os estearatos aceleram a taxa perda de

massa do PBAT. Estes indicam que a incorporação dos estearatos acelera a decomposição do PBAT e que o estearato de cobalto é o que possui maior poder catalítico de oxidação. As temperaturas de degradação máxima das amostras são bastante próximas, entre 406° - 411°C, dentro do erro experimental. Um pequeno aumento no teor de resíduo carbonáceo foi observado para os sistemas com estearatos e possivelmente referem-se a resíduos desses materiais.

4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 13 apresenta as curvas DSC (fluxo de calor versus tempo) executado com um programa de temperatura de três estágios (taxa de aquecimento e de resfriamento de 10°C/min), como descrito na metodologia, para os filmes de PBAT e PBAT/estearatos. Três eventos de mudança de fase são claramente identificados: a primeira fusão durante o aquecimento (fusão da fração cristalina), a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e a segunda fusão durante o reaquecimento. Na Figura 14 estão mostradas as curvas da cristalinidade relativa e taxa de cristalização em função da temperatura das amostras de PBAT e PBAT/estearatos obtidas na etapa de resfriamento.

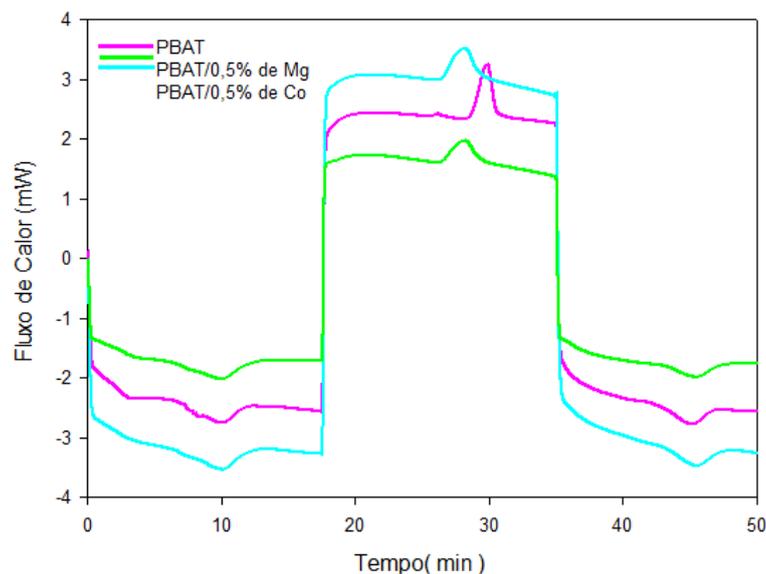


Figura 13- Curvas DSC para a matriz polimérica (PBAT) e para os sistemas aditivados com estearatos metálicos.

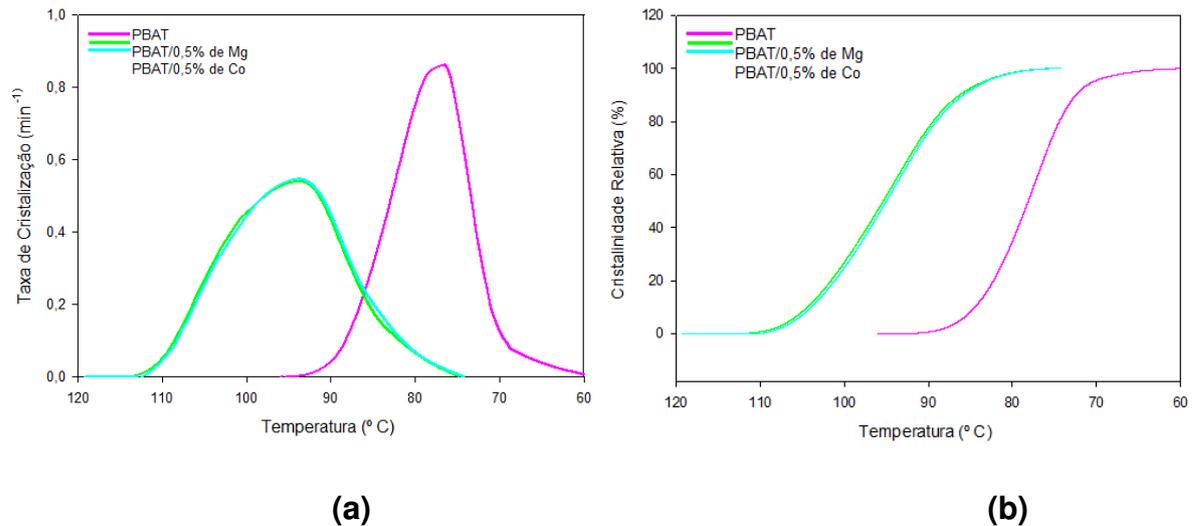


Figura 14 - Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) em função da temperatura para a cristalização do PBAT e do PBAT com estearatos metálicos.

A Tabela 4 apresenta alguns parâmetros típicos do processo de cristalização (resfriamento), incluindo as mínimas e máximas temperaturas de cristalização (entre 0,1% e 99,9% de cristalinidade relativa), o intervalo de cristalização ΔT_c , a temperatura de pico de cristalização T_{cp} , a taxa máxima de cristalização $C_{m\acute{a}x}$, o calor latente de cristalização ΔH^o_c , a cristalinidade X_c e o parâmetro $\tau^{1/2}$ que corresponde ao tempo, medido desde o início do evento, necessário para fundir ou cristalizar 50% do polímero. Outro parâmetro incluído na Tabela 4 é a temperatura média de cristalização, $T_{1/2}$ ou $T_{50\%}$: a temperatura em que a metade (50%) do polímero funde (ou cristaliza). A temperatura $T_{1/2}$ é uma medida alternativa do ponto central do evento.

Tabela 4 - Parâmetros da cristalização a partir do fundido: PBAT e PBAT/estearatos.

Amostras	$T_{0,1\%} - T_{99,9\%}$ (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	ΔT_c (°C)	T_{cp} (°C)	$C_{m\acute{a}x}$ (min ⁻¹)	$\tau^{1/2}$	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
PBAT PURO	92,30 - 60,65	78,11	31,65	76,5	0,861	1,42	13,45	11,8
PBAT - 0,5% Cobalto	109,94 - 75,67	95,37	34,27	93,95	0,547	1,50	10,77	12,45
PBAT - 0,5% Magnésio	112,12 - 76,08	94,99	36,04	93,78	0,541	1,68	15,88	13,93

O PBAT cristaliza em temperaturas a partir de 90°C na forma de um pico relativamente agudo e simétrico. Os dados mostram que o intervalo de cristalização aumenta para os sistemas aditivados. A temperatura do pico de cristalização

aumentou em torno de 20°C com a presença dos estearatos. A taxa de cristalização reduz 37% nos sistemas com estearatos, com relação ao PBAT puro. A cristalinidade aumenta 10% para o PBAT/0,5% estearato de cobalto e 16% para o PBAT/0,5% estearato de magnésio. A temperatura média de cristalização $T_{1/2}$ aumentou em média 4°C com a presença de estearatos.

Os resultados mostram que a incorporação dos aditivos alterou a formação de cristais do PBAT, nucleando-os, elevando a cristalinidade relativa e fazendo com que estes solidifiquem em temperaturas mais elevadas (deslocando o pico para T mais elevadas), corroborando com os estudos de Feng et. al. (2002) que investigou o efeito de aditivos minerais no polipropileno e observou que estes atuavam como agentes nucleantes no polipropileno.

A fração fundida e a taxa de fusão (na segunda fusão) são representadas graficamente em função da temperatura na Figura 15, e os parâmetros típicos do evento de fusão para todas as composições testadas estão listadas na Tabela 5.

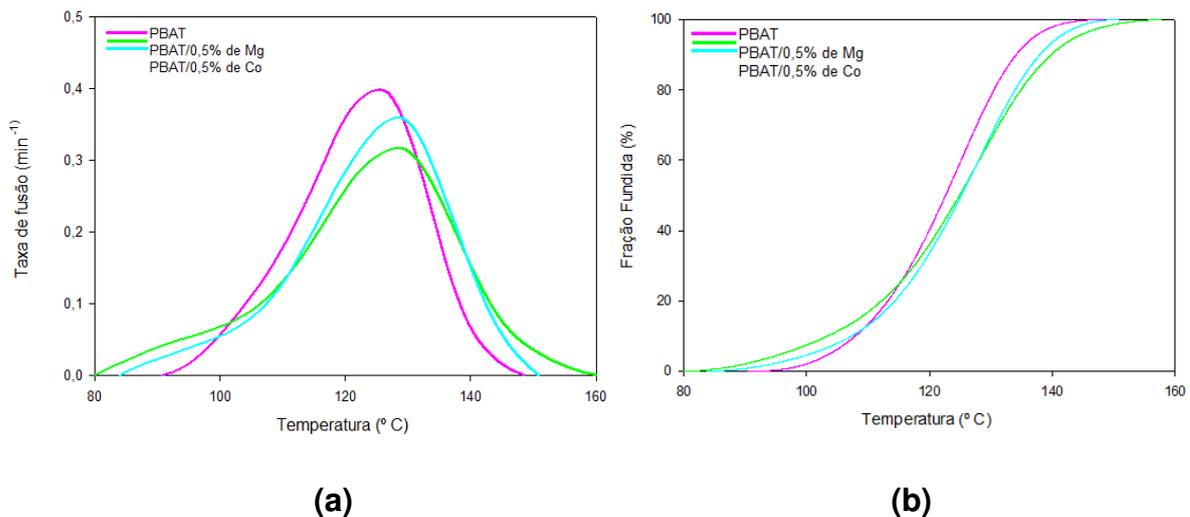


Figura 15 - Fração fundida (a) e taxa de fusão (b) em função da temperatura durante a fase de reaquecimento para PBAT e do PBAT com estearatos metálicos.

Tabela 5 - Parâmetros para segundo evento de fusão: PBAT e PBAT/ estearatos metálicos.

Amostras	$T_{0,1\%} - T_{99,9\%}$ (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	ΔT_m (°C)	T_{mp} (°C)	$C_{máx}$ (min ⁻¹)	ΔH_m (J/g)	ΔX_m (%)
PBAT PURO	93,38 - 146,28	122,64	52,9	125,32	0,398	9,6	8,42
PBAT - 0,5% Cobalto	85,99 - 149,29	124,90	63,3	128,3	0,359	9,72	8,53
PBAT - 0,5% Magnésio	81,97 - 156,42	125,20	74,45	128,53	0,317	16,99	14,9

Verifica-se que o intervalo de fusão dos sistemas aditivados aumenta, tornando-se mais amplo em comparação com a do PBAT, porém a taxa de fusão foi pouco afetada e o grau de cristalinidade aumenta apenas para o sistema de PBAT com estearato de magnésio. As alterações na temperatura de pico de fusão T_{mp} foram mínimas.

4.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR dos filmes de PBAT puro e PBAT contendo estearato de magnésio ou de cobalto apresentam estiramentos vibracionais comuns referentes aos grupos C-H, em $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, a banda característica do grupo C-O em 1270 cm^{-1} , do C=O em 1710 cm^{-1} , conforme reportado previamente (Wu, 2012), típicas dos estearatos investigados, estiramento C-H de compostos saturados na região de deformação angular do grupo $-(\text{CH}_2)_2-$ (745 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) o que caracteriza a presença do sal (Gönen et al., 2015; Roy et al., 2006). É possível observar que a banda de absorção em torno de 1710 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao grupo C=O de uma carbonila, cresce em intensidade e ao mesmo tempo, é notório um alargamento da banda que indica a presença de mais de um produto de oxidação (Roy et al., 2005). Esses dados, em conjunto com aqueles de reometria de torque, são tidos como indicativos que os estearatos causam degradação do PBAT, sendo o estearato de cobalto mais capaz de acelerar a degradação. A Figura 16 ilustra os espectros de absorbância dos filmes de PBAT puro e de PBAT com estearatos metálicos.

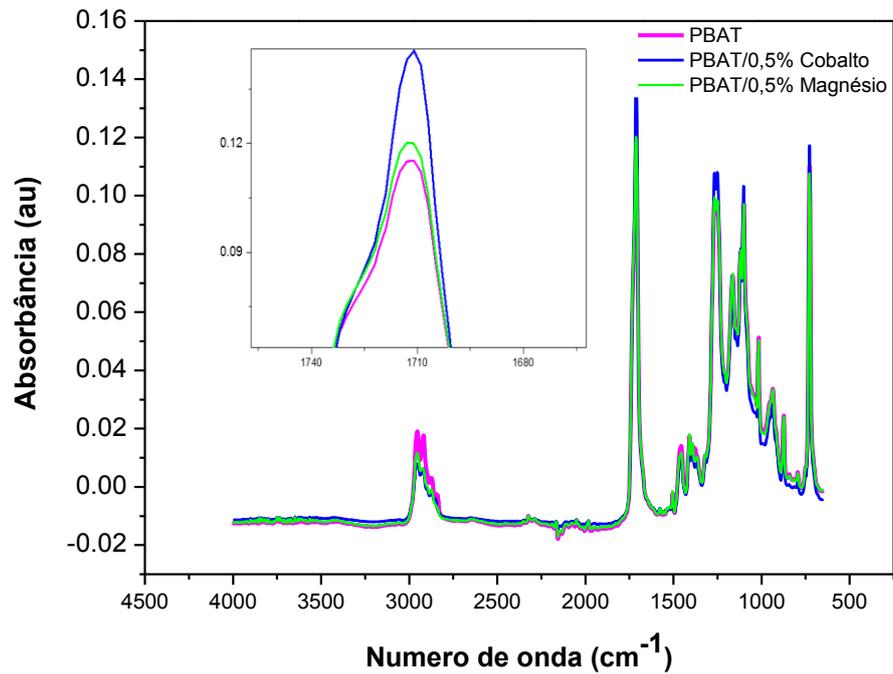


Figura 16 - FTIR dos filmes de PBAT puro e de PBAT com estearatos metálicos.

4.5 Viscosidade Intrínseca

A Figura 17 apresenta os valores da viscosidade intrínseca $[\eta]$ dos filmes de PBAT puro e dos compostos estudados.

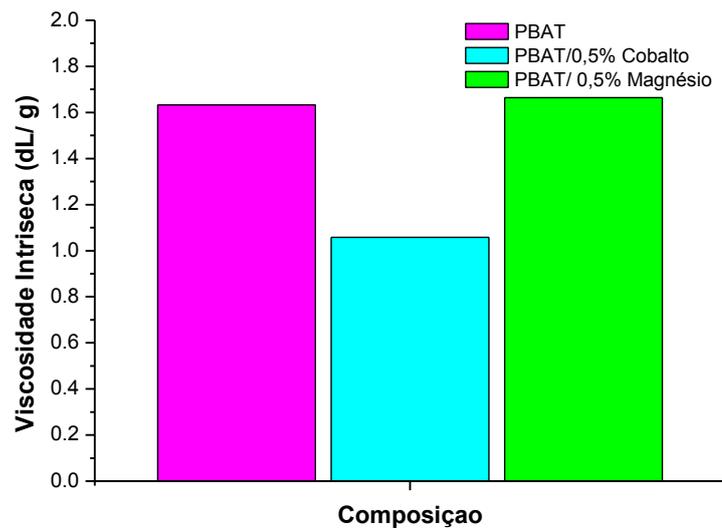


Figura 17 - Concentração da solução (g/cm^3) e viscosidade intrínseca $[\eta]$ para a PBAT pura e PBAT com estearatos.

Para o PBAT puro e o PBAT aditivado com estearato de magnésio as diferenças foram mínimas. No entanto, para o PBAT aditivado com estearato de cobalto houve uma redução de cerca de 70% da viscosidade intrínseca, mostrando ser esse aditivo mais ativo na degradação do PBAT e corroborando com os resultados obtidos pela reometria de torque e FTIR. A queda na viscosidade intrínseca em poliolefinas aditivadas com pró-degradantes foi relatada por Montagna et. al. (2014) sendo justificada pela redução no tamanho da cadeia molecular e pela cisão da cadeia, indicando degradação de PP.

4.6 Propriedades mecânicas dos filmes

A Tabela 6 e as Figuras 18-20 apresentam as propriedades mecânicas em tração: módulo elástico, resistência à tração e o alongamento na ruptura para o PBAT puro e para os sistemas PBAT com 0,5% de estearato de cobalto e com 0,5% estearato de magnésio.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas do PBAT, e dos sistemas PBAT com estearatos.

Amostras	Resistência à Tração " $\sigma_{\text{máx}}$ " (Mpa)	Alongamento na Ruptura " $\epsilon_{\text{máx}}$ " (%)	Módulo de Elasticidade "E" (Mpa)
PBAT PURO	21,06 ± 6,43	694,81 ± 31,62	80,67 ± 5,31
PBAT - 0,5% Cobalto	8,29 ± 1,01	283,42 ± 152	59,23 ± 12,08
PBAT - 0,5% Magnésio	12,17 ± 2,21	466,96 ± 2,12	72,44 ± 19,93

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos filmes foram claramente afetadas com o uso dos estearatos. Demonstram que houve redução expressiva da resistência à tração e do módulo elástico e que essas propriedades foram mais significativamente alteradas para o sistema contendo estearato de cobalto do que para aquele com estearato de magnésio.

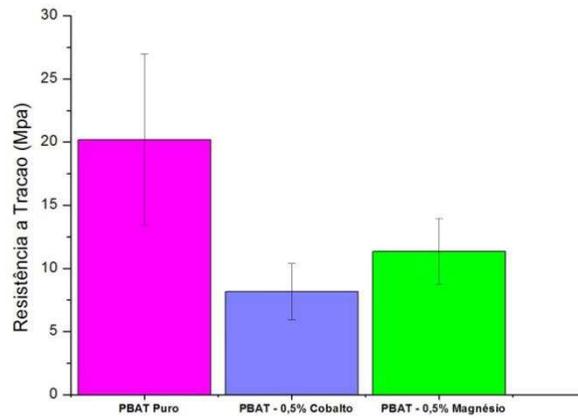


Figura 18 - Resistência à tração para PBAT, PBAT com estearatos à temperatura de 160 ° C.

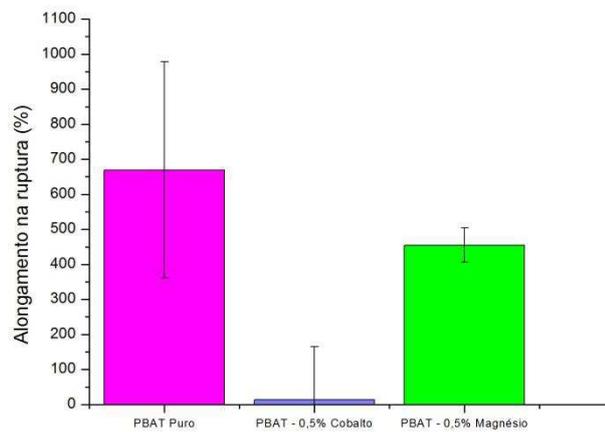


Figura 19 - Alongamento na ruptura para PBAT, PBAT com estearatos à temperatura de 160 ° C.

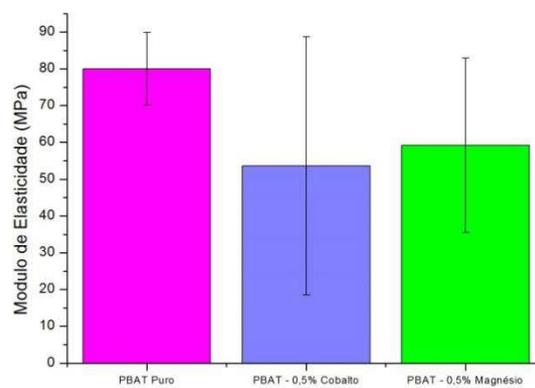


Figura 20 - Módulo de Elasticidade para PBAT, PBAT com estearatos à temperatura de 160 ° C.

Acredita-se que essa redução significativa em propriedades mecânicas dos sistemas aditivados possa ser atribuída à ação degradante dos estearatos durante o processamento, como evidenciado por reometria de torque, FTIR e viscosidade intrínseca.

4.7 Permeabilidade aos gases de oxigênio e dióxido de carbono

A permeabilidade aos gases de oxigênio e dióxido de carbono, medidos a 25 °C e umidade relativa de 0%, para os filmes de PBAT, PBAT/0,5% estearato de cobalto, PBAT/0,5% de estearato de magnésio estão ilustradas na Tabela 7.

Tabela 7 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono.

Amostras	Permeabilidade (10) ⁽⁻⁵⁾ cm ³ STP/cm-h-bar)/GTR – (cm ³ /m ² -d-bar)			
	O ₂	CO ₂	GTR - O ₂	GTR - CO ₂
PBAT Puro	3,37± 1,5	1,93 ± 0,4	1410	7690
PBAT - 0,5% Magnésio	3,42± 0,9	1,12 ± 1,9	1370	4330
PBAT - 0,5% Cobalto	2,52± 1,7	1,68 ± 0,21	1160	3360

Os dados indicam que a permeabilidade dos sistemas aos gases oxigênio e dióxido de carbono diminuiu com a incorporação dos estearatos metálicos, provavelmente pelo aumento de cristalinidade que estes proporcionaram a matriz PBAT. Ashley (1985) afirma que um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis, provocando uma diminuição da permeabilidade, porque tende a diminuir o coeficiente de difusividade. No presente caso, a presença 0,5% de estearato de cobalto na matriz de PBAT resultou em uma queda de 25% na permeabilidade ao oxigênio e uma queda de 48% na permeabilidade ao dióxido de carbono em comparação com o valor da matriz pura. Baseado em dados de cristalinidade relativa, obtidos por DSC, esperava-se que os sistemas contendo estearato de magnésio tivessem menor permeabilidade a gases, o que não ocorreu. É provável que a diferença em espessura dos filmes produzidos seja responsável por essa pequena divergência. Os resultados no entanto, são próximos e indicam que a incorporação dos estearatos reduziu a permeabilidade dos filmes.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados de MEV para as áreas superficial e transversal dos filmes de PBAT e dos sistemas PBAT/estearatos propostos. A micrografia obtida na Figura 21 permite analisar que no filme da matriz pura apresenta uma superfície relativamente lisa e uniforme. Não se verifica a presença de vazios em nenhum dos filmes para o aumento analisado .

A Figura 22 ilustra as micrografias de superfície fraturada, com rugosidade típica de uma fratura dúctil e a presença de algumas partículas (22b e 22c) com fraca adesão na matriz. A superfície de fratura do sistema aditivado com estearato de cobalto, ainda que dúctil, parece ser mais frágil do que as demais, o que foi corroborado pelo ensaio de tração. Resultados semelhantes foram obtidos por Costa et al. (2016), um aumento da rugosidade superficial e ausência de poros nas amostras de PEBD puro, PEBD aditivadas com estearatos como agentes pró-degradantes.

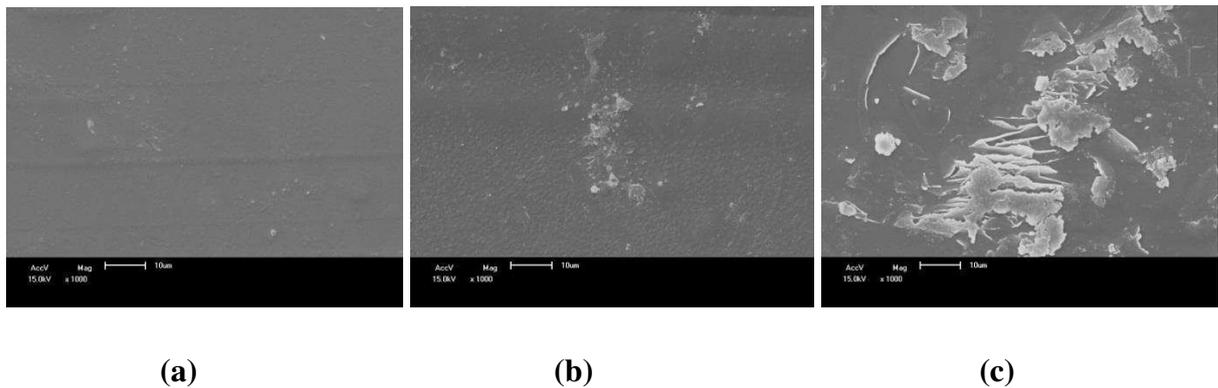


Figura 21 - MEV superficial PBAT puro (a), PBAT- 0,5% estearato de magnésio (b), PBAT- 0,5% estearato de cobalto (c). Ampliação de 1000x.

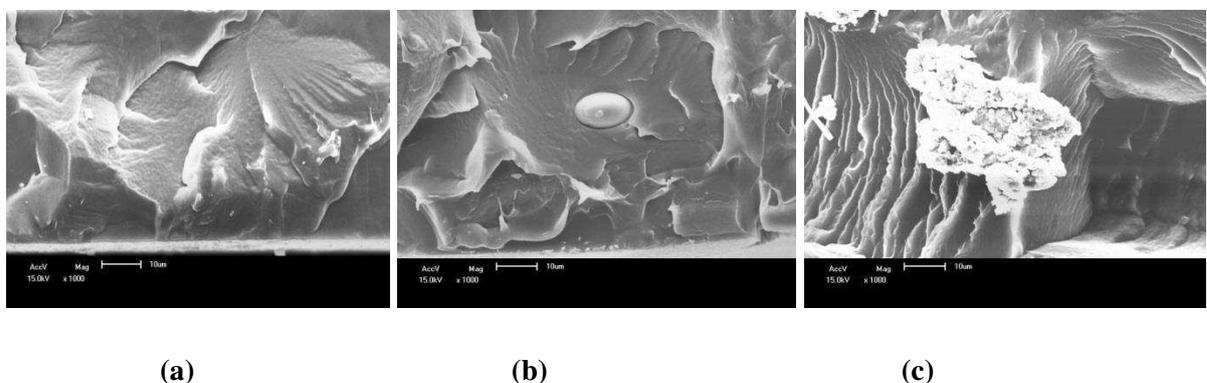


Figura 22 - MEV transversal PBAT puro (a), PBAT- 0,5% estearato de magnésio (b), PBAT- 0,5% estearato de cobalto (c). Ampliação de 1000x.

4.9 Difração de raios X (DRX)

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X referente aos sistemas investigados. O PBAT apresentou quatro picos de cristalinidade em 2θ igual a $17,5^\circ(010)$; $20,4^\circ(101)$; e $24,1^\circ(111)$ além de um pico em $29,0^\circ$, cujo plano (104) está associado à fase β dos cristais de PBAT (Santos et al, 2014). É possível observar o aumento da cristalinidade através da mudança dos picos dos sistemas aditivados com estearatos que se tornaram mais intensos e agudos diferente do PBAT puro que apresenta picos mais largos e menos intensos, de acordo com 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.

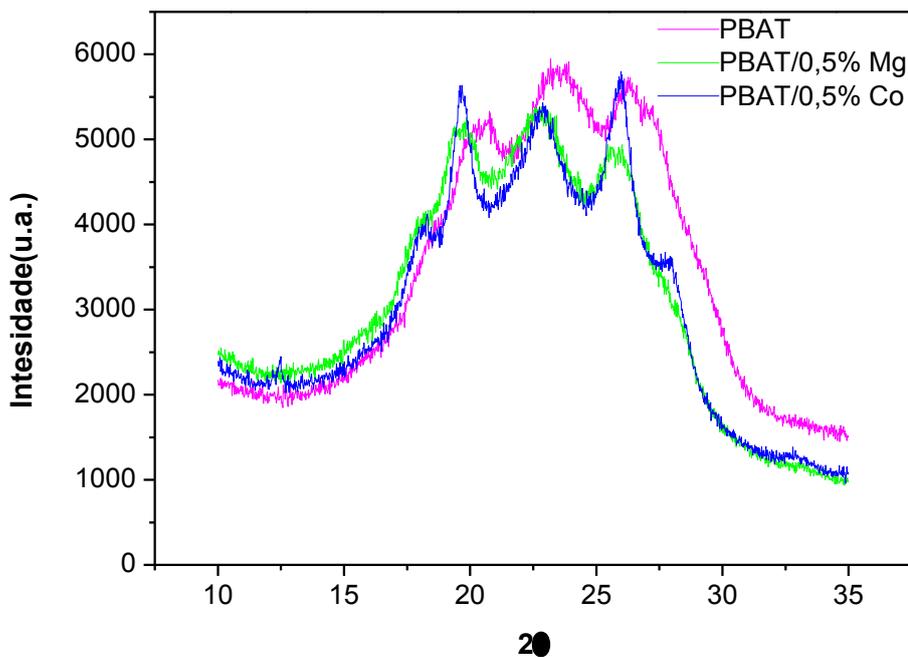


Figura 23 - Difratograma de raios X para PBAT e PBAT com estearatos.

4.10 Biodegradação

Na Tabela 8 e figura 24 têm-se os valores médios e a os desvios padrão para a perda de massa de cada composição em função do tempo de biodegradação por enterramento em solo.

Tabela 8 - Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para as composições PBAT, PBAT com estearatos.

Tempo	Tempo de exposição (semanas)					
	1	2	4	6	8	12
PBAT	0,756 ± 0,31 ^A	0,946 ± 0,43 ^A	0,467 ± 0,31 ^A	-0,696 ± 0,51 ^A	-0,980 ± 0,72 ^A	-1,07 ± 0,66 ^A
PBAT/0,5 Magnésio	0,513 ± 0,02 ^A	0,227 ± 0,31 ^A	-0,662 ± 0,31 ^A	-0,605 ± 0,28 ^A	-1,11 ± 0,12 ^A	-1,16 ± 0,04 ^A
PBAT/0,5% Cobalto	0,266 ± 0,10 ^B	-1,50 ± 0,65 ^B	-3,15 ± 0,11	-	-	-

Nota: Os valores são dados como médias ± DP. Valores na mesma coluna para o mesmo tempo de exposição (isto é, 1,2,4,6,8), com as mesmas letras de sobrescrito inferior não são significativamente diferentes para o erro de tipo I (α) de 0,05, utilizando o teste de Turkey-Kramer.

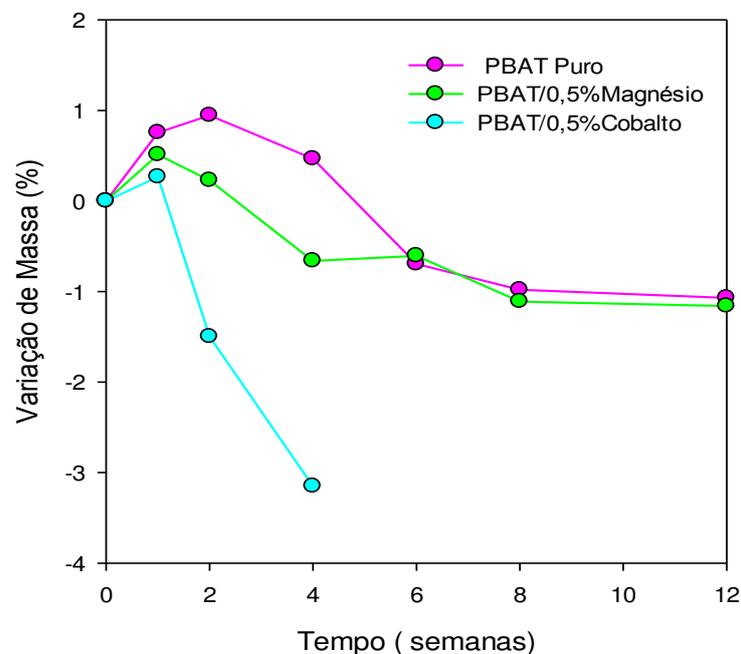


Figura 24 – Variação de massa do PBAT puro e PBAT com estearatos.

Os dados evidenciam que a perda de massa aumenta com o tempo em contato com o solo e com a incorporação dos estearatos. O PBAT apresentou 1% de

perda de massa, após 8 semanas de exposição, corroborando com os dados reportados por Nunes et. al. (2017). As amostras PBAT/0,5% estearato de cobalto começaram a biodegradar antes das outras composições e obtiveram a maior perda de massa de 3,15% com apenas quatro semanas de enterramento e depois se desintegraram, impossibilitando a pesagem até o fim no ensaio, como observado na Figura 25, confirmando a eficiência do estearato de cobalto em acelerar a degradação do PBAT puro, o que já vinha sendo evidenciado pelos resultados de torque, FITR, viscosidade.

Acredita-se que os comportamentos observados possam ser atribuídos à redução da massa molar do polímero durante a biodegradação provocada pelos estearatos. Segundo Shah et al. (2008), aditivos baseado em metais de transição, como é o caso dos estearatos, apresentam as seguintes reações sequenciais: ataque por radicais livres as cadeias poliméricas, produção e biodegradação dos produtos de baixa massa molar (Benítez et al., 2013).

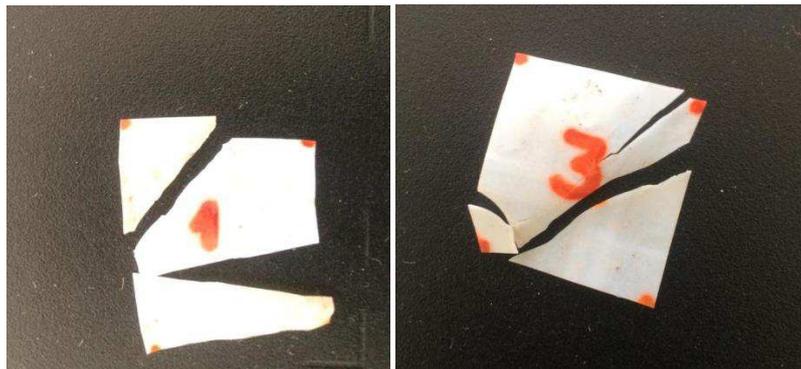


Figura 25 - Filmes em 21 dias de ensaio.

4.11 Degradação Hidrolítica

Os valores obtidos para a perda de massa medidos com 24h, 2,4,6 e 8 semanas em imersão no banho térmico a 0°C, estão reportados na Tabela (9) abaixo. As principais formas de degradação dos polímeros expostos a líquidos são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento, o líquido ou o soluto se difunde e é absorvido no interior do polímero; as pequenas moléculas de soluto se ajustam no interior e ocupam posições entre as moléculas do polímero. Assim, as macromoléculas são separadas, o que faz com que a amostra expanda, ou inche e sua massa aumente (Callister, 2007). Posteriormente, a amostra pode degradar e

liberar moléculas pequenas (dissolução), causando uma redução na massa do produto.

Tabela 9 - Valores de variação de massa, em função do tempo de biodegradação, obtidos para as composições PBAT, PBAT com estearatos.

	Tempo de exposição (semanas)				
Tempo					
Composição	24h	2	4	6	8
PBAT	1,064 ± 0,24	1,097 ± 0,26	0,816 ± 0,20	0,79 ± 0,22	0,583±0,15
PBAT/0,5 Magnésio	0,797 ± 0,38	1,141 ± 0,20	1,211 ± 0,25	0,579 ± 0,09	0,536 ± 0,09
PBAT/0,5% Cobalto	0,901 ± 0,18	0,278 ± 0,07	0,150 ± 0,08	- 0,049± 0,08	-0,048± 0,07

Os dados obtidos evidenciam um ganho de massa em 24h, 2 e 4 semanas para os três filmes investigados, sendo este evento o resultado da absorção de água no interior do filme. A partir de seis semanas o PBAT puro e PBAT /0,5% estearato de magnésio continuam ganhando massa enquanto que o PBAT /0,5% estearato de cobalto inicia um processo de perda de massa, atribuída à degradação da matriz e uma dissolução. Esses dados estão de acordo com os observados para a biodegradação dos sistemas em que a amostra contendo estearato de cobalto biodegrada mais rapidamente que as demais. Muthuraj et. al. (2015) alega que as ligações éster do PBAT o tornam mais sensível à hidrólise em temperatura e umidade elevadas. Portanto, na presença de umidade o PBAT pode sofrer degradação hidrolítica através da clivagem de ligações éster na cadeia principal do polímero. Além disso, a reação de hidrólise pode ocorrer sob a forma de processo de despolimerização e mecanismo de cisão de cadeia aleatória. O possível efeito hidrolítico da degradação sob umidade elevada é representada na Figuras 26. A cisão da cadeia é frequentemente terminada pelo final do ácido carboxílico, grupos terminas e hidroxila.

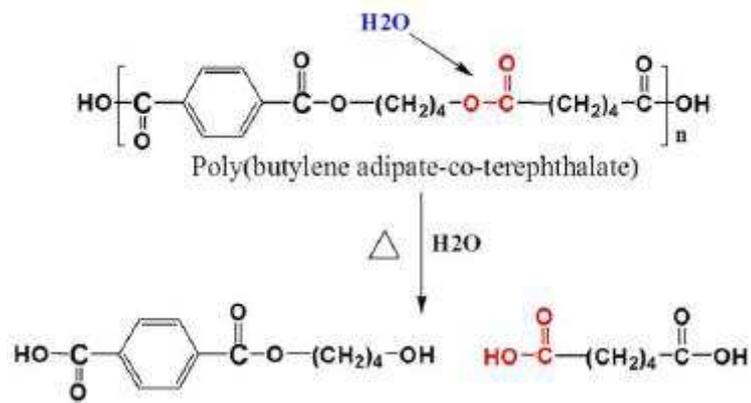


Figura 26 - Reação de hidrólise do PBAT. Fonte: Muthuraj et. al. (2015).

5 CONCLUSÕES

A influência da incorporação de dois aditivos pró-degradantes, à base de sais metálicos, no PBAT foi estudada. Os resultados de reometria de torque mostraram que as adições de pequenas quantidades de estearatos ao PBAT aceleram sua degradação durante o processamento. O torque ajustado, dos sistemas aditivados foi reduzido e a redução mais significativa ocorreu no sistema aditivado com estearato de cobalto. A temperatura de início da decomposição térmica dos sistemas aditivado com estearato de cobalto foi reduzida quando comparada à do polímero puro e à do sistema PBAT/estearato de magnésio.

As análises de DSC evidenciam que os estearatos (aditivos pró-degradantes) atuaram como agentes nucleantes, aumentando a cristalinidade do polímero, o que foi corroborado por DRX. O aumento da degradação do PBAT após incorporação dos estearatos também foi observado por FTIR através do aumento do pico de carbonila e da redução da viscosidade intrínseca. Os dados também indicam que o estearato de cobalto é mais eficaz em degradar o PBAT do que o estearato de magnésio. As propriedades mecânicas dos sistemas diminuíram com a incorporação dos estearatos, particularmente do estearato de cobalto, corroborando os resultados obtidos através das outras técnicas de caracterização adotadas e que indicam que a degradação durante o processamento aumentou com a incorporação desses aditivos pró-degradantes.

A permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono dos filmes de PBAT diminuiu com a incorporação dos estearatos, recomendando estes filmes para aplicações em embalagens. As micrografias por MEV ilustram a ausência de poros nos filmes e a presença de algumas partículas PBAT/estearatos o que podem justificar a redução da ductilidade do PBAT nos ensaios mecânicos. A biodegradação e a degradação hidrolítica atestam o estearato de cobalto como pró-degradante mais eficaz do que o estearato de magnésio, no processo de aceleração de degradação. Por fim fica evidente que o estearato de cobalto se mostrou mais capaz de acelerar a degradação do PBAT, devido ao seu alto poder de oxidação proveniente da sua intensa produção de radicais livres e afinidade com ligações estéres.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar teste de ecotoxicidade de filmes com estearatos;
- Caracterizar a degradação do polímero por índice de fluidez;
- Realizar ensaio de permeabilidade ao vapor d'água;
- Avaliar a degradação hidrolítica dos filmes com temperatura de 60°C;
- Realizar ensaios de envelhecimento em estufa UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ASHLEY, R. Permeability and plastics packaging. In: (Ed.). **Polymer permeability: Springer**, p.269-308, 1985.

ATLAS, R. M.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**. Addison-Wesley Publishing Company, 1981. ISBN 0201000512.

AZEREDO, H. M. C. D. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D.; SILVA, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.

BARDI, M. A. G. **Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo**. 2014. Tese (Doutorado). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares., Universidade de São Paulo São Paulo.

BAUMANN, M. Plastics solid waste management: the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration future. **Proceedings of the Seminars at the Society of Plastics Engineer**, p.23, 1998.

BENÍTEZ, A.; SÁNCHEZ, J.J; ARNAL, M.L; MÜLLER, A.J; RODRIGUEZ, O; MORALES, G. Abiotic Degradation of LDPE and LLDPE Formulated with a Pro-oxidant additive, **Polymer Degradation and Stability**, v. 98,n.2, p.490-501,(2013).

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.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRODY, A. L.; MARSH, E. **The wiley encyclopedia af packaging technology**. John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0471063975.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. Wiley New York, 2007.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artiliber editora, São Paulo, 2002.

CASADO, E. B. Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo. 2009.

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

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

CORDI, L.; MEI, L. H. I.; CABALLERO, N. E. D. Estudo da biodegradação dos filmes de poli (ε-caprolactona), da blenda poli (ε-caprolactona)/amido e do composto poli (ε-caprolactona)/amido/po de fibra de coco por fungos e bactérias. 2008.

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.

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.

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

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

FALCÃO, G. A. M.; VITORINO, M. B. C.; ALMEIDA, T. G. BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films—part 2: effect of UV aging on permeability, mechanical properties and biodegradation. **Polymer Bulletin**, p. 1-11, 2018.

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.

FONTANELLA, S.; BONHOMME, S.; KOUTNY, M.; HUSAROVA, L.; BRUSSON, J. M.; COURDAVAULT, J. P.; PITTEr, S.; SAMUEL G.; PICHON G.; LEMAIRE, J.; DELORT, A. M. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p. 1011-1021, 2010.

GABOARDI, F.; CALIL, M. R.; ATTILI-ANGELIS, D.; DOS SANTOS ROSA, D. Evaluation of PHB/LDPE blend biodegradability with oxidate polyethylene wax and manganese stearate in simulated soil, and fungal identification. 2008.

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.

GRISA AMC, PISTOR V, SIMIONI T, PRUX VB, KLEIN JM, BRANDALISE RN, ZENI M. Caracterização de filmes de polietileno com aditivo pró-oxidante, em aterro sanitário. **Rev. Iberoam. Polímeros**, v, 11, n.7, p.532, 2010.

HELBLING, C., ABANILLA, M., LEE, L., KARBHARI, V.M. Issues of variability and durability under synergistic exposure conditions related to advanced polymer composites in civil infrastructure. **Compos. Part A-Appl. Sci**, v.37, n8, p.1102–1110, 2006.

HERRERA, R.; FRANCO, L.; RODRÍGUEZ-GALÁN, A.; PUIGGALÍ, J. Characterization and degradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) s. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 23, p. 4141-4157, 2002.

HUANG, S. J.; EDELMAN, P. G.; Degradable Polymers: Principles and Applications, Chapman & Hall: London, 1995

JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 1, p. 199-207, 2006.

JIMÉNEZ, A.; ARAB-TEHRANY, E.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. Progress in biodegradable packaging materials. 2014.

LI C, WANG J, NING M, ZHANG H, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.124, n.5, p. 4127, 2012.

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, p.2641-2647, 2010.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCCEDO, J. E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429-42, 2008.

MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MAITY, D.; MOLLICK, M. M.; RANA, D.; RANGARAJAN, V.; SEN, R.; CHATTOPADHYAY, D. Investigation on sodium benzoate release from poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organoclay/sodium benzoate based nanocomposite film and their antimicrobial activity. **J Food Sci**, v. 80, n. 3, p. E602-9, 2015.

MONTAGNA, L. S. **Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável**. 2014. 175. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MUTHURAJ, R; MISRA,M; MOHANTY,A.K.. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. **J. Appl. Polym. Sci** v.132, n.27, 2015

NUNES, M. B. S.; BARDI, M. A.G.; CARVALH, L. H. Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p.105–111, 2016.

OJEDA, T. F. M. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**, 2008. Tese (Doutorado.) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS.

OKSENTEVICH LA, BADAYEVA MM, TULENINOVA GI, EDNIKOV AN -- The thermal degradation mechanism of model compounds of aromatic polyimides – **Polymer Science**, U.S.S.R., 19, p .637-645, 1997.

PEDROTI, G. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos**. 2007. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória-ES.

POLLET, E.; AVÉROUS, L. Clay nano-biocomposites based on PBAT aromatic copolyesters. In: (Ed.). **Environmental Silicate Nano-Biocomposites: Springer**, p. 219-235, 2012.

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

REDDY, M. M.; GUPTA, R. K.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N.; PARTHASARATHY, R. Abiotic Oxidation Studies of Oxo-biodegradable Polyethylene. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, n. 1, p. 27-34, 2008.

RHIM, J.-W.; PARK, H.-M.; HA, C.-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1629-1652, 2013.

Rodrigues, T. F.; Pontes, A. S. D. ; De Jesus, A. P.; Marques, H. M. D. S. ; Silva, C. C. DE J. ; Barletta, R. V. ; Nascimento, M. B. D. ; Rocha, R. D. O. A ação dos metais pesados originários de rejeitos de mineração sobre a saúde humana e seu impacto ao meio ambiente. **Revista Semioses**, v. 11, n.2, p.1-6, 2017.

ROSA, D. D. S.; PENTEADO, D. F.; CALIL, M. R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 15, n. 8, p. 75-80, 2000.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de poli- β -(hidroxibutirato), poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

ROSA, D. S.; PÂNTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Moara, 2003. ISBN 8586965677.

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.

ROY, P. K.; HAKKARAINEN, M.; VARMA, I. K.; ALBERTSSON, A. C. Degradable polyethylene: fantasy or reality. **Environ Sci Technol**, v. 45, n. 10, p. 4217-27, 2011.

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, p. 1980-1988, 2006.

ROY P.K.; SUREKHAA , P.; RAJAGOPALA, C.; CHATTERJEEB, S.N.; CHOUDHARY ,V. Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p. 577-585, 2005.

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.

SANTOS, R. A. L.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E; MALI S.; YAMASHITA, F. “Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion”, **Química Nova**, v.37, n.6, p.937-942, 2014.

SCOTT N, GRASSIE N – **Polymer degradation and Stabilization** – Cambridge University Press, 1985.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology advances**, v. 26, n. 3, p. 246–65, 2008.

SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. Biodegradation of poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 106, n. 2, p. 730-736, 2007.

PUPPI, D., et al., Polymeric materials for bone and cartilage repair. **Progress in Polymer Science**, v.35,n.4, p. 403–440, 2010.

VIEIRA, A.C. A; VIEIRA, J.C.; GUEDES, R.M.; MARQUES, A.T.; **Experimental degradation characterization of pla-pcl, pga-pcl, pdo and pgafibres**. Institute of Mechanical Engineering and Industrial Management (INEGI), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto (FEUP). Porto, Portugal 2009.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M. C.; PEZZIN, A. P. T.; SCHNEIDER, A. L. D. S.; FURLAN, S. A.; BERNARDO, H. P.; PEZZIN, S. H.; PIRES, A. T. N.; DUEK, E. A. D.

R. Blendas biodegradáveis de poli (3-hidroxibutirato)/poli (ε-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p. 359-365, 2003.

WU, C. Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites. **Carbohydrate Polymers**, v.87, p.1249-1256, 2012.

XU, X.; GUO, S. A. A Study on Morphological Structure of Low Molecular Weight PVC Prepared by Vibromilling Degradation. **Polym. Plast. Technol. Eng.**, v.34, p.621, 1995.

ANEXOS

ANEXO A - Características do PBAT.

Tabela 10 - Características do PBAT. Fonte: www.basf.com.br.

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,25-1,27
Índice de fluidez (190°C/ 2,16 Kg)	ISO 1133	g/10 min	2,7- 4,9
Ponto de Fusão	DSC	°C	110-120
Resistência a Tração	ISO 527	N/mm ²	35- 44
Deformação na Ruptura	ISO 527	%	560- 710
Resistência ao Impacto	DIN 53373	J/mm ²	24
Transparência	ASTM D 1003	%	82
Dureza Shore D	ISO 868	-	32
Permeabilidade a O ₂	DIN 53380	cm ³ /(m ² .d.bar)	1200
Permeabilidade a vapor de H ₂ O	DIN 53122	(g/m ² .d)	135