

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

KÁCRIS IDIANÊS MATOS DA SILVA

**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub>  
DEGRADÁVEIS**

Porto Alegre, julho de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub>  
DEGRADÁVEIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção de grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil (Orientador)

Prof. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall (Co-orientadora)

Porto Alegre, julho de 2011.

*“ Se eu vi mais longe, foi por estar de pé  
sobre ombros de gigantes.”*

(Isaac Newton)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me permitir realizar este trabalho cercada de pessoas especiais.

Agradeço aos meus pais, Deodato e Avani, por terem me dado a vida, por me apoiarem de forma incondicional, por todo o amor e dedicação.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil pela orientação dada desde o início, tanto na realização deste trabalho, quanto em outros e pela confiança em mim depositada.

Agradeço à minha irmã Marisane por todo o apoio e carinho.

Agradeço aos meus irmãos Jader e Ana Paula que, mesmo longe, sempre me apoiaram.

Agradeço ao Guilherme pela paciência, amor e companheirismo.

Agradeço aos meus sobrinhos Simon, Jonas, Matheus, Thiago e Lara simplesmente por existirem.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular: Ana Helena, Adriana Pinheiro, Adriana Casagrande, Jorge Milani, Jorge Ferreira Jr., Raony Flores, Rafael Chagas, Alessandra Caovilla, Fernando Gomes.

À Prof. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pela co-orientação.

À Evelise Fonseca dos Santos pela essencial colaboração na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos José Santos pela colaboração.

Aos Professores Dr. Roberto Fernando de Souza e Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Aos irmãos de coração Adão Bergamo, Lucilene Lösch, Roberta Campedelli pelas horas de estudo e diversão.

Aos amigos Vinicius Praia, Cristiano Favero, Débora Vargas, Marcelo Mignoni, Daniel Thiele, Édson Comin, Janine Botton, Bárbara Leal, Jones Limberger. Gabriel Cardoso, Joice Klitzke.

Aos meus amigos de infância pela compreensão.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste sonho.

## SUMÁRIO

|  |     |
|--|-----|
| ÍNDICE DE FIGURAS.....                                       | V   |
| ÍNDICE DE TABELAS.....                                       | VI  |
| ABREVIACÕES.....   | VII |
| 1. APRESENTAÇÃO.....   | 1   |
| 2. ESTADO DA ARTE.....                                       | 3   |
| 2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD).....                | 3   |
| 2.2 NANOCOMPÓSITOS.....                                      | 5   |
| 2.3 POLI-LACTÍDEO (PLA).....                                 | 6   |
| 2.4 BLENDA POLIMÉRICAS.....                                  | 10  |
| 2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....                                  | 11  |
| 2.6 POLIETILENO MODIFICADO COM ÁCIDO ITACÔNICO (PE/ita)..... | 12  |
| 3. SITUAÇÃO ATUAL.....                                       | 14  |
| 3.1 MERCADO.....   | 14  |
| 3.2 BLENDA DE PLA COM OUTROS TERMOPLÁSTICOS.....             | 15  |
| 4. OBJETIVO.....   | 17  |
| 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....                                 | 18  |
| 6. METODOLOGIA.....  | 19  |
| 6.1 TRATAMENTO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.....                    | 19  |
| 6.2 PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO.....       | 19  |
| 6.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....                            | 19  |
| 6.4 PREPARAÇÃO DAS BLENDA.....                               | 20  |
| 6.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA.....                           | 22  |
| 6.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....       | 22  |
| 6.5.2 Preparação de Filmes.....                              | 22  |
| 6.5.3 Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....                   | 23  |
| 6.5.4 Análise no Infravermelho.....                          | 23  |
| 6.5.5 Fotodegradação.....                                    | 24  |
| 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                              | 25  |
| 7.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BLENDA.....        | 25  |
| 7.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDA.....       | 27  |
| 7.3 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO E FOTODEGRADAÇÃO.....           | 30  |
| 8. CONCLUSÃO.....  | 38  |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 9. PERSPECTIVAS.....  | 39 |
| 10. BIBLIOGRAFIA..... | 40 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Estrutura do PEAD.....  | 3  |
| Figura 2: Estrutura do Poli-lactídeo (PLA).....   | 7  |
| Figura 3: Diferentes isômeros do ácido láctico.....   | 7  |
| Figura 4: Produção do PLA.....  | 8  |
| Figura 5: Aplicações do PLA.....  | 9  |
| Figura 6: Estrutura cristalina do (a) Anatásio e (b) Rutilo.....  | 11 |
| Figura 7: Estrutura do ácido itacônico.....   | 13 |
| Figura 8: Reator Parr 4843 utilizados nas reações de polimerização.....   | 20 |
| Figura 9: Câmara de Mistura HAAKE (Rheomix 600P).....   | 21 |
| Figura 10: Curvas de DSC das blendas.....   | 26 |
| Figura 11: Análise de DMA das blendas.....  | 28 |
| Figura 12: Comparação dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) dos sistemas PEAD/TiO <sub>2</sub> P25, PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> P25 e PLA puro.....                             | 29 |
| Figura 13: Comparação dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) dos sistemas PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo, PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo e PLA puro..... | 30 |
| Figura 14: Espectro de FTIR/ATR do PEAD.....  | 31 |
| Figura 15: Espectro de FTIR/ATR do PLA.....   | 32 |
| Figura 16: Espectro de FTIR/ATR do PEAD/TiO <sub>2</sub> P25 e PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo antes e depois da exposição solar.....                                 | 33 |
| Figura 17: Formação dos radicais responsáveis pela degradação do PE.....  | 34 |
| Figura 18: Espectro de FTIR/ATR do PLA puro antes e depois da exposição solar.....  | 34 |
| Figura 19: Espectro de FTIR/ATR da mistura PLA/PEita antes e depois da exposição solar.....   | 35 |
| Figura 20: Espectro de FTIR/ATR da blenda PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> P25 antes e depois da exposição solar.....  | 36 |
| Figura 21: Espectro de FTIR/ATR da blenda PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo antes e depois da exposição solar.....  | 37 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Comparação das amostras.....  | 21 |
| Tabela 2: Dados obtidos dos nanocompósitos utilizados na preparação das blendas....   | 25 |
| Tabela 3: Dados obtidos através da análise de DSC.....  | 26 |
| Tabela 4: Valores do módulo de armazenamento (E') obtidos através das análises de DMA.....  | 27 |
| Tabela 5: Valores do módulo de armazenamento (E') obtidos através das análises de DMA para amostras de PEAD/TiO <sub>2</sub> P25 e PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo.....                               | 28 |
| Tabela 6: Valores do módulo de armazenamento (E') obtidos através das análises de DMA para as amostra de PEAD/TiO <sub>2</sub> P25, PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> P25 e PLA puro .....                            | 29 |
| Tabela 7: Valores do módulo de armazenamento (E') obtidos através das análises de DMA para as amostra de PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo, PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo e PLA puro..... | 30 |



## ABREVIACOES

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PS - Poliestireno

NCP – Nanocompósito polimérico

PLA – Poli- lactídeo

PLLA - Poli (L- cido láctico)

PDLLA - Poli (DL- cido láctico)

SSP – Polimerização no estado sólido

IPN – Reticulados poliméricos interpenetrantes

PE/ita- Polietileno modificado com ácido itacônico

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

FTIR/ATR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fouries com módulo de reflexão total atenuada

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão

T<sub>g</sub>- Temperatura de transição vítrea

MAO – Metilaluminoxano

AM – *air mass*

$\chi$ - Teor de cristalinidade

## 1. APRESENTAÇÃO

Atualmente, os materiais poliméricos derivados do petróleo dominam o mercado mundial, devido ao seu baixo custo, excelentes propriedades mecânicas e térmicas, resistência a ataques biológicos<sup>[1]</sup> e grande versatilidade. De qualquer modo, a resistência a degradação dos polímeros sintéticos, principalmente na aplicação para embalagens de curto tempo de uso e que se tornam resíduos de forma rápida, juntamente com a crescente consciência ambiental mundial, está forçando as empresas a buscarem alternativas ecologicamente corretas para estes produtos. Uma solução desejável a longo prazo é o uso de plásticos biodegradáveis, que sofrem degradação através da ação de organismos vivos, ou seja, a via mais ambientalmente compatível para a degradação.<sup>[2]</sup> A maioria dos polímeros biodegradáveis possui propriedades comparáveis a muitos plásticos à base de petróleo, tendo a potencialidade de competir com os plásticos convencionais. No entanto, eles possuem alta fragilidade, baixa temperatura de deformação térmica, difícil processabilidade e sensibilidade à umidade, o que acaba limitando a sua utilização em algumas aplicações.<sup>[3]</sup> Por causa disso, o interesse em desenvolver materiais biodegradáveis que possam ser utilizados por um período maior aumenta a cada dia. Preparação das misturas com polímeros sintéticos ou compósitos convencionais usando cargas inorgânicas ou naturais estão entre as rotas mais usadas para melhorar algumas propriedades dos polímeros biodegradáveis.

Os compósitos contendo cargas com dimensões micrométricas, necessitam de uma quantidade de carga muito maior quando comparados com a quantidade de nanocargas necessárias para proporcionar um incremento nas propriedades mecânicas e térmicas sem causar prejuízo nas propriedades ópticas e reológicas do compósito. Por isso, os nanocompósitos poliméricos (NCP) com base em materiais inorgânicos revelaram-se uma revolucionária classe de materiais, pois a partir de inclusões inorgânicas eles apresentaram alta resistência à tração, fácil processabilidade e flexibilidade mecânica da matriz polimérica<sup>[4]</sup>, sem adicionar as desvantagens que normalmente aparecem em compósitos convencionais.

Tendo em vista a obtenção de polímeros biodegradáveis com propriedades mecânicas e térmicas satisfatórias, as blendas poliméricas são muito interessantes devido ao efeito cooperativo que pode ocorrer na mistura, como a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas com relação aos homopolímeros.<sup>[2]</sup>

Foram preparadas blendas poliméricas de PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> , com dois diferentes tipos de nanoestrutura de dióxido de titânio, com o intuito de observar se a forma da nanoestrutura interfere nas propriedades mecânicas e térmicas das blendas preparadas e na fotodegradação do polímero.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno (PE) é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa da fase amorfa e cristalina.

O polietileno é inerte à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em condições normais, o polietileno não é tóxico, podendo ser usado em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos.

O fato do PE apresentar características como boa processabilidade, baixo custo e boas propriedades físicas contribui para a alta comercialização deste material. Apesar da composição química se manter constante, o PE pode apresentar diferentes propriedades físicas e químicas devido às condições de polimerização, dando origem a diferentes tipos de polietileno, sendo a principal diferença entre eles aquela relacionada ao grau e tipo de ramificação da cadeia polimérica. Os polietilenos mais importantes comercialmente são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de alta densidade (PEAD).

O polietileno de alta densidade é preferencialmente linear e altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é de aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>. O peso molecular numérico médio fica entre 50.000 e 250.000. <sup>[5]</sup>

A linearidade das cadeias e, por consequência, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. As forças intermoleculares (Forças de Van der Waals) agem com maior intensidade, e, como consequência, a cristalinidade do PEAD é maior do que a do PEBD.

Na Figura 1 está representado a estrutura do PEAD.



Figura 1: Estrutura do PEAD

Em geral, o PEAD, exibe uma baixa reatividade química. As regiões mais reativas da molécula são as duplas ligações finais e as ligações C-H terciárias em ramificações. Ele é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam na ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo o seu peso molecular. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de  $\lambda > 400$  nm).<sup>[5]</sup> O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) do que o PEBD.<sup>[6]</sup>

Dentre os processos utilizados para a polimerização do etileno estão os que empregam os catalisadores Ziegler-Natta, onde a polimerização ocorre sob pressão de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos na presença de um alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti.

Também devemos citar o processo Phillips. Nesse processo é empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. A polimerização se realiza a pressão de 50 atm e temperaturas inferiores a 100 °C. Quando comparado com o PE obtido pelos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, o produto é menos ramificado e possui uma maior densidade devido à sua mais alta cristalinidade.<sup>[7]</sup> Outro processo que podemos citar é o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão.<sup>[8]</sup>

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, por injeção e extrusão.

Pelo processo de injeção ele é utilizado na fabricação de baldes, bacias, tampas para garrafas, potes para alimentos, etc. Enquanto pelo processo de sopro, destaca-se a confecção de bombonas, tanques e tambores, embalagens para detergentes, cosméticos, defensivos agrícolas e brinquedos. Pelo processo de extrusão é aplicado no isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, sacos para lixo, sacolas de supermercado, etc.

## 2.2 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos poliméricos (NCP) constituem uma nova classe de materiais que envolvem a dispersão de materiais em dimensões nanométricas em uma matriz polimérica. Os NCP à base de materiais inorgânicos têm atraído muito interesse nos últimos anos, uma vez que tais materiais, por integração de constituintes complementares, podem exibir tanto uma alta permissividade a partir de inclusões inorgânicas, como uma alta resistência à ruptura, flexibilidade mecânica e fácil processabilidade a partir de matrizes poliméricas<sup>[4]</sup> sem agregar as desvantagens que geralmente aparecem nos compósitos convencionais.

As poliolefinas, como o polietileno por exemplo, apresentam um custo de produção relativamente baixo, são de fácil processabilidade e reciclabilidade, além de encontrar uma extensa faixa de aplicação, desde materiais com propriedades de barreira até componentes automotivos.<sup>[9]</sup> O uso e o desenvolvimento de NCP possibilitam a abertura de um novo caminho para aplicações já existentes das poliolefinas ou aplicações em novas áreas, como por exemplo, a substituição do aço ou alumínio, possibilitando a redução do peso em partes da estrutura de automóveis e em dutos para extração e transporte de petróleo e derivados.<sup>[10]</sup>

Compósitos contendo cargas com dimensões micrométrica, necessitam de uma quantidade de carga na ordem de 15 a 60 % em peso para proporcionar um incremento nas propriedades mecânicas e térmicas sem causar nenhum prejuízo nas outras propriedades como ópticas e reológicas. Por outro lado, o uso de partículas com dimensões nanométricas proporcionam melhores propriedades mecânicas em níveis bem mais baixos, na ordem de 2 a 5%, sem comprometer as outras propriedades como as térmicas, ópticas e reológicas. Tal efeito pode ser explicado no fato de que as propriedades mecânicas de um polímero reforçado são determinadas, entre outros fatores, pela área de ligação interfacial entre a carga e a matriz polimérica, a qual é determinada pela razão largura/espessura das cargas. Dessa forma, quanto menor for a ordem de grandeza da carga, menor será a quantidade necessária para melhorar as propriedades mecânicas.

Os NCP podem ser preparados por diferentes métodos, tais como: mistura por diluição, mistura por fusão e polimerização *in situ*. Em contraste com a alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio reacional da polimerização *in situ* apresenta menor viscosidade e permite uma melhor dispersão das nanopartículas proporcionando

uma melhor compatibilidade entre as fases. É importante ressaltar que a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica produz materiais com melhores propriedades mecânicas, estabilidade térmica, resistência química, propriedades de barreira e condutividade.<sup>[11]</sup>

Utilizando o processo de polimerização *in situ*, vários outros tipos de nanocompósitos de polietileno já foram preparados empregando diferentes tipos de nanocargas, tais como nanocompósito de PE/argila<sup>[12]</sup>, nanocompósito de PE/nanotubo de carbono<sup>[13]</sup>, nanocompósito de PE/alumina<sup>[11]</sup>, nanocompósito de PE/grafite<sup>[14]</sup>.

Neste trabalho, a estratégia utilizada para a preparação do NCP PEAD/TiO<sub>2</sub> envolve o processo de polimerização *in situ*.

### 2.3 POLI-LACTÍDEO (PLA)

Polímeros biodegradáveis estão atraindo muito interesse da indústria química nas últimas duas décadas.

Para ser considerado biodegradável é necessário que o material seja hidrolisável em temperaturas de até 50 °C, quando colocados em compostagem, em um período de alguns meses até um ano. Produtos de degradação não-tóxicos também são outro importante pré-requisito para o crescente interesse nesse tipo de polímero. Muitos poliésteres possuem essas propriedades desejadas. Dentre eles, o polilactideo (PLA) é o mais atrativo e útil dos poliésteres biodegradáveis pois o ácido láctico, matéria prima para o PLA, é obtido facilmente por processos biotecnológicos a partir de matérias primas de baixo custo.<sup>[15]</sup>

O PLA é um termoplástico de alta resistência e alto módulo de armazenamento que pode ser processado facilmente usando técnicas convencionais como moldagem por injeção, por sopro, termoformagem e extrusão. Ele é um dos poucos polímeros onde a estrutura estereoquímica pode ser facilmente modificada pela polimerização de uma mistura controlada dos isômeros D ou L, podendo produzir polímeros de elevado peso molecular amorfo ou cristalino.<sup>[16]</sup> Na Figura 2 está representado a estrutura do PLA.

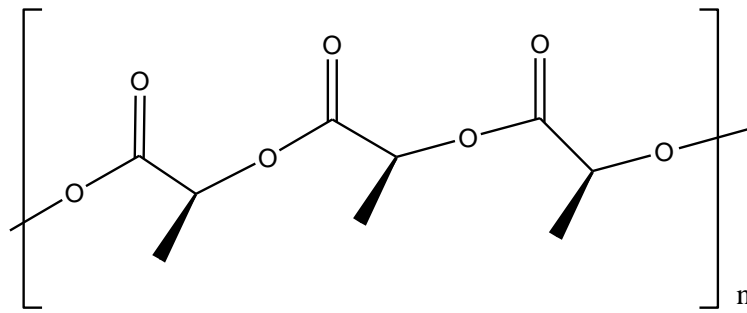


Figura 2: Estrutura do Poli-lactídeo (PLA)

O monômero utilizado, ácido láctico, pode ser sintetizado por métodos químicos ou biológicos. O método biológico é preferido por ser baseado na fermentação do amido e de outros polissacarídeos que são obtidos a partir da beterraba, cana-de-açúcar, milho, batata e outras fontes de biomassa.

O ácido láctico é o mais simples dos hidróxi-ácidos. Possui um carbono assimétrico e possui duas configurações opticamente ativas. Ambos são produzidos por sistemas bacterianos, no entanto, o ácido láctico obtido pelo processo químico é uma mistura racêmica dos isômeros D- e L-. As diferentes formas do ácido láctico estão representados na Figura 3.

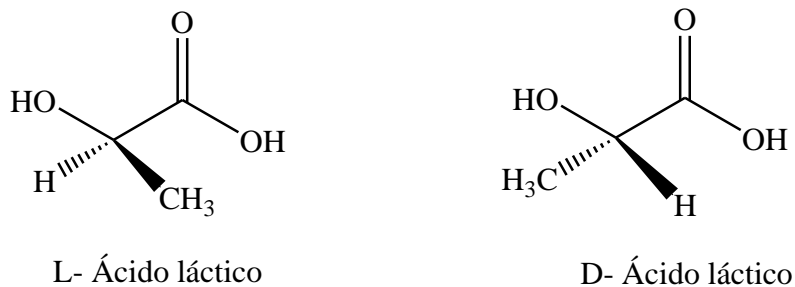


Figura 3: Diferentes isômeros do ácido láctico.

A polimerização do PLA requer monômeros de alta pureza, pois as impurezas interferem no curso da reação e diminuem a qualidade do polímero formado. Normalmente, são utilizados 4 métodos para a síntese do PLA. Estes métodos e o tipo de PLA por eles produzidos são mostrados na Figura 4.



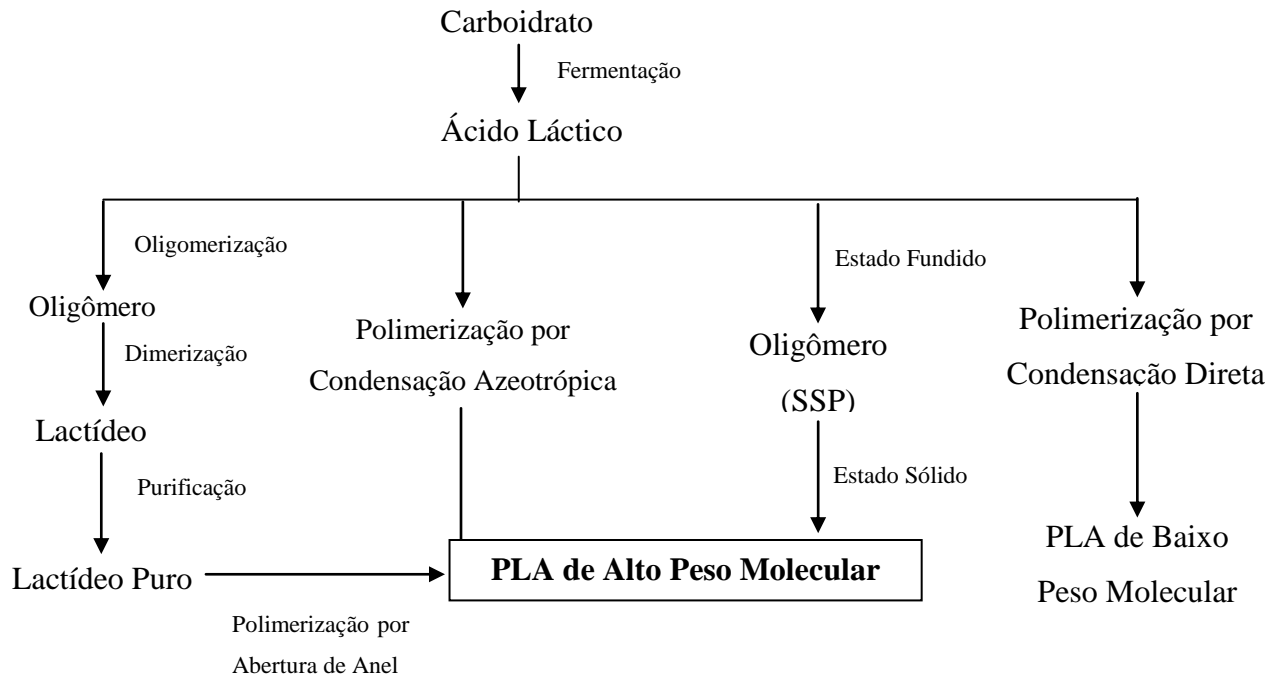


Figura 4: Produção do PLA<sup>[15]</sup>

Para ser produzido em larga escala, o polímero deve manter suas propriedades, manter o peso molecular e ter uma boa estabilidade térmica para evitar a degradação. A sua degradação é dependente do tempo, da temperatura, das impurezas e da concentração do catalisador. Ele é degradado por hidrólise simples. A taxa de degradação é dependente do tamanho e forma do produto, a razão de isômeros e a temperatura da hidrólise.<sup>[16]</sup>

Os homopolímeros de PLA tem a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de 55 °C e a sua temperatura de fusão ( $T_m$ ) em torno de 175 °C. O processamento destes homopolímeros não deve ser feito em temperaturas superiores a 185-190 °C, pois nessas temperaturas ocorre a descompactação e a cisão das cadeias podendo ocorrer a diminuição do peso molecular e a degradação térmica do polímero. Por isso, os homopolímeros de PLA possuem uma estreita faixa de processamento.<sup>[17]</sup>

Um método muito utilizado para melhorar a processabilidade do PLA é diminuição do seu ponto de fusão. Para isto, é necessário a incorporação de uma pequena quantidade de D-lactídeo ao L-lactídeo para formar o PDLLA. Infelizmente, a diminuição do ponto de fusão do PLA vem acompanhada da diminuição da cristalinidade do polímero.<sup>[17]</sup>

PLA de alto peso molecular é incolor, brilhante e pode ser considerado um termoplástico rígido com propriedades semelhantes as do poliestireno (PS).<sup>[16]</sup> Ele é um termoplástico de vida útil razoável para a maioria das aplicações, como por exemplo,

para a fabricação de embalagens de uso único e com pouco tempo de prateleira. Estas embalagens, quando descartadas de forma adequada, irão se decompor em um produto natural inofensivo ao meio ambiente. Esta poderia ser uma solução técnica e econômica para o problema das grandes quantidades de embalagens plásticas descartadas diariamente no mundo. O PLA tem um tempo de degradação no ambiente em torno de 6 meses a 2 anos, enquanto os plásticos convencionais como poliestireno (PS) e o polietileno (PE) levam de 500 a 1000 anos para se decompor. [18]

O PLA tem sido usado para aplicações médicas por ser biodegradável/bioabsorvível. Dentre essas aplicações médicas estão o seu uso como parafuso ortopédico, suturas e próteses. O PLA de baixo peso molecular pode ser utilizado como tecidos de engenharia. [15]

Os recentes avanços no processo de produção do PLA, juntamente com a melhoria das propriedades do material, abriu uma promissora perspectiva no setor de fibras têxteis, embalagens, filmes, artigos moldados por injeção e termoformagem. As aplicações do PLA estão crescendo a cada dia. No setor agrícola, as aplicações do PLA vão desde filmes, sacos de lixo biodegradáveis, bandejas termoformadas de frutas e legumes até a produção de cápsulas para a liberação temporária de fertilizantes e pesticidas no solo.

Na Figura 5 é mostrado as possíveis aplicações do PLA.

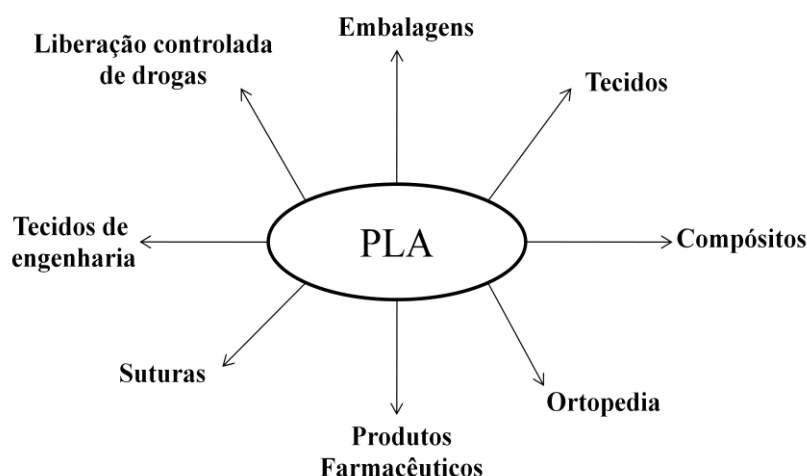


Figura 5: Aplicações do PLA [15]

## 2.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Na última década, a busca por materiais novos com propriedades específicas para cada aplicação e economicamente viáveis tem despertado grande interesse dos pesquisadores. As blendas poliméricas tem se mostrado uma excelente alternativa, uma vez que as propriedades físicas e químicas podem ser alteradas possibilitando a obtenção de materiais poliméricos para uma ampla gama de aplicações.

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente. [19]

As blendas podem ser classificadas de acordo com o método de obtenção utilizado. Dessa forma, existem três tipos de blenda: por mistura mecânica em estado fundido, por solução e por reticulados poliméricos interpenetrantes (RPI).

As blendas por mistura mecânica no estado fundido são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos no seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento. Este é o método mais utilizado pela indústria porque permite a mistura de polímeros em grande escala e também por razões econômicas. [20]

As blendas por solução são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um mesmo tipo de solvente. Após, é feita a mistura das soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A evaporação do solvente é a etapa mais importante. Ela é feita através da formação de um filme e posterior evaporação em estufa, sob vácuo ou em temperatura ambiente. Este tipo de blenda é geralmente produzida em laboratório e possui baixa produtividade. [20]

As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes, também conhecidas como IPN (*interpenetrating networks*), são obtidas através de uma mistura polimérica onde os seus constituintes estão na forma de reticulados. Esse reticulados se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Os INPs são tipos especiais de blendas poliméricas e são utilizados para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica. [20]

## 2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio é o pigmento branco mais importante utilizado em plásticos industriais. Ele possui um alto índice de refração comparado com outros pigmentos, além de uma ótima estabilidade química. Ele é um sólido branco, não tóxico, possui boa estabilidade térmica e dispersibilidade. Comercialmente existem duas formas usuais que diferem pela estrutura cristalina: o rutilo e o anatásio. Ambos apresentam o mesmo sistema cristalino, mas o anatásio forma pirâmides com o eixo vertical mais longo que o rutilo, como mostra a Figura 6.

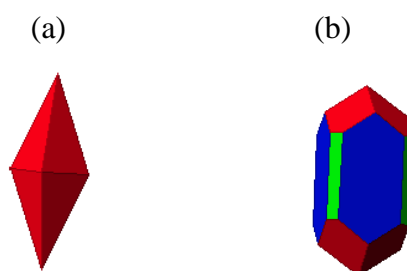


Figura 6: Estrutura Cristalina do (a) Anatásio e (b) Rutilo.<sup>[21]</sup>

O rutilo tem um índice de refração mais alto o que provoca um maior espalhamento da luz. O rutilo é mais utilizado em plásticos, enquanto o anatásio é mais utilizado em papéis e elastômeros.

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> possuem excelentes propriedades, tais como boa natureza magnética e atividade fotocatalítica atraente.<sup>[22]</sup>

Com o passar dos anos foi descoberto que a fotocatalise do TiO<sub>2</sub> poderia ser utilizada para decompor compostos prejudiciais. Ao aplicar o TiO<sub>2</sub> em salas de operação, e expondo-as a luz ultravioleta, observou-se que o número de bactérias no ar e nas superfícies diminuiu consideravelmente. Desde então, o TiO<sub>2</sub> é utilizado para dar propriedade anti-bacteriana aos materiais.<sup>[23]</sup>

O TiO<sub>2</sub> é capaz de provocar a degradação fotocatalítica do polietileno, sob condições normais de temperatura e pressão ( 25 °C e 1 atm). O PE é inerte, ou seja, ele não se decompõe nos aterros e acaba causando um grande problema ambiental. Quando esses resíduos são eliminados por queima, eles geram gases tóxicos, poluindo ainda mais o meio ambiente. Isso gera a necessidade ambiental de obter um polímero que mantenha as suas propriedades físicas e que degrade facilmente ao ser descartado no meio ambiente.

Nanocompósito de PEAD/TiO<sub>2</sub> é uma opção para esse problema, pois o TiO<sub>2</sub> forma radicais ativos quando exposto à radiação, tais como O<sub>2</sub><sup>-</sup>, HOO<sup>·</sup> e HO<sup>·</sup>, que são capazes de oxidar a ligação C-H e levar a degradação das moléculas orgânicas. [24]

## 2.6. POLIETILENO MODIFICADO COM ÁCIDO ITACÔNICO (PE/ita)

Poliiolefinas funcionalizadas por meio de processos pós-reator tem sido utilizadas há muitas décadas como eficientes agentes interfaciais em blendas e compósitos poliméricos. Particularmente, poliolefinas modificadas com anidrido maleico tem sido largamente empregadas, considerando a boa reatividade dos grupos anidrido introduzidas na cadeia polimérica. Inúmeras poliolefinas modificadas com anidrido maleico são produzidas comercialmente, tendo como polímero-base PP, PE, SBS, e outros.

Estudos recentes<sup>[25]</sup> mostraram que o ácido itacônico pode ser utilizado na modificação de poliolefinas, através de um mecanismo semelhante ao da incorporação do anidrido maleico, considerando que ambos possuem uma ligação dupla carbono-carbono capaz de sofrer rompimento na presença de radicais livres. A quebra dessa ligação permite o estabelecimento de uma ligação covalente com a cadeia polimérica, produzindo o polímero funcionalizado. As unidades derivadas do ácido itacônico, presentes como grupos funcionais reativos ligados às cadeias principais das poliolefinas, apresentam afinidade com outros grupos polares das superfícies de cargas inorgânicas adicionadas, ou com grupos polares constituintes de outros polímeros que possam ser misturados às poliolefinas.

Espera-se que a adição de PE modificado com ácido itacônico auxilie no aumento da adesão entre o PE e o PLA, considerando que ambos são polímeros de características relativamente diferentes: enquanto o PE é tipicamente apolar, o PLA apresenta grupos éster mais polares, capazes de formar ligações de H com os grupos carboxílicos do PE modificado com ácido itacônico.

Na Figura 7 está representada a estrutura do ácido itacônico.

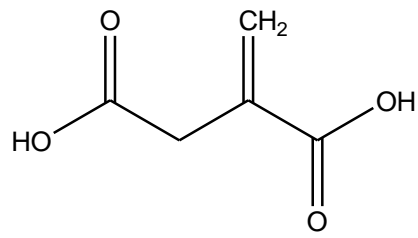


Figura 7: Estrutura do ácido itacônico

### 3. SITUAÇÃO ATUAL

#### 3.1. MERCADO

Durante as últimas décadas, o uso de materiais poliméricos tem crescido progressivamente. Devido ao seu relativo baixo custo e às suas propriedades versáteis, o polietileno de alta densidade é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo. <sup>[26]</sup>

O PEAD tem grande aplicação na indústria de embalagens. Esse produto possui um grande potencial de exportação, o que indica a sua excelente aceitação no mercado. As exportações do PEAD foram de 75 mil toneladas, apresentando um crescimento de 18,9% em valor. As importações registraram 65 mil toneladas, apresentando um crescimento de 35% no ano de 2010. <sup>[27]</sup>

No entanto, a resistência à degradação desses polímeros, especialmente nas aplicações onde são utilizados por um curto período de tempo antes de se tornarem resíduos, estão forçando as indústrias a buscarem materiais ecologicamente mais corretos. Uma solução a curto prazo para este problema é a produção de blendas de PLA/PEAD.

O PLA é o biopolímero/biodegradável que apresenta o maior potencial de crescimento de mercado e produção. No entanto, a viabilidade comercial do PLA é um pouco limitada devido ao seu alto custo de produção, mais de US\$ 4,40/kg . De qualquer forma, a substituição do plástico tradicional pelo PLA em algumas aplicações, como na fabricação de garrafas, tem crescido rapidamente nos últimos anos. <sup>[28]</sup>

A primeira síntese do PLA foi realizada em 1932, mas o polímero produzido possuía uma massa molecular muito baixa e propriedades mecânicas ruins. Em 1954, a Dupont produziu um polímero com uma massa molecular maior e patenteou . Porém, o inconveniente apresentado era a sua suscetibilidade à reação com água, o que levou a uma diminuição de interesse pelo material. Somente em 1966, quando Kulkarni e colaboradores demonstraram que a degradação do material poderia ocorrer *in vivo*, despertou-se o interesse da área médica pelo PLA. <sup>[29]</sup>

No final da década de 80 foram feitos mais esforços para se obter PLA *commodity* pelas empresas Dupont, Cargill e Coors Brewing (Chronopol).

Em 2000 foi criada a *joint venture* Cargill Dow LLC, chamada de NatureWorks®. A empresa foi uma junção da Dow Chemical e da Cargill. A NatureWorks® foi criada com o propósito de produzir PLA em escala comercial e

desenvolver produtos a base do mesmo. Com uma produção de 140.000 ton/ano, a NatureWorks® é a maior produtora mundial de PLA. [30]

O mercado ainda é bastante restrito para o polilactídeo, mas não há excedentes de produção, ao contrário, a necessidade de aumento da disponibilidade de PLA no mercado é refletida na intenção de seus fabricantes em aumentar a capacidade de produção. A NatureWorks® pretende abrir uma segunda fábrica, provavelmente fora dos Estados Unidos, no final de 2013 ou início de 2014. [31]

### 3.2 BLENIDAS DE PLA COM OUTROS TERMOPLÁSTICOS

Algumas blendas com PLA com termoplásticos disponíveis comercialmente já foram estudadas. Dentre elas estão as misturas de PLA com: [32]

- **Poliglicóis:** Óxido de polietileno (PEO) e óxido de polipropileno (PPO) misturados com PLA. Estes polímeros, especialmente o PEO, pode ser usado para aumentar a taxa de degradação do PLA na água. Eles também podem ser usados como plastificantes poliméricos com o intuito de reduzir o módulo de elasticidade e aumentar a flexibilidade do PLA.
- **Acetato de polivinila (PVA):** O PVA é miscível no PLA. As baixas concentrações de PVA na mistura (5-10%) aumentam a resistência à tração e alongamento do PLA, reduzindo significativamente a taxa de perda de peso durante a biodegradação.
- **Resinas de estireno:** As resinas de poliestireno são apolares e por causa disso, a sua mistura com PLA, geralmente, não é compatível.
- **Poliacetais:** Várias misturas de polímeros contendo PLA e acetais, juntamente com mais aditivos e cargas foram patenteados. As misturas patenteadas tinham boa resistência ao calor e mais algumas propriedades interessantes.
- **Poli(met)acrilatos:** O PLA é miscível em polimetilmetacrilato (PMMA) e muitos outros acrilatos e copolímeros de (met)acrilatos. Foi observado que os filmes de PLA/PMMA são transparentes e possuem um elevado alongamento.
- **Policarbonato (PC):** O PC é misturado com o PLA para tirar vantagem da sua resistência ao calor. Um mistura de 50/50% de PC/PLA, contendo agentes de resistência à ignição, foi desenvolvida pela *Fujitsu e Toray* para ser utilizada na



fabricação de notebooks. Esta composição também pode ser utilizada na fabricação de computadores maiores.

- **ABS:** O copolímero ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) tem sido utilizado, com sucesso, para endurecer o PLA. A temperatura de fusão desses dois materiais são muito semelhantes e eles podem ser facilmente misturados. Apesar disso, as misturas não são miscíveis e são opacas, com propriedades físicas e térmicas previstas para as duas fases da blenda.

#### 4. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi preparar materiais poliméricos degradáveis à base de uma mistura de um polímero sintético e um polímero biodegradável, ou seja, a obtenção de blendas degradáveis de PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> usando PE modificado com ácido itacônico (PE/ita) como agente compatibilizante e avaliar as suas propriedades para o uso em embalagens com baixo tempo de prateleira.

Visando alcançar este objetivo, as amostras foram preparadas por processamento mecânico. O PEAD/TiO<sub>2</sub> foi desenvolvido no Laboratório de Catálise Molecular por polimerização *in situ*, empregando o complexo zirconoceno (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) como precursor catalítico. Com utilização da nanocarga TiO<sub>2</sub> é esperado que ocorra a fotodegradação do PE<sup>[24]</sup> assim como um aumento das suas propriedades mecânicas, sendo esta última já constatada pelo grupo de pesquisa acima citado.

A fim de obter a blenda PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> com as características desejadas, outro parâmetro foi investigado como o tipo de nanopartícula utilizada.

## 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica deste trabalho é a obtenção de polímeros biodegradáveis com propriedades mecânicas e térmicas satisfatórias para a fabricação de embalagens de curto tempo de prateleira, como por exemplo, embalagens para iogurte.

A escolha dos materiais utilizados foi definida levando-se em conta os parâmetros de toxicidade e viabilidade de produção. O PLA é um biopolímero com um grande potencial de crescimento de produção e aplicação, e por isso tornou-se alvo de inúmeras pesquisas no desenvolvimento de sua tecnologia de produção, assim como maneiras de torná-lo economicamente mais viável para uma utilização mais ampla podendo, inclusive, substituir polímeros de origem não renovável. Dentre os tipos de polietileno existente no mercado, o PEAD é o que apresenta a maior capacidade de produção mundial. No Brasil os principais segmentos de aplicações do PEAD é na confecção de sacolas de supermercados, sacos picotados em rolo e embalagens.

O  $\text{TiO}_2$  é encontrado na natureza e é muito utilizado na indústria de pigmentos. É atóxico e com boa estabilidade térmica. Além disso possui uma excelente propriedade fotocatalítica, podendo ser utilizado para a fotodegradação do PEAD.

As blendas PLA/PEAD/ $\text{TiO}_2$  foram preparadas em câmara de mistura fechada. Os corpos de prova foram moldados por compressão, utilizando prensa hidráulica e as amostras foram caracterizadas através de análises térmicas (DSC e DMA) e teste de fotodegradação.

Com os resultados esperados atingidos, poderá ser ampliado o número de possíveis aplicações do polilactídeo, e será obtido um novo tipo de blenda degradável. A biodegradabilidade do PLA, juntamente com a fotodegradabilidade do PEAD causada pela adição da nanocarga de  $\text{TiO}_2$ , produz uma blenda que se degrada com facilidade ao ser descartada.

Tendo em vista que a crescente consciência ambiental mundial está forçando as empresas a buscarem alternativas ecologicamente corretas e economicamente viáveis para a produção de embalagens, a blenda PLA/PEAD/ $\text{TiO}_2$  poderá suprir esta necessidade na produção de embalagens de curto tempo de prateleira.

## 6. METODOLOGIA

Todas as manipulações foram realizadas usando linhas de vácuo e técnica de Schlenk, sob atmosfera de argônio.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Aldrich) foi utilizado como recebido. Hexano foi destilado na presença de sódio e benzofenona sob argônio antes de seu uso. Etileno (White Martins Co.) e argônio (White Martins Co.) foram desoxigenados e secos através de coluna de BTS (BASF) e ativado com peneira molecular ( $3\text{Å}$ ) antes de seu uso. MAO (Akzo, 12,9 % em peso de Al em solução de tolueno) foi usado como recebido. Dióxido de titânio comercial P25 (nanoesfera, 70% de Anatase e 30% de Rutilo) foi recebido como doação da Evonik Industries do Brasil. Dióxido de titânio sintético com diferentes estruturas (nanofita/nanotubo) foi preparado de acordo com a literatura<sup>[33]</sup> pelo laboratório do professor Jairton Dupont e utilizado como recebido.

### 6.1. TRATAMENTO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (P25 – nanoesfera) foi submetido a um tratamento antes da utilização nas reações de polimerização para retirar a água que estava aderida na sua superfície. Uma determinada massa de nanocarga (100-500 mg) foi transferida para um Schlenk e posteriormente foi submetida ao tratamento à temperatura de 80 °C, por 8 horas, sob vácuo e guardado sob atmosfera de argônio.

### 6.2. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

A preparação da suspensão de dióxido de titânio (2% m/m) em hexano (10 mL) foi realizada deixando a nanocarga em banho de ultrassom durante 1h para poder dispersar o dióxido de titânio no solvente. Após este período a suspensão foi transferido diretamente para o reator Parr.

### 6.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização do PEAD foram realizadas em um reator Parr modelo 4843 (Figura 8) equipado com agitação mecânica e controlador interno de temperatura, com continua alimentação de etileno. O reator foi seco em um forno a 120

°C por 12 h antes de cada reação de polimerização e resfriado sob vácuo por 60 min. Inicialmente, sob atmosfera inerte de argônio, quantidade adequada de hexano (140 mL), co-catalisador metilaluminoxano (MAO) ( $[Al]/[Zr] = 1000$ ) e a suspensão de dióxido de titânio foram introduzidos consecutivamente no reator, e então o sistema foi saturado com eteno. Após atingir o equilíbrio térmico a reação de polimerização foi iniciada com a adição do catalisador metalocênico  $Cp_2ZrCl_2$  (1  $\mu$ mol) dissolvido em tolueno (10 mL) à 60 °C e pressurização do reator. O volume total dentro do reator para todas as reações foi de 150 mL. A pressão total dentro do reator foi mantida constante (74 psi) assim como a agitação (500 rpm). As polimerizações foram realizadas por 15 min e interrompidas pela despressurização do reator e adição de etanol acidificado (HCl 1%). Os polímeros foram então lavados com etanol acidificado, água destilada e etanol, e secos sob vácuo a 60 °C por 12 h.



Figura 8: Reator Parr 4843 utilizado nas reações de polimerização.

#### 6.4. PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

O PLA utilizado, o Polymer 2022D da NatureWorks®, foi seco em estufa à vácuo por 8 horas à 50 °C, esfriado e armazenado em um dessecador até o momento do

uso. Isto foi feito para evitar sua hidrólise no momento do processamento. O PE/ita (Braskem) foi utilizado como recebido.

As reações foram realizadas em um reômetro de torque com câmara de mistura HAAKE (Rheomix 600P)(Figura 9). A câmara foi calibrada na temperatura de 165 °C e com velocidade de rotação dos rotores de 40 rpm. Após foram adicionados as misturas (PLA + PE/TiO<sub>2</sub> + PE/ita). As blendas foram retiradas do misturador após um tempo de residência de 6 min.

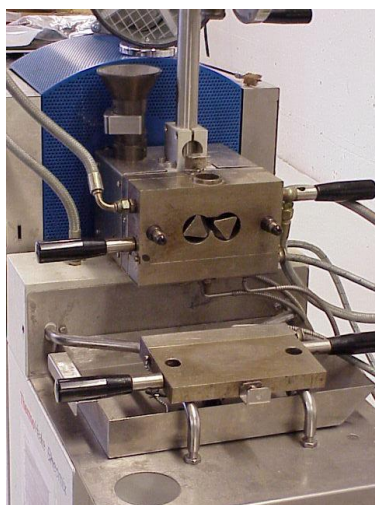


Figura 9: Câmara de mistura HAAKE-Rheomix 600P.

Na Tabela 1 são mostrados as composições das amostras preparadas.

Tabela 1: Composição das amostras

| <b>Amostra</b> | <b>PLA (%)</b> | <b>PE/ita (%)</b> | <b>PE/TiO<sub>2</sub></b> | <b>Tipo de Nanopartícula</b> |
|----------------|----------------|-------------------|---------------------------|------------------------------|
| <b>1</b>       | 99             | 1                 | -                         | -                            |
| <b>2</b>       | 94             | 1                 | 5                         | Nanoesfera                   |
| <b>3</b>       | 94             | 1                 | 5                         | Nanofita/Nanotubo            |
| <b>4</b>       | 100            | -                 | -                         | -                            |

## 6.5. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA

### 6.5.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Através do DSC, foram determinadas as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), de transição vítrea ( $T_g$ ) e cristalinidade ( $\chi$ ) dos polímeros utilizando um calorímetro diferencial *TA Instruments modelo DS 2010* e o calorímetro diferencial *TA Instruments modelo Q 20*. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de  $70 \pm 5$  mL/min e 50 mL/min respectivamente, empregando uma taxa de aquecimento de  $10$  °C/min, realizando-se dois ciclos de  $40$  até  $180$  °C. Os valores da temperatura de fusão e transição vítrea foram obtidos durante o segundo ciclo porque a análise dos resultados do primeiro ciclo traduzem a história térmica do polímero. Através do ponto mínimo da curva calorimétrica é possível determinar a temperatura de fusão do polímero. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitradas em cada caso. A cristalinidade do polímero foi calculada segundo a equação:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0$$

Onde  $X_c$  representa o teor de cristalinidade,  $\Delta H_f$  o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e o  $\Delta H_f^0$  o calor de fusão do polímero completamente cristalino. O calor de fusão do PEAD completamente cristalino é de  $286,6$  J/g<sup>[34]</sup> e o calor de fusão do PLA completamente cristalino é de  $93,7$  J/g.<sup>[16]</sup>

### 6.5.2. PREPARAÇÃO DE FILMES

Os filmes de PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> foram preparados em uma prensa *Carver série Monarch, modelo 3710 ASTM*. Os polímeros foram pré-aquecidos por 1 minuto a  $170$  °C entre as chapas, sem pressão e, então, foram pressionados durante 2 minutos a  $713$  psi na mesma temperatura. Decorrido este tempo a pressão foi aliviada e os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente. Os filmes tinham espessura de  $0,15$  mm  $\pm$   $0,02$ .

### 6.5.3. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As análises de DMA foram realizadas em um analisador dinâmico-mecânico *TA instruments modelo Q 800*, operando em modo de tensão. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura foi elevada de -40 a 120 °C, com uma velocidade de 3 °C/min.

Os experimentos de DMA possibilitam a análise do comportamento viscoelástico dos materiais em função da temperatura ou da frequência. Esta análise consiste, de um modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação ou a tensão resultante sofrida por este. A partir do DMA é possível determinar o valor do módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) ou do fator de perda ( $\tan \delta$ ).<sup>[35]</sup> Neste trabalho é apresentado somente a determinação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das amostras.

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica, sendo este em fase com a onda de tensão.

$$E' = E_o \cos \delta$$

Onde  $E_o = \sigma_o / \varepsilon_o$ ,  $\sigma_o$ = tensão inicial;  $\varepsilon_o$ = deformação inicial;  $\delta$ = ângulo de defasagem.

### 6.5.4. ANÁLISE NO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste em registrar as frequências características devidas a interação de uma onda eletromagnética com as ligações químicas que constituem o material. Neste trabalho, as análises foram realizadas em um FTIR/ATR, com módulo de reflexão total atenuada, da *Bruker modelo alfa*.



#### 6.5.5. FOTODEGRADAÇÃO

Filmes de PEAD, PLA/PEita (Amostra 1), PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> (Amostras 2 e 3) e PLA (Amostra 4)), foram irradiados com luz policromática na região do UV-Vis, com uma lâmpada de Xenônio (300W). A intensidade da luz foi ajustada para 1 W/cm<sup>2</sup>.

Os filmes foram irradiados por três períodos de 7 horas e 20 min, o que equivale a exposição solar por 10, 20 e 30 dias (intensidade da radiação solar AM 1.5 é de 100 mW/cm<sup>2</sup>).<sup>[36]</sup>

AM é a sigla para a expressão de língua inglesa *air mass*, e o número 1.5 que a sucede representa quantas vezes o comprimento de ar da atmosfera, em linha reta, que a radiação solar tem de percorrer até atingir a superfície terrestre é maior que o comprimento que deveria ser percorrido se a radiação incidisse perpendicularmente à superfície.<sup>[36]</sup>

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Baseando-se em trabalhos anteriores, primeiramente foi escolhida a melhor quantidade de  $\text{TiO}_2$  na matriz polimérica do PEAD. O nanocompósito escolhido foi aquele onde a quantidade de  $\text{TiO}_2$  ocasionou um incremento significativo nas propriedades mecânicas do polímero. Na Tabela 2 são mostrados os valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da temperatura de fusão ( $T_m$ ) obtidos para os nanocompósitos de PEAD com P25 -nanoesfera e nanotubo/nanofita comparados com o PEAD puro, obtidos nas mesmas condições.

Tabela 2: Dados obtidos dos nanocompósitos utilizados na preparação das blendas.

| <b>Tipo de Nanopartícula</b> | <b><math>T_m</math> (°C)</b> | <b><math>\chi</math> %</b> | <b><math>E'</math> (Mpa)</b> | <b><math>\text{TiO}_2\%</math> calc.</b> |
|------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--|
| Nenhuma                      | 136                          | 57                         | 161                          | -  |
| P25 - Nanoesfera             | 138                          | 57                         | 1582                         | 1,98                                     |
| Nanofita/Nanotubo            | 133                          | 4,5                        | 518                          | 1,96                                     |

### 7.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BLENDA

Através das análises de DSC foi possível obter os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a cristalinidade ( $\chi$  %) das blendas.

Na região de transição vítrea o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada das cadeias, para o estado de mobilidade.<sup>[35]</sup> A temperatura na qual as cadeias poliméricas saem de sua estrutura cristalina se tornando um líquido sem ordem estabelecida, ou seja, a temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão da curva de DSC.<sup>[37]</sup> Os dados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados obtidos através da análise de DSC

| Amostra  | T <sub>m</sub><br>do PLA<br>[°C] | T <sub>m</sub><br>do PEAD<br>[°C] | T <sub>g</sub><br>[°C] | Cristalinidade<br>do PLA<br>(χ %) | Cristalinidade<br>do PEAD<br>(χ %) |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| PLA/PEita                                      | 147,7                            | -                                 | 61,4                   | 18,9                              | -                                  |
| PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub><br>P25               | 148,2                            | 131,7                             | 61,3                   | 19,4                              | 44,3                               |
| PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub><br>nanofita/nanotubo | 148,7                            | 128,8                             | 61,2                   | 12,7                              | 28,2                               |
| PLA  | -                                | -                                 | 63,0                   | -                                 | -                                  |

Observou-se que não houve uma significativa mudança nos valores das temperaturas de fusão do PLA nas blendas com diferentes tipos de nanopartículas quando comparadas ao valor obtido para a blenda que contém somente o agente compatibilizante. Isto quer dizer que a adição de diferentes tipos de nanopartículas não modifica a resistência térmica da blenda às altas temperaturas, conforme está representado na Figura 10.

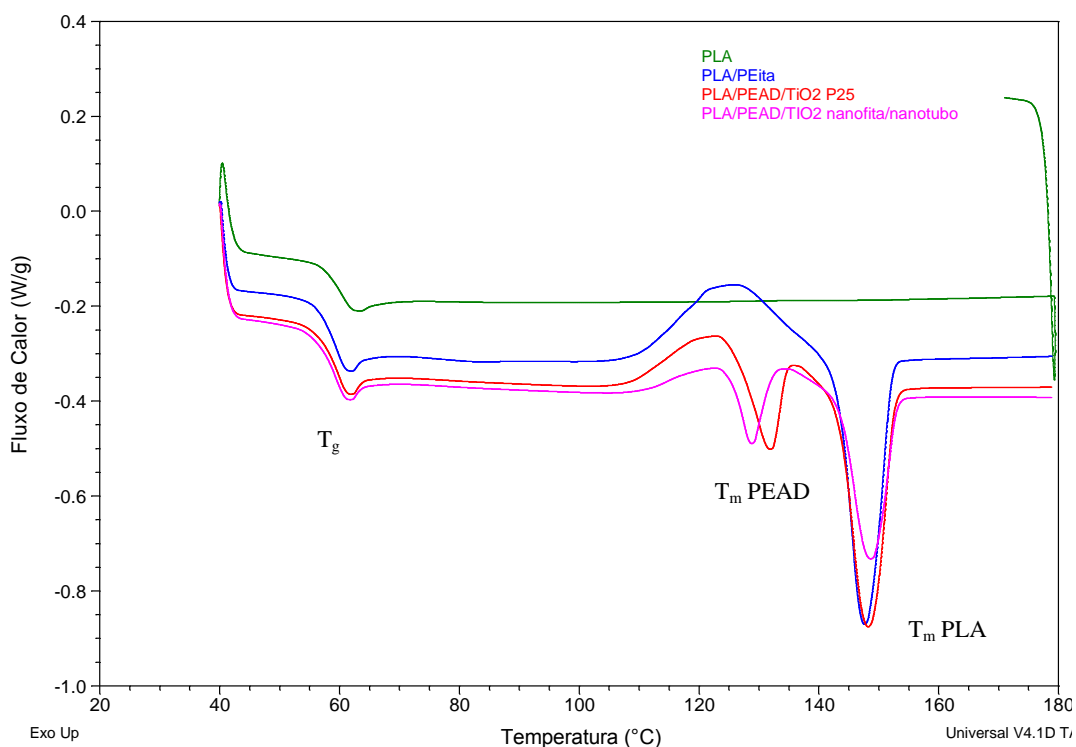


Figura 9: Curvas de DSC das blendas.

A  $T_g$  do PLA nas blendas sofreu uma pequena diminuição quando comparadas à  $T_g$  do PLA puro. Com isso podemos considerar que o PE/ita juntamente com o PEAD/nanopartícula está agindo como plastificante. Esta conclusão está baseada no fato de que dentre os vários efeitos provocados pelos plastificantes pode-se destacar o abaixamento da  $T_g$  [38]. A plastificação altera a viscosidade do sistema polimérico usado, ou seja, aumenta a mobilidade das macromoléculas melhorando a sua processabilidade e dando um produto mais flexível.

É possível observar que o PLA utilizado nas blendas é completamente amorfo e a adição do agente compatibilizante induz a cristalinidade no PLA, isto se deve ao fato de o compatibilizante (PE/ita) estar agindo como agente nucleante. Os agentes nucleantes são utilizados para iniciar (nuclear) um processo de cristalização, ou de formação de fases cristalinas na massa polimérica.

As temperaturas de fusão dos dois polímeros que compõem a blenda são bem definidas, o que indica que a blenda é imiscível no ponto de vista termodinâmico.

## 7.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDA

As propriedades dinâmico-mecânica das blendas foram avaliadas por DMA. As análises (Figura 11) mostram que ocorre uma diminuição do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das amostras com os diferentes tipos de nanopartículas quando comparados ao valor do  $E'$  do PLA puro. Isto se deve ao efeito sinérgico entre o PLA e o sistema utilizado (PE/ita + PEAD/nanopartícula). A adição dos nanocompósitos à matriz do PLA demonstrou uma tendência a reduzir a sua rigidez.

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) obtido através das análises de DMA.

| <b>Amostra*</b>                             | <b><math>E'</math> (MPa)**</b> |
|---|--------------------------------|
| PLA/PEita                                   | 3111                           |
| PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> P25               | 3051                           |
| PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo | 1241                           |
| PLA   | 3435                           |

\* As amostras PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 e PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo contêm 1% de compatibilizante PE/ita.

\*\* Valores obtidos para  $E'$  à 23 °C

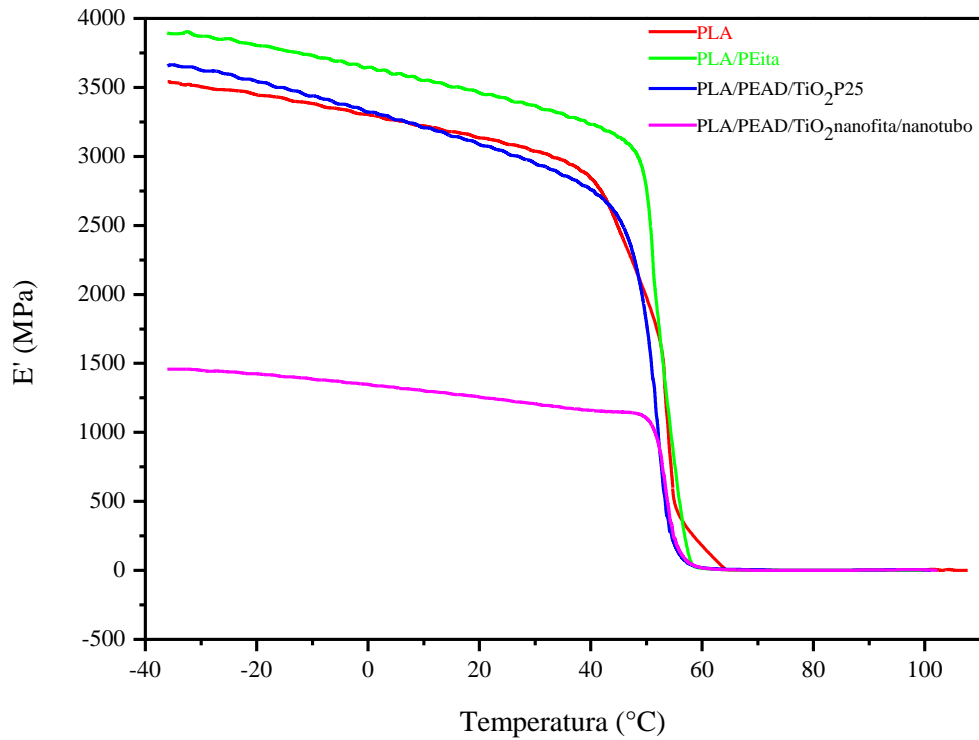


Figura 11: Análise de DMA das blendas

A diferença entre os valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 e PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo já era esperada pois a diferença encontrada entre os valores módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidos para as amostras puras de PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 e PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo foram grandes, conforme está representado na Tabela 5.

Tabela 5: Valores do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) obtido através das análises de DMA para as amostras de PEAD/ TiO<sub>2</sub> P25 e PEAD TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo

| Amostra                                 | $E'$ (MPa)* |
|---|-------------|
| PEAD/TiO <sub>2</sub> P25               | 1582        |
| PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo | 518         |

\* Valores obtidos para  $E'$  à 23 °C

Não está bem definido porquê os diferentes tipos de nanocargas ocasionam um maior ou menor  $E'$ , mas supõe-se que haja uma melhor dispersão na matriz polimérica da nanoesfera com relação ao nanotubo/nanofita. Esta melhor dispersão evita que as

partículas se aglomerem e estes aglomerados formem pontos de ruptura na matriz polimérica.

Na Figura 12 é possível observar de forma mais evidente as diferenças entre os  $E'$  do PEAD/TiO<sub>2</sub> P25, PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 e PLA. Os valores são mostrados na Tabela 6.

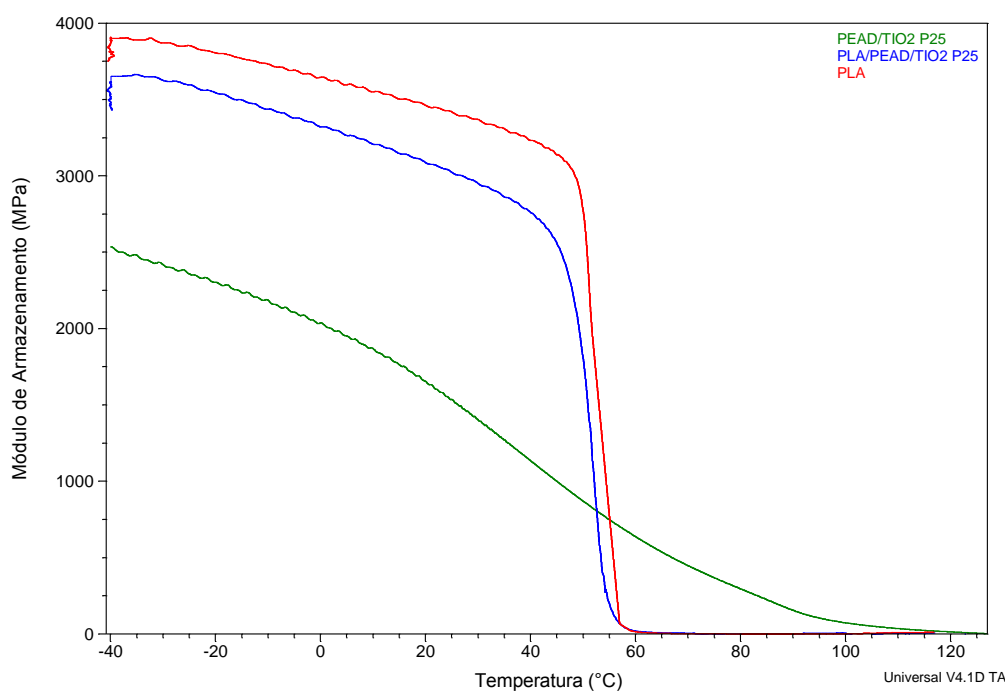


Figura 12: Comparação dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) dos sistemas: PEAD/TiO<sub>2</sub> P25, PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 e PLA.

Tabela 6: Valores dos Módulos de Armazenamento ( $E'$ ) dos sistemas: PEAD/TiO<sub>2</sub> P25, PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 e PLA.

| Amostra                        | $E'$ (MPa)** |
|--------------------------------|--------------|
| PEAD/TiO <sub>2</sub> P25      | 1582         |
| PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> P25* | 3051         |
| PLA                            | 3435         |

\* Contém 1% de compatibilizante PE/íta.

\*\* Valores obtidos para  $E'$  à 23 °C

Na Figuras 13 é possível observar de forma mais evidente as diferenças entre os  $E'$  do PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo, PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo e PLA. Os valores são mostrados na Tabela 7.

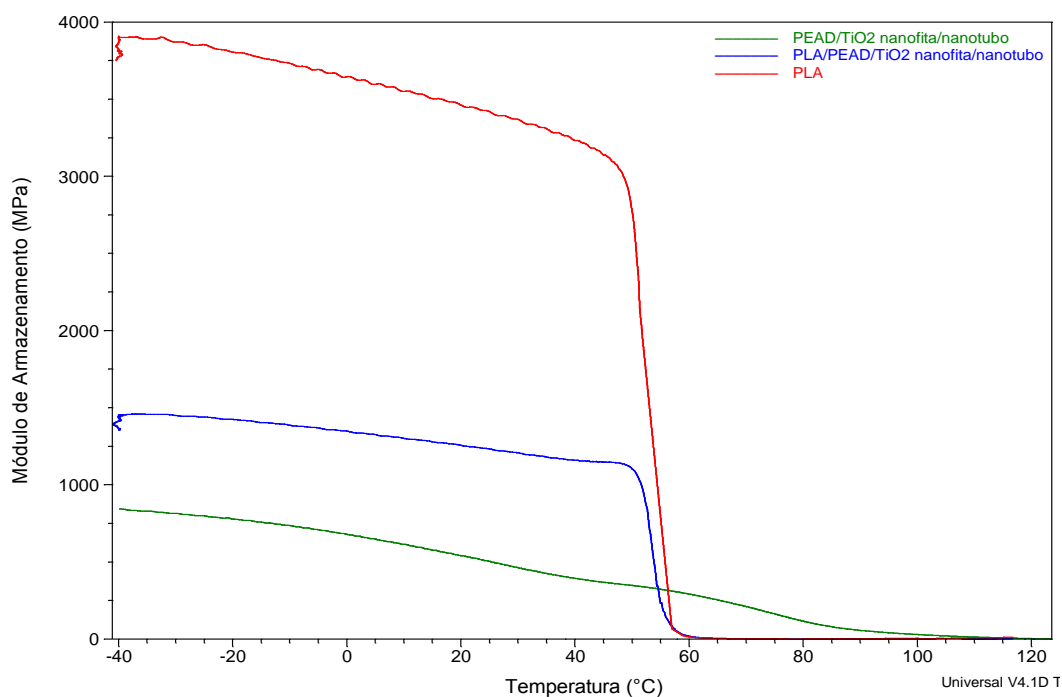


Figura 13: Comparação dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) dos sistemas: PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo, PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo e PLA.

Tabela 7: Valores dos Módulos de Armazenamento ( $E'$ ) dos sistemas: PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo, PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo e PLA.

| Amostra                                      | $E'$ (MPa)** |
|--|--------------|
| PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo      | 518          |
| PLA/PEAD/TiO <sub>2</sub> nanofita/nanotubo* | 1241         |
| PLA  | 3435         |

\* Contém 1% de compatibilizante PE/ita.

\*\* Valores obtidos para  $E'$  à 23 °C

### 7.3 ANÁLISES NO INFRAVERMELHO E FOTODEGRADAÇÃO

Através das análises de espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR/ATR) foi possível monitorar o efeito da irradiação solar sobre a estrutura dos polímeros que compõe as blendas de PE e PLA contendo nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> e observar se houve ou não a fotodegradação das blendas.

A Figura 14 mostra os modos de vibração característicos do PEAD, as bandas observadas em 2903 cm<sup>-1</sup> e 2833 cm<sup>-1</sup> são características de estiramento axial da ligação C-H; em 1475 cm<sup>-1</sup> e 1462 cm<sup>-1</sup> referentes às deformações angulares (“*bending*”) da

ligação C-H; em  $735\text{ cm}^{-1}$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações angulares (“*rocking*”) da ligação C-H. As bandas encontradas no espectro de infravermelho do PEAD puro são compatíveis com as encontradas na literatura <sup>[39]</sup> para o mesmo material.

O PEAD possui ligações C-C, que apresentam modos vibracionais característicos na região entre  $1000$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , contudo estes modos não são observados na Figura 14, devido a simetria da cadeia polimérica do PEAD, que induz às vibrações C-H simétricas. Os modos característicos da ligação C-C é observada em polímeros assimétricos, como por exemplo o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS).

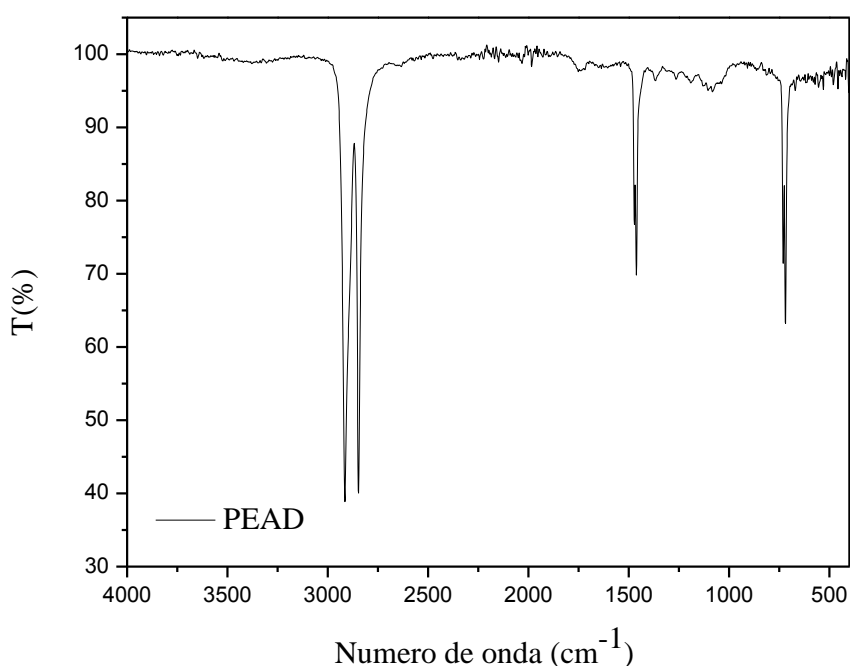


Figura 14: Espectro de FTIR/ATR do PEAD.

A Figura 15 mostra o espectro do PLA, os resultados encontrados são compatíveis com os resultados da literatura <sup>[16]</sup>. A banda encontrada em  $3000 - 2917\text{ cm}^{-1}$  é característico de estiramento axial da ligação C-H, em  $1743\text{ cm}^{-1}$  é característico de estiramento axial da ligação C=O, em  $1451\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular da ligação  $\text{CH}_3$ , em  $1382\text{ cm}^{-1}$  e  $1358\text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações angulares simétrica e assimétrica da ligação C-H, em  $1186\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular da ligação C=O, em  $1130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1077\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação angular C-O.



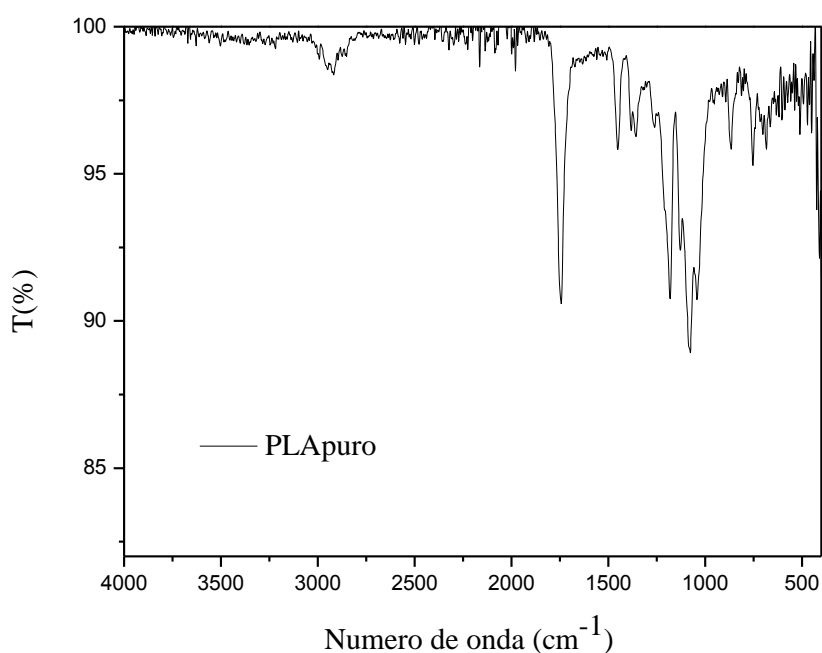


Figura 15: Espectro de FTIR/ATR do PLA

As amostras de PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 (nanoesfera) e PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, antes e após 10 dias de exposição a irradiação solar.. A Figura 16 mostra os espectros normalizados em relação ao pico em 1500 cm<sup>-1</sup>, característicos dos filmes de PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 (nanoesfera) e PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo após irradiação. Observa-se o surgimento de uma banda em 1750 cm<sup>-1</sup> característica de estiramento axial da ligação C=O, que mostram um aumento constante na intensidade do modo de vibração em 1750 cm<sup>-1</sup>, característico de carbonila. Este resultado está de acordo com a literatura <sup>[24]</sup>, onde o mecanismo proposto para fotodegradação do PEAD resulta da formação de grupos C=O. Também é possível observar que as nanofitas/nanotubos de TiO<sub>2</sub> são mais eficientes na degradação do PEAD do que a P25 (nanoesferas). Observam-se ainda o surgimento de outros picos de vibração, característicos de produtos de fotodegradação do PEAD. por exemplo, em 1189 cm<sup>-1</sup> referente à deformação angular da ligação C=O, em 1131 cm<sup>-1</sup>, 1092 cm<sup>-1</sup> e 1045 cm<sup>-1</sup> referentes à deformação angular C-O.

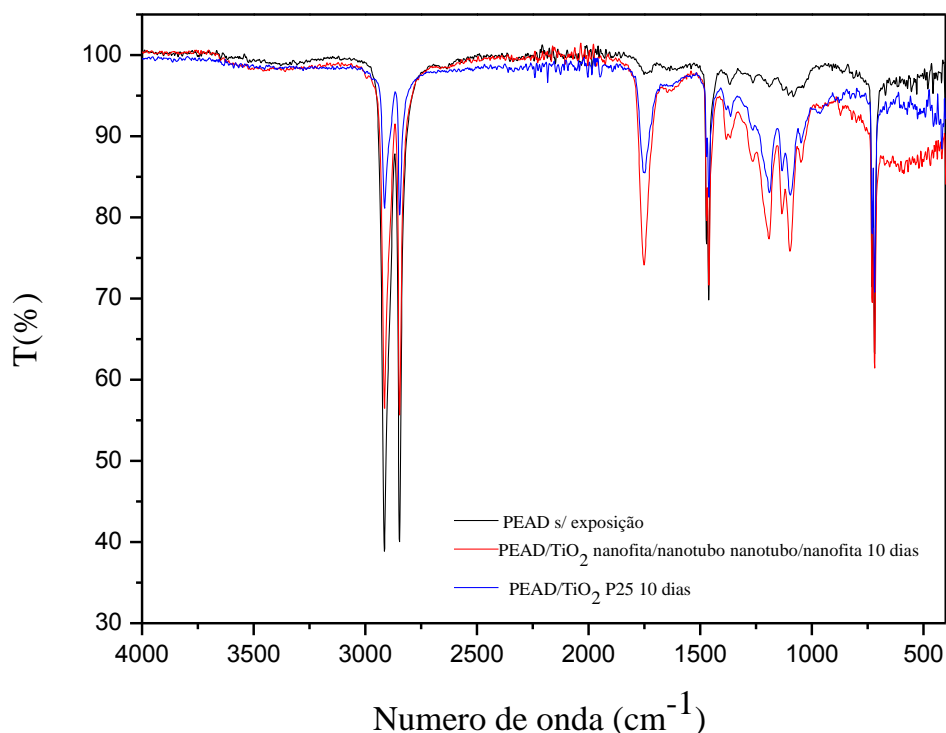


Figura 16: Espectro de FTIR/ATR do PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 (nanoesfera) e PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo antes de depois da exposição solar.

A formação de grupos carbonila no PEAD, após irradiação UV foi previamente descrita na literatura.<sup>[40][41]</sup> O processo de fotodegradação de compósitos de PEAD contendo TiO<sub>2</sub>, tem início com geração de um par elétron-buraco no TiO<sub>2</sub> fotoexcitado. A água na superfície do TiO<sub>2</sub> doa elétrons para os buracos da banda de valência gerando radicais hidroxila e as moléculas de O<sub>2</sub> recebem elétrons da banda de condução do TiO<sub>2</sub> gerando espécies ativas de oxigênio, que voltam a reagir com água e formam radicais HOO\*, como mostrado na Figura 17.

De acordo com a literatura<sup>[24][42]</sup>, o TiO<sub>2</sub> quando estimulado pela luz UV, gera várias espécies ativas de oxigênio como O<sub>2</sub><sup>\*-</sup>, HOO\* e HO\*, e estas espécies iniciam a degradação fotocatalítica da matriz do PE: espécies ativas de oxigênio atacam as cadeias do polímero retirando hidrogênio e formando radicais de carbono-centrado como -CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>CHCH<sub>2</sub>-, esses radicais são então introduzidos na cadeia polimérica e suas sucessivas reações com O<sub>2</sub><sup>\*-</sup>, HOO\* e HO\* formam derivados de hidroxila, carbonila e intermediários, resultando na clivagem da cadeia. Depois disso, as espécies voláteis, tais como dióxido de carbono, são evaporados.<sup>[24]</sup>

Na Figura 17 está representado o mecanismo de formação dos radicais.

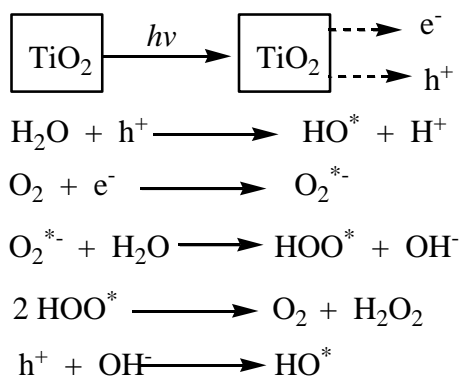


Figura 17: Formação dos radicais responsáveis pela degradação do PE. <sup>[24]</sup>

O efeito de fotodegradação não foi observado de forma tão intensa para o PLA puro após 10 dias de irradiação solar (Figura 18). Pode-se notar que não ocorreu nenhuma mudança significativa no espectro de FTIR/ATR do mesmo. A única diferença que deve ser ressaltada é o surgimento de uma banda fraca em  $3500 \text{ cm}^{-1}$  que é característico de OH, o que indica a presença de grupos hidroxila.

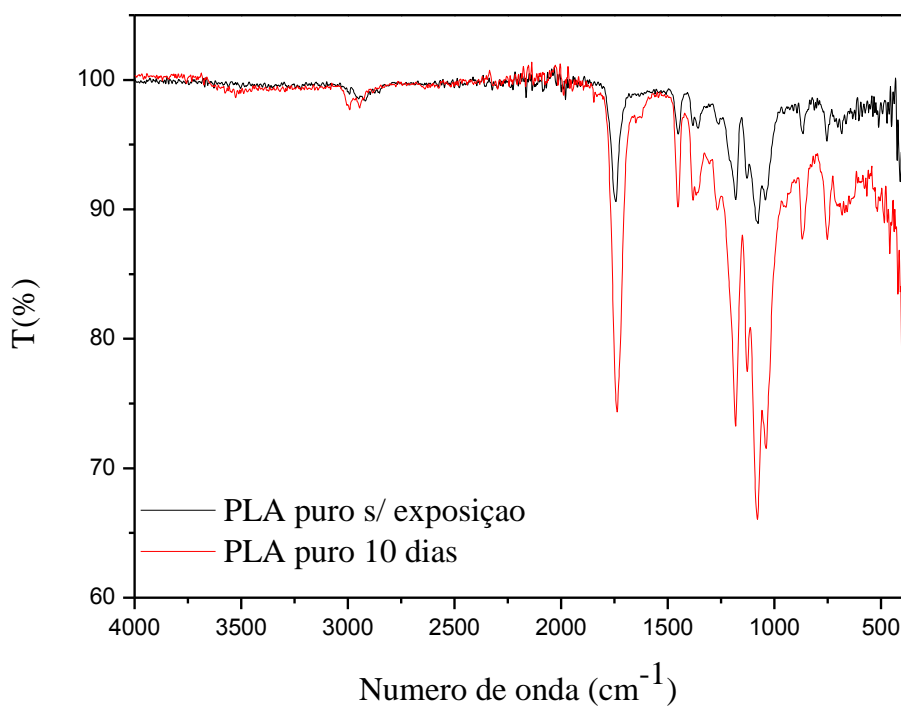


Figura 18: Espectro de FTIR/ATR do PLA puro antes de depois da exposição solar.

O efeito de degradação foi observado na amostra de PLA/PEita, conforme mostra a Figura 19. Essa degradação é atribuída ao próprio efeito da irradiação sobre o PLA. O surgimento das bandas de hidroxila em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , com 10 e 20 dias de exposição, podem ser atribuídos à formação de ácido carboxílico. Quando PLA é submetido à degradação, moléculas de água penetram na matriz polimérica levando a hidrólise do grupo éster <sup>[43]</sup>. A degradação da cadeia causa um aumento no número de pontas da cadeia carboxílica. Este fenômeno é conhecido como autocatálise de hidrólise dos ésteres. À medida que o tempo passa, os oligômeros (ácido láctico) solúveis que estão próximos a superfície podem lixiviar para fora antes da degradação total, enquanto que aqueles localizados no interior (bulk) da matriz permanecem presos e contribuem totalmente para este efeito autocatalítico. <sup>[15]</sup> Este efeito justifica o desaparecimento da banda de OH após 30 dias de irradiação.

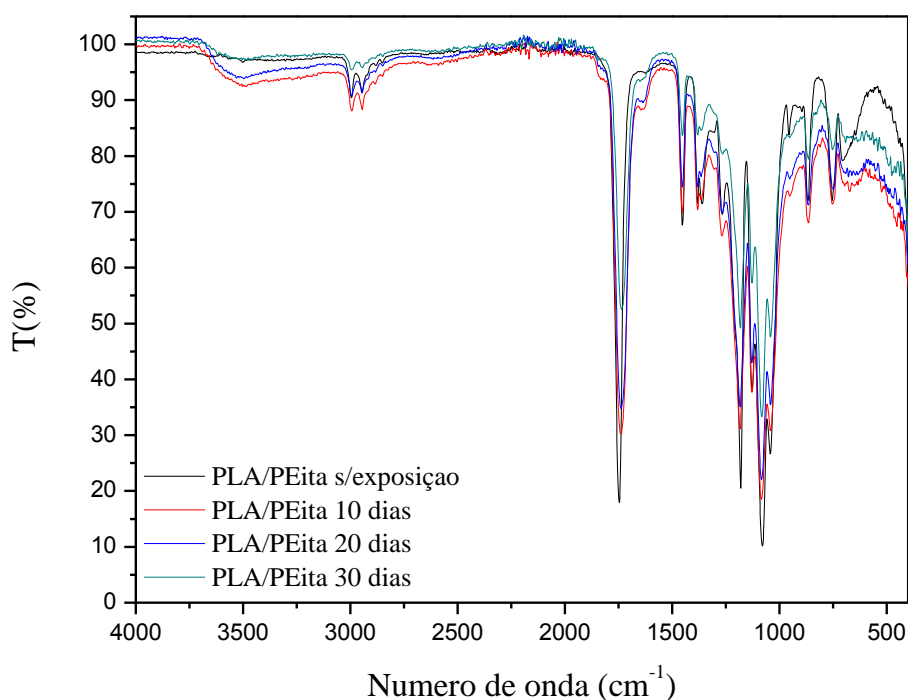


Figura 19: Espectro de FTIR/ATR da Amostra de PLA/PEita antes de depois da exposição solar.

O efeito de degradação foi observado na blenda PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25, conforme mostra a Figura 20. Essa degradação é atribuída ao próprio efeito da irradiação sobre o PLA. Não é possível determinar se está ocorrendo fotodegradação devido a utilização

da nanoesfera de  $\text{TiO}_2$ , tendo em vista que o espectro obtido é semelhante ao espectro obtido para a Amostra de PLA/PEita.

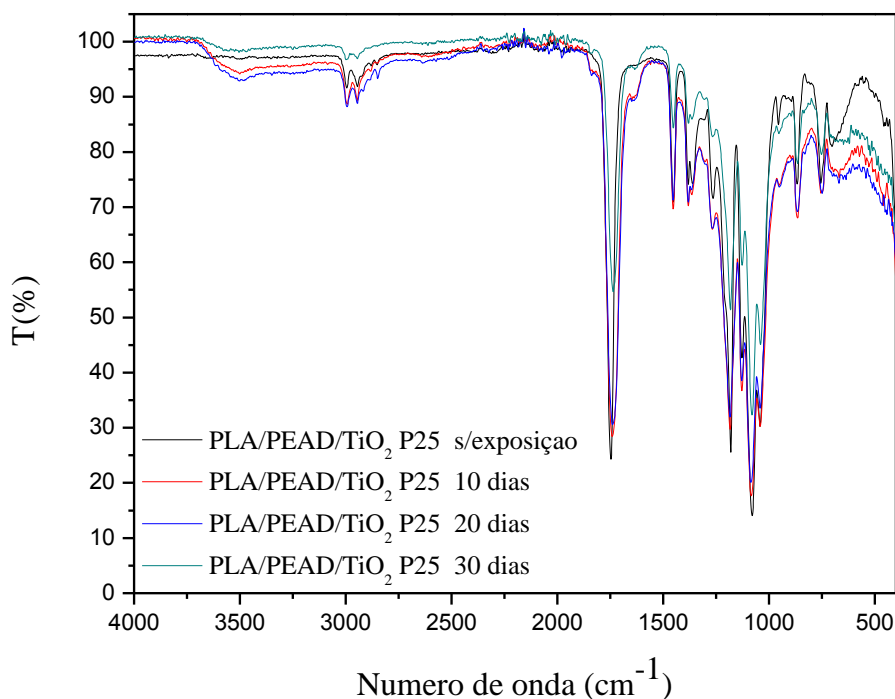


Figura 20: Espectro de FTIR/ATR da blenda PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> P25 antes de depois da exposição solar.

Na exposição da blenda PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo a irradiação, foi possível observar que com a exposição de 10 dias de irradiação não houve degradação do polímero, por outro lado, as exposições à irradiação por 20 e 30 dias fotodegradaram o polímero. Houve o surgimento da banda de OH em 3500 cm<sup>-1</sup> e um aumento na intensidade da banda referente a ligação C=O em 1750 cm<sup>-1</sup> Conforme mostra a Figura 21.

Os resultados sugerem que o formato do semiconductor nanoparticulado (TiO<sub>2</sub>), influencia a eficiência da fotodegradação do PEAD. Baseando-se no mecanismo proposto para fotodegradação de PE em nanocompósitos com TiO<sub>2</sub>, uma sugestão para explicar este comportamento é que a mistura de nanofitas/nanotubos absorve uma porção maior do espectro do que as nanoesferas de TiO<sub>2</sub>. Esta propriedade levaria a um aumento relativo do número de pares elétron-buraco e conseqüentemente na quantidade de radicais formados de acordo com o mecanismo descrito na Figura 17.

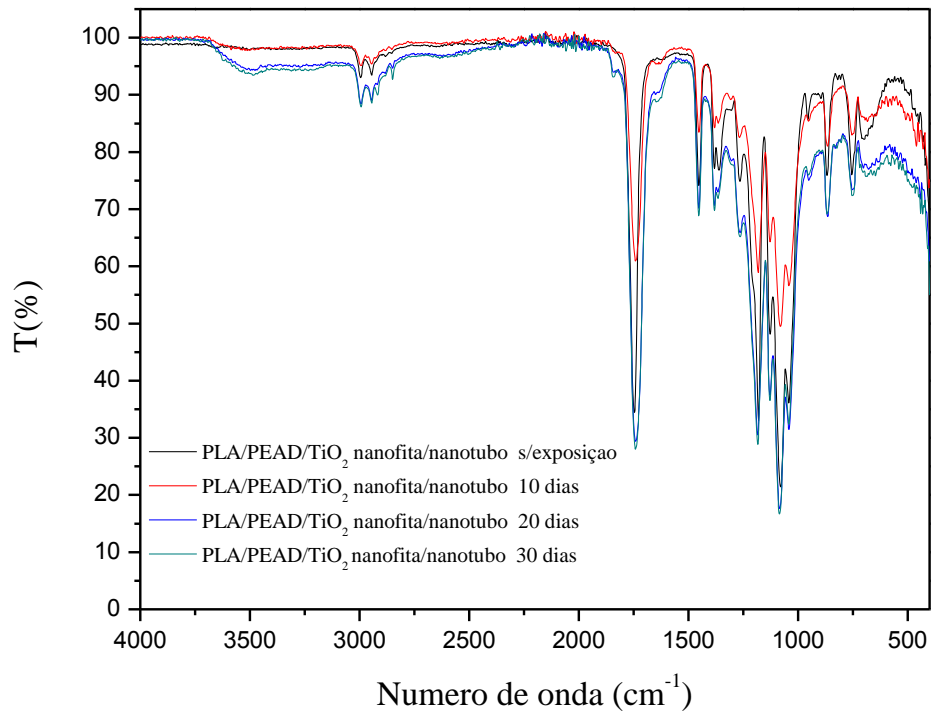


Figura 21: Espectro de FTIR/ATR da blenda PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> nanofita/nanotubo antes de depois da exposição solar.

## 8. CONCLUSÃO

A blenda de PLA/PEAD contendo  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado apresenta propriedades mecânicas melhoradas quando comparada ao PLA puro. Desta forma, foi obtido um material que combina a fotodegradabilidade do PEAD/ $\text{TiO}_2$  com a biodegradabilidade do PLA, que apresenta uma maior flexibilidade que o filme de PLA puro. Os resultados de fotodegradação sugerem que o formato das nanopartículas influenciam a eficiência de degradação do PEAD em um nanocompósito contendo  $\text{TiO}_2$ .

De acordo com as análises de FTIR/ATR da blenda de PLA/PEAD/ $\text{TiO}_2$  nanofita/nanotubo, o  $\text{TiO}_2$  contribui de forma significativa para a degradação do PEAD. Contudo a contribuição da nanoesfera P25 do nanocompósito PEAD/ $\text{TiO}_2$  P25 utilizado neste trabalho não foi tão significativa para a degradação da blenda de PLA/PEAD/ $\text{TiO}_2$  P25.

Em um trabalho mais extenso, seria interessante adicionar diferentes quantidades de nanocompósito em uma faixa de concentração de 30% à 70% em relação ao PLA, mantendo o teor de  $\text{TiO}_2$  de 2% com relação ao nanocompósito, pois com este teor foi obtido o melhor resultado para  $E'$  dos mesmos. Em concentrações maiores de  $\text{TiO}_2$  na matriz do PEAD foi observado pelo nosso grupo de pesquisa que são criados pontos de ruptura na matriz, o que reduz a sua resistência mecânica.

## 9. PERSPECTIVAS

Acredita-se que ao aumentar a quantidade de nanocompósito no PLA a contribuição dele tanto na fotodegradação da blenda quanto nas propriedades térmicas e mecânicas, tais como maior flexibilidade, seria muito maior, podendo, inclusive, molda-la por injeção ou sopro e desta forma poder produzir produtos plásticos de curto tempo de prateleira.

O interesse da indústria pelo desenvolvimento de materiais inovadores, como a produção de blendas de biopolímeros vem acontecendo há alguns anos. Apesar de os plásticos sintéticos, como o PEAD, serem resistentes à degradação, eles possuem propriedades mecânicas muito boas, o que torna difícil o seu abandono. Enquanto isso, o PLA é o biopolímero que mais cresce no mercado.

Deve-se dar uma maior atenção para a idéia de produzir nanocompósitos de PLA/PEAD/nanocarga de  $\text{TiO}_2$ . Claro que os interesses econômicos devem ser tratados de forma objetiva, já que o futuro de cada produto depende da sua competitividade no mercado, e da capacidade da sociedade de pagar por ele.

O mundo em que vivemos está cada vez mais preocupado com a geração de resíduos e a fabricação de produtos que não poluam, então, a produção de blendas de PLA com um polímero sintético que pode ser degradado em menos tempo com o auxílio de um composto atóxico é muito interessante. Basta interesse e um pouco mais de pesquisa para aperfeiçoar o produto final.



## 10. BIBLIOGRAFIA

- [1] Moura, I. et al., *Materials Science Forum*, **2008**, 587-588, 520-524.
- [2] L. Jiang, M. Wolcott and J. Zhang: *Biomacromolecules*, **2006**, 7, p. 199.
- [3] Calabria, L., *Dissertação de Mestrado*, Caxias do Sul, Brasil **2010**.
- [4] R. E. Newnham, *Annu. ReV. Mater. Sci.* **1986**, 16, 47-68.
- [5] Coutinho, F.M.B., Mello, I.L., Maria, L.C.S., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13(1), 1-13.
- [6] Cowie, J.M.G., *Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials*, **1991**
- [7] Heinglen, F.A., *Tecnologia Química*, Espanha, **1977**.
- [8] Miles, D.C., Briston, J.H. *Polymer Technology*, **1965**.
- [9] Mallick, P.K., Zhou, Y., *J. Mat. Sci.* **2003**, 38, 3183-3190.
- [10] Lloyd, S.M., Lave, L.B., *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3458-3466.
- [11] Casagrande, A.C., Leal, B.C., Losch, L., *10º Cbpol*, **2009**
- [12] Dubois, P., Sun, T., *Polymer*, **2002**, 43(8), 2123-2132.
- [13] Bonduel, D., Mainil, M., Dubois, P., *Chem. Commun.*, **2005**, 781-783.
- [14] Alexander M., Dubois, P., Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202(11), 2239-2246.
- [15] Gupta, A.P., Kumar, V., *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 4053-4074.
- [16] Garlotta, D., *Journal of Polymers and the Environment*, **2002**, 9(2) 63-83.
- [17] Spinu, M., Jackson, C., Keating, M.Y., Gardner, K.H., *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, **1996**, A33 (10), 1497-1530.
- [18] Sinclair, R.G., *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, **1996**, A33(5), 585-597.
- [19] Passador, F.R., Pessan, L.A, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16(3), 174-181.
- [20] Utracki, L. A., *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*, **1989** Hanser Publishers, New York.
- [21] Site: <http://webmineral.com> – acessado em 17/05/2011.
- [22] Zhuang, W., Liu, J., Zhang, J.H., Hu, B.X., Shen, J., *Polymer Composites*, **2009**, 30, 1074-1080.
- [23] Pereira, J.C., *Dissertação de Mestrado*, Lisboa, Portugal, **2010**.
- [24] Zan, L.; Fa, W.; Wang, S., *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 1681-1685.
- [25] Molina, R.C.S.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Santiago, Chile, **2006**.

- [26] Souza, A.M.C., Demarquette, N.R., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2001**, 11 (4), 201-212.
- [27] Abiplast - Perfil Plástico, *Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico- 2010*.
- [28] Glasbrenner, B., *NatureWorks® PLA- Commercial Development of Biopolymers on a World Scale*.
- [29] Motta, A.C., Duek, E.A.R., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16(1), 26-32.
- [30] NatureWorks LLC, *The Igeo Journey*, USA, **2009**
- [31] <http://biopol.free.fr/index.php/natureworks-pla-doesnt-reach-full-production-capacity/> . acessado em 07/06/2011
- [32] NatureWorks LLC, *Technology Focus Report: Blends of PLA with Others Thermoplastics.*, USA, **2007**.
- [33] (a) H. Choi, Y.J. Kim, R. S. Varma, D. D. Dionysiou, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5377-5384; (b) Y. Liu, J. Li, M. Wang, Z. Li, H. Liu, P. He, X. Yang, J. Li, *Crystal Growth & Design*, 2005, 5, 1643-1649; (c) U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3701–3715.
- [34] Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 1991.
- [35] Wunderlich, B., *Thermal Characterization of Polymer Materials*, Academic Press Inc: New York, 1, 305, **1997**.
- [36] Gonçalves, A.S; *Tese de Doutorado*, São Paulo, Brasil, **2008**.
- [37] Paiva, J.M.F. ; Mayer, S.; Cândido, G.M.; Rezende, M.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , **2006**, 16(1), 79-87.
- [38] Canaverolo Jr., S.B., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, **2007**, São Paulo.
- [39] Pita, V.J.R.R., Monteiro, E.C.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1996**, (Jan/Mar). 50-56.
- [40] Ranby B.; Rabeck J.F, *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*; John Wiley and Sons, New York, **1975**.
- [41] Sing, A.; *Radiat. Phys. Chem.*, **1999**, 56, 375-380,
- [42] Hoffmann, M.R.; Martins, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95 (1), 69-96.
- [43] Nakayama, N., Hayashi, T.; *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1255-1264.