

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADES DE ENGENHARIA, FÍSICA E QUÍMICA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS - PGETEMA**

**SÍNTESE DO PET-CO-PLLA E AVALIAÇÃO DA
BIODEGRADAÇÃO EM SOLO PREPARADO**

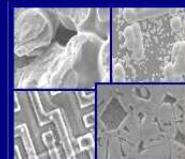
FERNANDA COLPO DE MELO
(QUÍMICA INDUSTRIAL)

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2009.



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE DO PET-CO-PLLA E AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO EM SOLO PREPARADO

FERNANDA COLPO DE MELO
QUÍMICA INDUSTRIAL

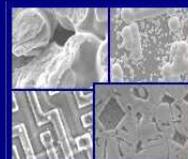
**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

Porto Alegre
Março, 2009



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE DO PET-CO-PLLA E AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO EM SOLO PREPARADO

FERNANDA COLPO DE MELO

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADORA: PROFA. DRA. SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADORA: PROFA. DRA. ANA PAULA TESTA PEZZIN

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao projeto: Síntese de copolímeros utilizando PET pós-consumo (FAQUI/PUCRS)

**PORTO ALEGRE
MARÇO, 2009**

**SÍNTESE DO PET-CO-PLLA E AVALIAÇÃO DA
BIODEGRADAÇÃO EM SOLO PREPARADO**

CANDIDATA: FERNANDA COLPO DE MELO

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Sandra Oliveira Einloft

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA -
PUCRS**

BANCA EXAMINADORA

Alvaro Meneguzzi

DR. ALVARO MENEGUZZI - UFRGS

Jeane Estella Dullius

DRA. JEANE ESTELLA DULLIUS - PGETEMA/PUCRS

“Ficar na espera a maior parte das vezes é aprendizado. Aprende-se a escutar, a ouvir o que os outros dizem sem reclamar. A fala, nesse momento, deve procurar sensibilizar aqueles que necessitam de uma palavra. O olhar pacencioso vai ensinar que a espera nem sempre é tão longa quanto parece.”

(C. Tupaíba)

DEDICATÓRIA

Dedico a minha família por todo o carinho e compreensão que sempre fizeram presentes;

E a minha mãe, **Tarcísia**, que sempre me incentivou e foi essencial para a minha formação.

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

À professora **Sandra Einloft** pela orientação, dedicação, amizade, pelos ensinamentos de aprendizado desde a graduação.

Às professoras **Rosane Ligabue e Jeane Dullius**, pelo carinho, incentivo, amizade e pelos momentos de ajuda.

À professora **Ana Paula Pezzin**, pela co-orientação, na realização dos ensaios de biodegradação dos copolímeros e análises realizadas.

A todos os colegas e amigos do LOR: **Deise, Fernandinha, Manu, Paula, Rafael, Renata, Tati e todos** aqueles que não citei aqui. A minha amiga **Eliane** que mesmo estando na UFRGS esteve sempre presente.

Em especial pela amizade, apoio, força e ajuda nos momentos de dificuldades às amigas **Natacha, Vanusca e Viviane**.

A todos os funcionários do Almoxarifado, do vidreiro **Nelson** pela amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do mestrado, em especial os colegas **Alexandre, Felipe, Alimena**, que sempre estiveram por perto nos momentos de desesperos.

À minha família, que esteve sempre ao meu lado me vendo ultrapassar os obstáculos e alcançar meus objetivos, em especial a minha mana que amo muito **Amanda, a Juju, a Cátia e o Jairo** (que são de grande importância na minha vida, pois é uma família que Deus me deu depois de grande), minhas tias: **Judite, Tereza e Cleusa**, e a minha vó **Amália** (*in memoriam*) que, onde estiver, sei que está muito orgulhosa de mim.

E claro a **Deus** e a **todos os Pais Maiores**, que me deram muita força para que eu não desistisse nunca, através da intensa presença em minha vida juntamente à fé. À **FAQUI** pela estrutura oferecida e a **CAPES** e ao **PGETEMA** pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Polímeros	19
3.2. Poliesterificação	21
3.3. Poli(tereftalato de etileno)	24
3.4. Poli(ácido láctico).....	27
3.5. Copolímeros	31
3.6. Biodegradabilidade	33
3.7. Reciclagem	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Introdução	40
4.2. Procedimentos Gerais	40
4.3. Metodologia de Reação	41
4.3.1. Síntese do Poli(ácido láctico)	41
4.3.2. Preparação do PET para a síntese do copolímero.....	42
4.3.3. Síntese do copolímero PET-co-PLLA.....	42
4.3.4. Ensaio de biodegradação dos copolímeros PET-co-PLLA.....	43
4.3.4.1. Preparação do solo	43
4.3.4.2. Monitoramento do pH	44

4.3.4.3. Monitoramento da viabilidade	44
4.3.4.4. Preparação das amostras	44
4.3.4.5. Ensaio de biodegradação	44
4.4. Caracterização dos Copolímeros PET-co-PLLA.....	45
4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho	45
4.4.2. Ressonância magnética nuclear de ¹ H.....	45
4.4.3. Análise termogravimétrica	45
4.4.4. Calorimetria exploratória diferencial	46
4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura	46
4.4.6. Cromatografia de permeação em gel	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. ¹H RMN - Ressonância Magnética Nuclear	47
5.2. Degradação dos Copolímeros em Solo.....	52
5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	54
5.4. Análise Termogravimétrica	58
5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial	68
5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	71
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
9. ANEXOS.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática de uma reação de esterificação.....	22
Figura 3.2. Estrutura do PET.....	25
Figura 3.3. Estrutura do Ácido Tereftálico	25
Figura 3.4. Estrutura do Etileno Glicol.....	25
Figura 3.5. Triângulo de reciclagem do PET	27
Figura 3.6. Ácido láctico	28
Figura 3.7. Estereoisômeros do ácido láctico.....	28
Figura 3.8. Estereoisômeros do lactide	29
Figura 3.9. Síntese do PLLA	29
Figura 3.10. Síntese do PLA por abertura de anel	30
Figura 4.1. Montagem utilizada para a síntese do poli(ácido láctico)	41
Figura 4.2. Montagem utilizada para a síntese do copolímero PET-co-PLLA	42
Figura 4.3. Moldagem do copolímero.....	43
Figura 5.1. Possíveis seqüências de estruturas para os copolímeros.....	48
Figura 5.2. Espectros de RMN ¹ H: (A) PET, (B) PLLA e (C) PET-co-PLLA (50/50) ..	49
Figura 5.3. Imagem dos copolímeros PET-co-PLLA degradados no solo.....	53
Figura 5.4. Espectro de IV do PET.....	54
Figura 5.5. Espectro de IV do PLLA.....	55
Figura 5.6. Espectros de IV dos copolímeros PET-co-PLLA 10/90 em diferentes tempos de biodegradação: (a) 0 dias; (b) após 15 dias de biodegradação; (c) após 45 dias de biodegradação; (d) após 90 dias de biodegradação	56

- Figura 5.7. Espectros de IV dos copolímeros 50/50 em diferentes tempos de biodegradação: (a) 0 dias; (b) após 15 dias de biodegradação; (c) após 45 dias de biodegradação; (d) após 90 dias de biodegradação.....57
- Figura 5.8. Espectros de IV dos copolímeros 90/10 em diferentes tempos de biodegradação: (a) 0 dias; (b) após 15 dias de biodegradação; (c) após 45 dias de biodegradação; (d) após 90 dias de biodegradação.....58
- Figura 5.9. Curvas de TG dos copolímeros de PET-co-PLLA sem degradação: [1] 10-90; [2] 30-70; [3] 50-50; [4] 70-30; [5] 90-1059
- Figura 5.10. Curvas de DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA sem degradação: [1] 10-90; [2] 30-70; [3] 50-50; [4] 70-30; [5] 90-1060
- Figura 5.11. Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 10-90: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação no solo; [3] após 90 dias de biodegradação em solo61
- Figura 5.12. Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 30-70: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação no solo63
- Figura 5.13. Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 50-50: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação no solo64
- Figura 5.14. Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 70-30: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação em solo66
- Figura 5.15. Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 90-10: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação no solo67
- Figura 5.16. Representação gráfica da variação de transição vítrea dos copolímeros PET-co-PLLA em função do teor de PET71
- Figura 5.17. MEV dos copolímeros PET-co-PLLA sem biodegradação no solo: (a) 30/70; (b) 50/50; (c) 70/30; (d) 90/1072
- Figura 5.18. MEV dos copolímeros PET-co-PLLA com 90 dias de biodegradação no solo: (a) 30/70; (b) 50/50; (c) 70/30; (d) 90/1073

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Reagentes, catalisadores, solventes e gases utilizados na preparação do poli(ácido láctico)	40
Tabela 5.1. Deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios indicados no espectro (C) do ^1H RMN	50
Tabela 5.2. Massa molar numérica média para os copoliésteres PET-co-PLLA (50/50, wt%) em diferentes tempos de biodegradação no solo, calculadas por ^1H RMN.....	52
Tabela 5.3. Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros sem degradação	60
Tabela 5.4. Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 10-90 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação em solo	62
Tabela 5.5. Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 30-70 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação no solo	63
Tabela 5.6. Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 50-50 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação em solo	65
Tabela 5.7. Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 70-30 sem biodegradação e após 45 e 90 dias de biodegradação em solo	66
Tabela 5.8. Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 90-10 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação no solo	67
Tabela 5.9. Dados de DSC para os copolímeros de PET-co-PLLA. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c)	68
Tabela 5.10. Dados de DSC para os copolímeros de PET-co-PLLA. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m).....	70

LISTA DE ABREVIações, FóRMULAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Atenuador total de reflectância
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
CMC	Carboxi-metil-celulose
co	Copolímero
CPE	Poli(etileno clorado)
CPVC	Poli(cloreto de vinila) clorado
DHET	Dihidroxietileno tereftalato
DMT	Dimetiltereftalato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EG	Etileno glicol
H	Hidrogênio
HMDI	Hexametileno diisocianato
IV	Infravermelho
L	Litro
LEL	Lactato etileno lactato
LOR	Laboratório de Organometálicos e Resinas
LTL	Lactato tereftalato lactato
MEG	Monoetilenoglicol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Mega Hertz
Mn	Massa molar numérica média
MPa	Mega Pascal
Mw	Massa molar ponderal média
N_2	Nitrogênio gasoso
PC	Policarbonato
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PDLA	Poli(ácido D-láctico)
PDLLA	Poli(ácido D,L-láctico)
PE	Polietileno

PEA	Poli(etileno adipato)
PEG	Poli(etileno glicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PES	Poli(succinato de etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PGA	Poli(ácido glicólico)
PHB	Poli(3-hidroxi butirato)
PHB-V	Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLGA	Poli(ácido L-láctico-co-ácido glicólico)
PLLA	Poli(ácido L-láctico)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PPD	Poli(<i>p</i> -dioxanona)
ppm	Parte por milhão
PS	Poliestireno
PTS	Poli(sebacato trimetileno)
PU	Poliuretano
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PVAC	Poli(acetato de vinila)
PVAL	poli(álcool vinílico)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RMN	Ressonância magnética nuclear
ROP	Polimerização por abertura de anel
t	Tonelada
TEL	Tereftalato etileno lactato
TET	Tereftalato etileno tereftalato
TFA	Ácido tereftálico
TGA	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
TLT	Tereftalato lactato tereftalato
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

MELO, Fernanda. **Síntese do PET-co-PLLA e Avaliação da Biodegradação em Solo Preparado**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo através da síntese de novos copoliésteres alifático-aromáticos obtidos a partir da polimerização em massa, em altas temperatura (240 °C), do poli(ácido L-láctico) com o PET pós-consumo em diferentes proporções em massa. Após a síntese e caracterização dos copolímeros realizou-se o processo de degradação em solo preparado pelas normas da ASTM G160 International. Através dos espectros de RMN ¹H e FTIR foi possível confirmar a formação dos copolímeros. Também, foi evidenciado pelos dados de DSC, TGA e MEV que os copolímeros que possuem menor teor de PET degradam com mais facilidade e possuem menor estabilidade térmica.

Contudo, podemos observar que esta reciclagem química do PET é um método importante para ajudar na resolução do impacto ambiental gerado pelo acúmulo deste material, que possui boas propriedades mecânicas, alta resistência química aliada à alta produção.

Palavras-Chave: copolimerização; copoliésteres alifático-aromáticos; biodegradabilidade de polímeros; poli(ácido L-láctico); poli(tereftalato de etileno);

ABSTRACT

MELO, Fernanda. **Synthesis of PET-co-PLLA and Evaluation of Biodegradability on the Prepared Soil.** Porto Alegre. 2009. Dissertation. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work presents a study on the chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) (PET) post-consumer through the synthesis of new aliphatic-aromatic copolyester obtained from the bulk polymerization at high temperature (240 °C) of poly (acid L-lactic acid) with post-consumer PET in different weight proportions. After the synthesis and characterization of copolymers it was carried out the degradation process in prepared soil using the standards of ASTM G160 International. Through the NMR and IR spectra it was possible to confirm the formation of copolymers. It was evidenced by DSC, TGA and SEM analysis that the copolymers that have lower levels of PET degrade easily and have less thermal stability. However, we can observe that the chemical recycling of PET is an important method to help solving the environmental impact caused by the accumulation of this material that has good mechanical properties, high chemical resistance allied with high production.

Keywords: copolymerization; aliphatic-aromatic copolyesters; biodegradability of polymers; poly(L-lactic acid); poly(ethylene terephthalate);

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A cada dia cresce o desenvolvimento de novos materiais em diferentes áreas, tais como, polímeros, cerâmicas, ligas metálicas, entre outros, com a finalidade de obter novas propriedades que permitam a utilização dos mesmos em diferentes nichos. Essa crescente produção de novos materiais acaba sendo muito desafiadora para os cientistas, pois este desenvolvimento gera novas tecnologias que estarão diretamente relacionadas à nossa vida e com as empresas que queiram investir no futuro (FEYNMAN, 2004).

Um material que teve aumento considerável em relação a exploração pela sociedade é o polímero. Muitos deles são provenientes de fontes não-renováveis (petróleo) e são descartados em um curto espaço de tempo, causando sérios problemas ambientais, pois mais de 100 milhões de t/ano de polímeros são produzidos no mundo. Desses materiais, os mais utilizados são o poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP) e o poliestireno (PS) (VOGELSAGER *et al*, 2004).

Atualmente, os materiais biodegradáveis são considerados de grande importância e podem ser entendidos como um produto industrial ou substância que, quando abandonado, é destruído e decomposto por bactérias ou outros agentes biológicos num curto espaço de tempo, sendo que tal possibilidade vai de encontro às tendências mundiais de preservação do meio ambiente (HENCH, 2000).

Podemos citar como exemplo de polímeros biodegradáveis alguns poliésteres alifáticos, hidroliticamente instáveis, que vem sendo utilizados a mais de duas décadas na área médica. Alguns exemplos destes polímeros sintéticos são o poli(ácido L-lático) (PLLA), poli(ácido D-lático) (PDLA), poli(ácido DL-lático) (PDLLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(β -hidroxibutirato) (PHB), poli(ϵ -caprolactana) (PCL) e a polidioxanona (PDS). A utilização do PLLA no desenvolvimento deste trabalho deve-se às excelentes propriedades mecânicas e por ser um material proveniente de fontes não renováveis, bem como, a fermentação de cereais (CHEN *et al*, 2003; AJIOKA *et al*, 1995).

Nesta pesquisa desenvolvida no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Faculdade de Química da PUCRS, em parceria com a Universidade da Região de Joinville, se estudou a síntese e caracterização do copolímero PET-co-PLLA, utilizando PET pós-consumo e sua posterior degradação. A utilização do PET pós-consumo na produção de novos copolímeros tem como foco desenvolver uma alternativa que minimize o impacto ambiental quando estes são descartados. A copolimerização é um processo que permite obter uma grande versatilidade quando se fala de propriedades e características que se pode obter a partir da modificação da relação entre os co-mônômeros (BERKLAND *et al*, 2001).

Com base no que foi descrito anteriormente, esta pesquisa é amplamente justificada, pois se trata de um desenvolvimento tecnológico e científico, uma vez que visa à produção de copolímeros a partir de matérias-primas que possuem baixo custo, como o ácido láctico 85% e o PET pós-consumo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo: sintetizar o PET-co-PLLA, a partir do ácido láctico e do PET pós-consumo, caracterizar os copolímeros obtidos e estudar a sua degradação.

2.1. Objetivos Específicos

No contexto deste trabalho os objetivos específicos foram divididos nas seguintes etapas:

- Sintetizar o poli(ácido L-láctico) a partir da policondensação direta do ácido láctico 85 %;
- Sintetizar os copolímeros PET-co-PLLA modificando a relação dos homopolímeros;
- Caracterizar os copolímeros sintetizados;
- Realizar a degradação no solo dos copolímeros com diferentes proporções dos homopolímeros;
- Caracterizar os copolímeros degradados no solo;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (os monômeros), na qual o número de unidades estruturais repetidas é chamado grau de polimerização. Os átomos dessas moléculas estão ligados entre si através de ligações interatômicas covalentes. Essas macromoléculas são formadas por unidades estruturais conhecidas por mero que vão se repetindo sucessivamente ao longo da cadeia (ZHENG *et al*, 2005; UFMG, 2007; MANO, 1991).

Na natureza existem os polímeros que ocorrem de forma natural e são utilizados há muitos anos. Fazem parte desta classe de materiais o algodão, a madeira, o DNA, a borracha, a lã, o couro, a seda e muitos outros (ZHENG *et al*, 2005; UFMG, 2007; MANO, 1991).

Todavia, existem os polímeros sintéticos que começaram a ser amplamente produzidos desde o final da Segunda Guerra Mundial, revolucionando o campo dos materiais, tais como, poli(etileno) (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(ácido láctico) (PLA), policarbonato (PC), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS) e outros, indispensáveis à vida moderna. Grande parte dos polímeros sintéticos destacam-se pela resistência à degradação, o que acaba gerando um interesse em desenvolver novos polímeros biodegradáveis (KOLYBABA *et al*, 2003; UFMG, 2007; MANO, 1991; ZHENG *et al*, 2005).

No geral, esses polímeros sintéticos são considerados materiais inertes que não possuem somente carbono na cadeia principal linear, podendo ter oxigênio, e também, anel aromático que os tornam não suscetíveis à degradação por microrganismos (ZHENG *et al*, 2005).

Dentro da classificação dos polímeros sintetizados (ou polímeros de

engenharia) há três tipos de polímeros, os termoplásticos, os termofixos e os elastômeros. Os polímeros termoplásticos são os que podem ser reversivelmente aquecidos e resfriados passando respectivamente de massas fundidas a sólidos. Os mesmos podem ser processados por métodos tradicionais como a laminação, injeção e extrusão. Já os polímeros termofixos são os que não fundem quando são aquecidos, mas que sofrem nesse estado uma reação química que causa a formação de ligações intermoleculares cruzadas, resultando uma estrutura reticulada, infusível e insolúvel. Os elastômeros, conhecidos também por borracha, são considerados uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termofixos, pois não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos. A sua reciclagem é complicada pela incapacidade de fusão (ZHENG *et al*, 2005; MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Pode-se dizer que as propriedades dos polímeros estão diretamente relacionadas aos materiais de partida (os monômeros), ao tipo de reação empregada na sua obtenção e a técnica de preparação (KOLYBABA *et al*, 2003; MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Para a obtenção do polímero existem três tipos de reação: a polimerização em cadeia (poliadição), a polimerização em etapas (policondensação) e a modificação química de um outro polímero. A técnica de preparação (em massa, em solução, em emulsão, em suspensão, interfacial) irá depender da natureza química do monômero, do tipo de reação e da aplicação desejada para o mesmo (MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Geralmente os monômeros que apresentam ligações duplas entre os átomos de carbono irão sofrer poliadição. Nesta reação, não há formação de subprodutos e consegue-se obter massas molares muito altas (10^5 - 10^6 g/mol). Alguns polímeros de importância industrial obtidos por poliadição são polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(acetato de vinila) (PVAC), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) (KOLYBABA *et al*, 2003; MANO, 1991; CALLISTER, 2002; UFMG, 2007).

Na reação de policondensação, existe a formação de subprodutos que necessitam ser removidos do meio reacional. Os polímeros formados possuem massa molar na ordem de 10^4 g/mol. Alguns exemplos são o poli(etileno glicol) (PEG), poliuretano (PU), policarbonato (PC) e poli(tereftalato de etileno) (PET)

(MANO, 1991).

Já a modificação de polímeros se baseia em reações químicas que são feitas em polímeros existentes, naturais ou sintéticos. Através dessa reação pode-se modificar algumas propriedades como a massa molar, a solubilidade, a resistência mecânica e a resistência elétrica, permitindo uma diversificação ampla de suas aplicações. Alguns dos principais polímeros resultantes da modificação de outros polímeros são poli(etileno clorado) (CPE), carboxi-metil-celulose (CMC), poli(álcool vinílico) (PVAL) e poli(cloreto de vinila) clorado (CPVC) (MANO, 1991; CALLISTER, 2002; UFMG, 2007).

Por outro lado, os polímeros podem ser aditivados com pequenas quantidades de compostos específicos que modificam algumas características relacionadas ao produto final, como a cor, flexibilidade, resistência mecânica e resistência às intempéries (ZHENG *et al*, 2005; CALLISTER, 2002; UFMG, 2007).

3.2. Poliesterificação

Os poliésteres são considerados uma das classes de polímeros mais importantes economicamente com uma produção mundial total entre 25 e 30 milhões de t no ano 2000. Essa quantidade aumenta a importância, durante a década atual, de produzir polímeros com biodegradabilidade (ROGERS *et al*, 2003).

Grande parte dos poliésteres está sofrendo um aumento significativo na produção industrial devido a sua possibilidade de reciclagem. Possuem uma diversidade nas aplicações industriais, bem como, na produção de tecidos para a fabricação de roupas, embalagens, garrafas, revestimentos de papéis, entre outras (FU *et al*, 2008; NATURPLAS, 2007).

Os poliésteres fazem parte de uma categoria de polímeros que possuem um grupo funcional éster em sua cadeia principal. Os mesmos existem na natureza, mas grande parte dos poliésteres são os sintéticos. Entre os poliésteres sintéticos podem ser citados a PCL e o PET, muito utilizado em embalagens (WANG *et al*, 2008; FU *et al*, 2008).

Há dois tipos de poliésteres: alifático e aromático. As suas biodegradabilidades são completamente diferentes. O poliéster alifático é

considerado suscetível ao ataque microbiano. A degradação do poliéster alifático é considerada como um processo que ocorre em duas etapas: a primeira é a despolimerização e a segunda é a hidrólise enzimática que produz os intermediários solúveis em água que são assimilados por células microbianas (ZHENG *et al*, 2005; ROGERS *et al*, 2003).

Contudo, muitos poliésteres aromáticos estão sendo sintetizados nas últimas cinco décadas devido à alta estabilidade térmica, excelentes propriedades mecânicas e físicas e alta resistência química. Estas características permitem que estes poliésteres tenham aplicações na indústria automotiva e aeroespacial (WANG *et al*, 2008; ROGERS *et al*, 2003). Por outro lado, pesquisadores concluíram que os poliésteres aromáticos puros são completamente insensíveis à degradação hidrolítica, pois verificaram que o ataque microbiano ou enzimático direto não é eficiente. Uma alternativa para minimizar este problema é aumentar a suscetibilidade hidrolítica através da produção de copolímeros, ou seja, introduzir componentes alifáticos ao poliéster aromático (ZHENG *et al*, 2005).

A reação de síntese de um poliéster ocorre quando um ácido dibásico reage com um material polifuncional que possui hidroxila livre (figura 3.1) (WANG *et al*, 2008; FU *et al*, 2008).

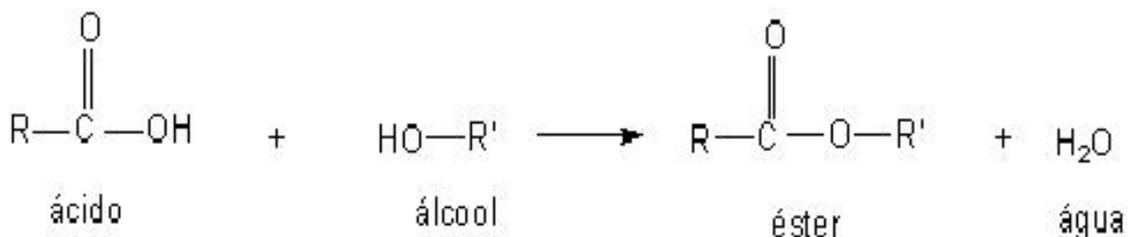


Figura 3.1: Representação esquemática de uma reação de esterificação.

Por exemplo, os poliésteres com altos ponto de fusão e massa molar, derivados completamente de diácidos aromáticos, dióis e hidroxi-ácidos são considerados Classe A. Os da Classe B possuem baixa massa molar e são derivados de ácido dibásico alifático e diol em excesso. Eles usualmente são líquidos viscosos de massa molar entre 1.000 e 3.000 g/mol, o que é apropriado para intermediários na síntese de poliuretanos. Já os poliésteres da Classe C são

saturados lineares de alta massa molar e com ponto de fusão entre poliésteres da Classe A e a Classe B (FU *et al*, 2008; WANG *et al*, 2008; ALEKSANDROVIC *et al*, 2002).

A síntese de poliésteres ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, o ácido ou os ácidos utilizados reagem com um excesso de glicol na temperatura entre 200 e 240 °C, produzindo um pré-polímero de baixa massa molar mais água (ou álcool metílico) como co-produto. Essa reação pode ser realizada a pressão atmosférica. Por outro lado, na segunda etapa, o pré-polímero é aquecido a 240 – 270 °C sob vácuo, na presença de um catalisador de transesterificação (FU *et al*, 2008; WANG *et al*, 2008).

Para que as reações ocorram mais rapidamente, removem-se os co-produtos (água ou metanol) na primeira etapa e o excesso de glicol aplicando-se vácuo na segunda etapa. Os catalisadores mais utilizados na produção de poliéster são o acetato de chumbo, acetato de sódio, acetato de cálcio, acetato de zinco, compostos organometálicos, ésteres titânicos, trióxido de antimônio e sais de germânio (FU *et al*, 2008; WANG *et al*, 2008).

Comumente, os poliésteres biodegradáveis são os que possuem uma alta fração de grupos ésteres alifáticos, derivados de ácidos carboxílicos. Isso se deve aos fatores eletrofílicos, em ordens maiores, quando comparados aos poliésteres derivados de ácidos carboxílicos aromáticos (SHAIK *et al*, 2001).

Desta forma, os poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos são muito menos eletrofílicos, e assim, menos sensíveis a hidrólise do que os poliésteres alifáticos. Isso é evidenciado pelo PET (SHAIK *et al*, 2001).

Por outro lado, os poliésteres alifáticos possuem propriedades físicas e mecânicas pobres e são suscetíveis ao ataque hidrofílico. Quando se incorpora pequenas quantidades de ésteres alifáticos na cadeia principal de poliésteres aromáticos, as propriedades de degradação hidrolítica são modificadas sem que as características físicas e mecânicas conhecidas sofram alterações significativas (HEIDARY *et al*, 1994).

3.3. Poli(tereftalato de etileno)

A primeira vez em que se sintetizou o PET foi em 1941 pelos ingleses Dickson e Whinfield. Porém, somente na década de 50 o PET começou a ser produzido em grande escala nos laboratórios da Europa e dos Estados Unidos. E, somente no início dos anos 70 o PET passou a ser utilizado pela indústria mundial de embalagens (ABIPET, 2007).

O PET é um poliéster termoplástico, considerado o melhor e mais resistente plástico utilizado na produção de embalagens, principalmente no ramo de bebidas, por possuir alta resistência mecânica e química. Além das propriedades citadas, uma que tem grande destaque é a sua excelente barreira para gases e odores, tornando-se ideal para ser utilizado na indústria de bebidas (ABIPET, 2007).

O petróleo é a principal matéria-prima dos polímeros, sendo formado por uma mistura complexa de compostos que são separados através do processo de destilação, por possuírem diferentes pontos de ebulição. A nafta é a fração da destilação que dá origem aos principais monômeros, como o etileno e o *p*-xileno, matérias-primas para os monômeros que produzem o PET (figura 3.2) (VALT, 2004).

O PET é formado pela reação inicial dos monômeros monoetilenoglicol (MEG) e dimetiltereftalato (DMT) que formam o dihidroxietileno tereftalato (DHET), a partir da reação de transesterificação deste em presença de um catalisador, liberando metanol. Pode também ser obtido através da reação de esterificação do ácido tereftálico (TFA) (figura 3.3) com o etileno glicol (EG) (figura 3.4). Após obter-se o DHET, aumenta-se o número de repetições do monômero resultando na cadeia final do PET. Após a formação do PET com a massa molar específica, o polímero passa pelo processo de extrusão, é resfriado e transformados em pellets para uma melhor comercialização do produto final pela indústria (PEREIRA *et al*, 2002).

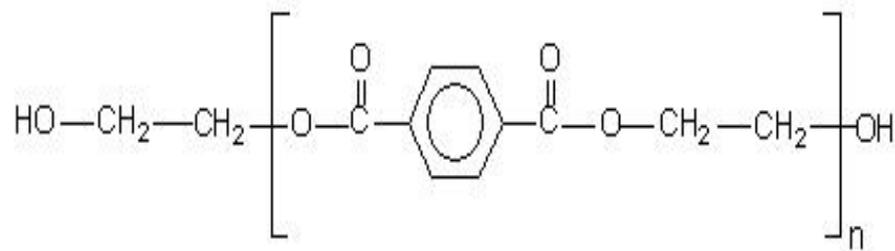


Figura 3.2: Estrutura do PET (VALT *et al*, 2004).

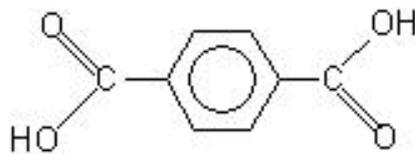


Figura 3.3: Estrutura do Ácido Tereftálico (PEREIRA *et al*, 2002).

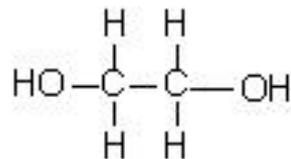


Figura 3.4: Estrutura do Etileno Glicol (PEREIRA *et al*, 2002).

O PET é visto como um material nocivo devido a sua presença no lixo descartado pela população e tem aumentado a sua presença nos aterros sanitários. O consumo elevado do PET aliado à sua resistência ao ataque microbiano, recomenda-se o desenvolvimento de polímeros que permitam o controle do tempo de degradação pelo meio ambiente com o intuito de diminuir o acúmulo nos aterros sanitários (KINT *et al*, 1999).

Mesmo que o PET seja indevidamente descartado, o mesmo não causa nenhum tipo de contaminação nos lençóis freáticos e no solo. Todavia, deve-se ressaltar que o descarte adequado das embalagens de PET e o processo de reciclagem são considerados de grande importância para que seja evitado o acúmulo nos aterros sanitários e, até mesmo, evitar enchentes provocadas por lixos descartados inadequadamente (DULLIUS *et al*, 2006; ABIPET, 2007).

A produção mundial desse polímero foi de 26 milhões de toneladas para o

ano de 2002 e é esperado um aumento para 55 milhões em 2010. Como a produção do PET tende a aumentar a cada ano, a reciclagem do PET pós-consumo é considerada uma preocupação mundial. No Brasil, 231 ktons de garrafas usadas de PET foram recicladas em 2007, no entanto, esse valor representa 53,5 % em volume do total produzido no país (ABIPET, 2007; DULLIUS *et al*, 2006; ROGERS *et al*, 2003).

O PET possui propriedades termoplásticas, ou seja, quando esse polímero é aquecido sofre amolecimento, se funde e pode ser moldado novamente. Isso significa que pode ser reprocessado diversas vezes (PIRES, 2006).

A reciclagem ocorre nas seguintes etapas: aquisição da matéria-prima, separação por cor, classificação, moagem, lavagem, enxágüe, descontaminação, secagem, eliminação de pó na embalagem. Na etapa da moagem as embalagens são transformadas novamente em *pellets* (PIRES, 2006).

Outras duas maneiras de se reciclar o PET é através da reciclagem química e da reciclagem energética. Na reciclagem química, a cadeia polimérica é quebrada e os componentes do PET são recuperados permitindo que a matéria-prima seja utilizada para resinas. Já na reciclagem energética, o PET é queimado e o calor gerado na queima pode ser aproveitado na geração de energia elétrica, alimentação de caldeiras e fornos devido ao seu alto poder calorífico (ABIPET, 2007).

A preservação do meio ambiente é o principal objetivo desde que a reciclagem surgiu. O desenvolvimento de novas técnicas favorecem muitas atividades industriais, permitindo que a reciclagem seja uma alternativa de investimento, geração de trabalho e renda (ABIPET, 2007).

A ABNT criou normas de reciclagem em que cada tipo de plástico recebe uma numeração específica. Essa identificação específica é o triângulo da reciclagem que possui um número em seu interior, considerado fundamental no momento de separar os vários tipos de plásticos para a reciclagem industrial e viabilização econômica. As embalagens de PET são identificadas pelo número 1 (figura 3.5) (ABIPET, 2007).



Figura 3.5: Triângulo de reciclagem do PET (ABIPET, 2007).

3.4. Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) (PLA) foi sintetizado pela primeira vez por Carothers, em 1932, com massa molar e propriedades mecânicas baixas. Mas, alguns anos após, a empresa Dupont sintetizou o poli(ácido láctico) com massa molar superior, sendo patenteado em 1954 (QUEIROZ, 2000).

Como o PLA é um poliéster que sofre facilmente degradação hidrolítica, na década de 60 foi descoberto por Kulkarni que o mesmo poderia ser degradado *in vivo*, se tornando de grande interesse ao desenvolvimento de estudos direcionados às aplicações biomédicas (KULKARNI *et al*, 1996).

O PLA é muito utilizado na produção de implantes biocompatíveis, como parafusos, pinos, placas, dispositivos para liberação controlada de drogas, por ser um polímero que metabolizado pelo organismo possui degradabilidade e biocompatibilidade (QUEIROZ, 2000).

Por outro lado, existe uma outra área de aplicação do poli(ácido láctico) que possui também um grande potencial, o desenvolvimento de filmes degradáveis para a utilização em embalagens de plantas e alimentos (CONN *et al*, 1995).

O monômero do PLA, o ácido láctico é uma substância natural muito utilizada como conservante e flavorizante de alimentos. Através da fermentação biológica de açúcares, tais como, a glicose e a hexose, pode-se produzir o ácido láctico. Este

substrato pode ser proveniente de cascas de batatas, cereais e restos de lácticos (SÖDERGARD *et al*, 2002; AJIOKA *et al*, 1995).

O monômero ácido láctico obtido através da fermentação é considerado um dos primeiros ácidos descobertos e foi separado pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, no leite coalhado. É também conhecido como ácido 2-hidróxi-propanóico, sendo um líquido inodoro, transparente, que absorve água (higroscópico). Tem fórmula, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (figura 3.6), com um sabor azedo (SÖDERGARD *et al*, 2002).

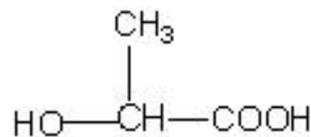


Figura 3.6: Ácido láctico (SÖDERGARD *et al*, 2002).

O ácido láctico existe em duas formas estereoisoméricas, o L-ácido láctico e o D-ácido láctico (figura 3.7). O lactide, um diéster cíclico do ácido láctico, possui isômeros distintos morfologicamente: o L-lactide, o D-lactide, o *meso*-lactide que é opticamente inativo e a mistura racêmica D,L-lactide (figura 3.8) (GARIA *et al*, 1996; GARLOTTA, 2001).

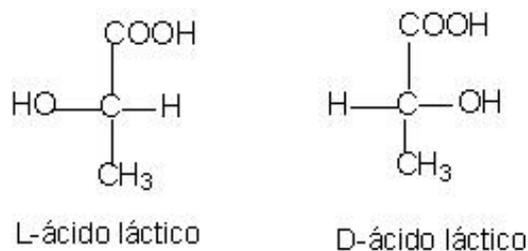


Figura 3.7: Estereoisômeros do ácido láctico (GARIA *et al*, 1996).

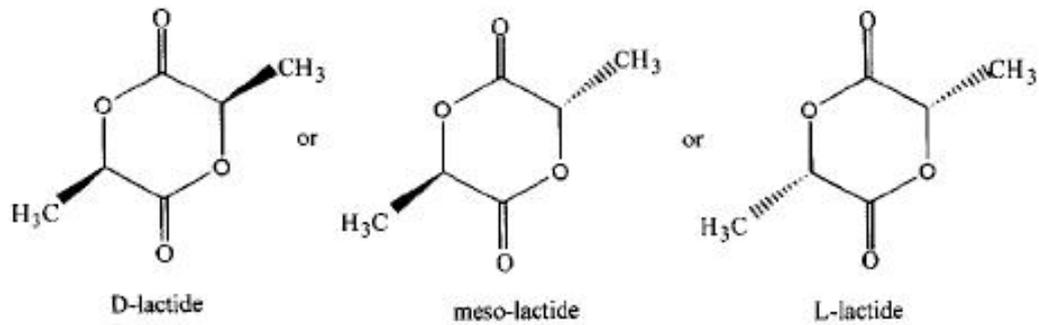


Figura 3.8: Estereoisômeros do lactide (GARLOTTA, 2001).

A partir destes monômeros mostrados nas figuras 3.7 e 3.8 pode-se sintetizar o PLA, ou seja, partindo-se do lactide ou do ácido láctico. Quando se utiliza como substrato o ácido láctico, converte-se o mesmo em um polímero com cadeia linear, através da polimerização por etapas (policondensação direta e posterior polimerização) (figura 3.9). A policondensação ocorre através da interesterificação do grupo carboxílico e do grupo OH referente ao álcool, permitindo a eliminação de água. A reação acontece em presença de um catalisador (BENDIX, 1998; AJIOKA *et al*, 1995).

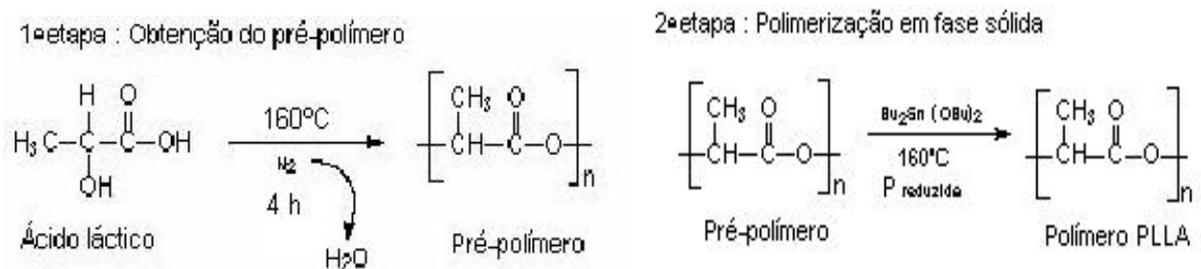


Figura 3.9: Síntese do PLA (BENDIX, 1998).

Uma outra técnica muito utilizada para se obter o PLA é através da polimerização por abertura de anel (ROP) do lactide. Esta técnica pode ser realizada no estado fundido ou em solução utilizando um iniciador que permite assim, a obtenção de um polímero com alta massa molar ($M_w > 100.000 \text{ g/mol}$) (figura 3.10). Porém, essa técnica de síntese tem como desvantagem o alto custo de produção, por partir de um substrato relativamente caro. Quando se utiliza o monômero lactide, os polímeros obtidos por este são denominados poli(lactide). Ou seja, o poli(lactide)

e o poli(ácido láctico) possuem a mesma fórmula estrutural, mas a diferença no nome destes produtos finais serve para distinguir o monômero utilizado na rota sintética (GARLOTTA, 2001; QUEIROZ, 2000).

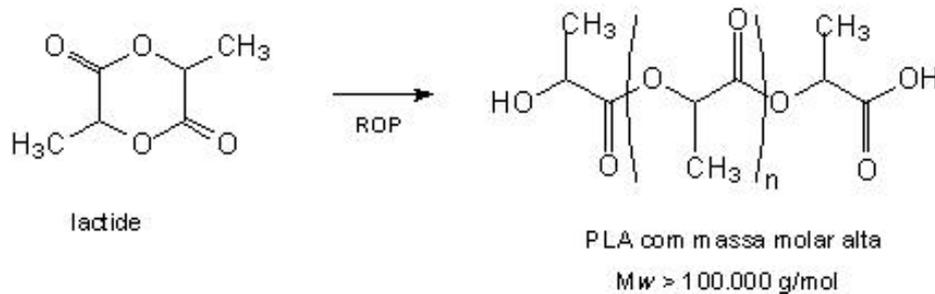


Figura 3.10: Síntese do PLA por abertura de anel (GARLOTTA, 2001).

Ao mesmo tempo, quando se utiliza o lactide para sintetizar o PLA a abertura de anel pode acontecer na presença de um iniciador. Conforme o iniciador escolhido, a reação pode ser denominada aniônica, catiônica ou de complexação. No caso da complexação, utilizam-se catalisadores de estanho, alumínio, zinco e bismuto (GARLOTTA, 2001).

Os iniciadores aniônico e catiônico são usualmente feitos em sistemas de solventes devido a sua elevada reatividade, sendo suscetíveis à racemização, transesterificação e especialmente níveis de impurezas. Quando o PLA é polimerizado em presença de estanho, zinco, alumínio, obtém-se um rendimento maior de polímeros puros. Estes catalisadores favorecem a reação por causa da ligação covalente metal-oxigênio e pelos orbitais livres *p* e *d* (GARLOTTA, 2001).

O PLA de alta massa molar é um polímero termoplástico, com coloração clara, brilhoso, duro e com propriedades similares ao poliestireno. O PLA amorfo é solúvel em alguns solventes orgânicos como o tetrahidrofurano (THF), solventes clorados, benzeno, acetonitrila e dioxano. O PLA cristalino é solúvel em solventes clorados e benzeno a altas temperaturas (GARLOTTA, 2001).

A diferença na cristalinidade está diretamente relacionada ao ácido láctico que pode ser precursor de materiais cristalinos ou amorfos. O poli(ácido L-láctico) (PLLA) e o poli(ácido D-láctico) (PDLA) são considerados um polímero semi-cristalino e com ponto de fusão aproximadamente 180°C. Já o poli(ácido D,L-láctico)

(PDLLA) atático é um polímero amorfo com propriedades muito similares aos opticamente puros (GARLOTTA, 2001).

Por outro lado, através da copolimerização pode-se obter um melhor resultado em relação às propriedades do PLA, como velocidade de degradação, propriedades mecânicas e poder hidrofílico-hidrofóbico (GARLOTTA, 2001; PEZZIN *et al*, 2002).

As propriedades finais dos copolímeros estão diretamente relacionadas à composição e às propriedades físicas, como a cristalinidade, transição vítrea, degradação, entre outros. Atualmente, os cientistas estão explorando cada vez mais estudos em relação aos copolímeros e blendas do PLA. Alguns destes copolímeros utilizando ácido láctico incluem amido PET, poli(etileno glicol) (PEG), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(*p*-dioxanona) (PPD), poli(ácido glicólico) (PGA) (GONG *et al*, 2006; OLEWNIK *et al*, 2007; DRUMOND *et al*, 2004; PEZZIN *et al*, 2002; RIMONDINI *et al*, 2005).

3.5. Copolímeros

Atualmente os pesquisadores estão cada vez mais buscando desenvolver novos materiais que sejam facilmente sintetizados, manipulados, com uma combinação de propriedades dos seus homopolímeros e, principalmente, que tenham um custo inferior aos já existentes. Com isso, um dos processos de síntese que pode-se utilizar a fim de se obter um material com as características citadas é a copolimerização (ROGER *et al*, 2003; MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Conforme é escolhido o processo de polimerização e das composições dos diferentes tipos de mero, pode-se obter diferentes arranjos de formação de seqüências ao longo da cadeia do polímero formado (MANO, 1991; CALLISTER, 2002).

Quando as unidades mero de homopolímeros diferentes apresentam-se dispersas aleatoriamente ao longo da cadeia denomina-se o copolímero como aleatório. Um outro caso é o copolímero em bloco, no qual os meros encontram-se aglomerados em blocos ao longo da cadeia. Já quando as unidades mero diferentes

alternam suas posições na cadeia o copolímero é chamado copolímero alternado. E no caso em que um copolímero possui ramificações laterais de um determinado tipo de homopolímero que foram enxertadas na cadeia principal formada por um outro homopolímero com diferente mero, o mesmo é conhecido como um copolímero por enxerto (MANO,1991; CALLISTER, 2002).

A síntese de copolímeros, além de combinar propriedades individuais dos polímeros constituintes, propicia propriedades adicionais ao material, sendo considerada mais favorável do que as misturas mecânicas como as blendas. A partir da copolimerização consegue-se sintetizar macromoléculas que são capazes de se auto-organizar em geometrias periódicas de longa ordem, como os copolímeros em bloco (KUMAR *et al*, 2001).

Atualmente, com a copolimerização, busca-se também, além das propriedades citadas anteriormente, conseguir um material que possua um tempo de degradação inferior ao seu homopolímero, como por exemplo, o PET (KUMAR *et al*, 2001).

A copolimerização pode ser considerada uma grande estratégia para sintetizar materiais poliméricos com propriedades mecânicas e biodegradabilidade minuciosamente ajustada. O poder de um copolímero cristalizar está diretamente relacionado com a preservação da simetria, da taticidade e com o comprimento dos segmentos homogêneos formados pelas unidades constituintes (KUMAR *et al*, 2001).

O potencial de biodegradabilidade dos copolímeros recebe um interesse crescente nos últimos anos. Dependendo da relação entre os homopolímeros e da microestrutura da cadeia, alguns copolímeros são considerados apropriados para diversas aplicações. Estes copolímeros incluem os copoliésteres do PET e de poliésteres alifáticos, tais como, o PET-poli(lactide), o PET-poli(glicolide), o PET-poli(etileno adipato) e o PET-poli(ϵ -caprolactona). Todos estes copolímeros apresentaram degradabilidade ambiental e/ou hidrolisável (OLEWNIK *et al*, 2007).

Os copolímeros alifáticos-aromáticos do PET foram obtidos reagindo o PET com os poliésteres alifáticos com massa molar elevada, tais como, o poli(etileno adipato), o poli(etileno succinato), o poli(ϵ -caprolactona) e o poli(butileno) (OLEWNIK *et al*, 2007).

Outro método considerado alternativo envolve a reação do PET com os ésteres cíclicos como o ciclodi(etileno succinato) e a ϵ -caprolactona através da polimerização por abertura de anel do éster em presença de catalisadores (OLEWNIK *et al*, 2007).

O PLLA é um polímero biodegradável que pode levar 36 meses para ser degradado no organismo e o copolímero deste com um homopolímero que possui um tempo de biodegradabilidade muito inferior, como o PGA irá reduzir o tempo de degradação do PLLA (MOTTA *et al*, 2006).

A partir desses homopolímeros consegue-se obter o copolímero em que o tempo de degradação é intermediário entre o PGA e o PLLA. Com isso, o poli(ácido L-láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) é um copolímero que necessita um menor tempo para sua completa degradação, tendo menor probabilidade de reações adversas no organismo que são causadas por fragmentos cristalinos liberados por polímeros que possui um tempo de degradação excessivamente longo (MOTTA *et al*, 2006).

A copolimerização do PLGA pode ser realizada por dois caminhos. Um deles é através da policondensação do ácido láctico e do ácido glicólico, na qual se obtém um copolímero de massa molar baixa. O outro caminho é através da polimerização por abertura de anel dos dímeros cíclicos do ácido glicólico e do ácido láctico, produzindo copolímeros com massa molar alta e com propriedades mecânicas melhores que o copolímero sintetizado por policondensação (MOTTA *et al*, 2006).

O PLA e seus copolímeros podem também ser uma boa alternativa para produção de plásticos comerciais, de fibras, ou seja, para uma variedade de aplicações. Levando isso em conta, o alvo deste trabalho é desenvolver o copolímero PET-PLLA em diferentes proporções, para assim poder avaliar as características relacionadas à biodegradação (OLEWNIK *et al*, 2007).

3.6. Biodegradabilidade

A maioria dos polímeros desenvolvidos atualmente não se decompõem naturalmente, levando muitas décadas e até séculos para degradarem nos aterros sanitários. O lixo urbano provoca efeitos danosos à fauna marinha quando é levado

aos rios e mares, além de representar uma poluição visual e efeitos diretos no entupimento de esgotos (MANO,1991; KINT *et al*,1999; COSTA, 1998).

Nos aterros sanitários, o plástico convencional utilizado em muitas embalagens no nosso dia-a-dia, além de demorar muito tempo para degradar, impede ou atrasa a degradação dos resíduos que estiverem em seu interior. Isto resulta em perda de espaço precioso nos aterros sanitários e efeitos danosos ao solo e à saúde pública (MANO,1991; KINT *et al*,1999; COSTA, 1998).

A maioria dos plásticos comumente usados em embalagens são poliolefinas. Grande parte desses polímeros possui cadeias ramificadas ou hidrocarbonetos simples ligados à cadeia principal. Uma das principais propriedades dos hidrocarbonetos é a insolubilidade em água, e também, o fato de que não são passíveis de serem umedecidos por água (MANO,1991; KINT *et al*,1999; COSTA, 1998).

O termo biodegradação está diretamente relacionado ao processo pelo qual os microrganismos utilizam o material em questão como uma fonte de energia ou alimento. Apesar de os hidrocarbonetos ligados à cadeia das poliolefinas são considerados uma excelente fonte de energia, existem dois problemas práticos. Um deles é que os microrganismos estão comumente associados aos processos biológicos e cumprem a sua função em meios aquosos. Já o outro é que as cadeias poliméricas são muito grandes para serem ingeridas por microrganismos (KINT *et al*, 1999; COSTA, 1998).

Para a biodegradação acontecer, as cadeias poliméricas precisam ser reduzidas, passíveis de serem hidrolisadas e incorporar oxigênio em sua estrutura. Entretanto, sabe-se que as poliolefinas reagem muito lentamente com o oxigênio atmosférico e que o processo oxidativo para reduzir o tamanho da cadeia polimérica em fragmentos menores e passíveis de serem umedecidos por água não é muito simples. Nas poliolefinas tradicionais, essa reação é muito lenta para levar a biodegradação em um período de tempo significativo (KINT *et al*,1999; COSTA, 1998).

Com isso, uma das soluções encontradas para reduzir este impacto causado pelos polímeros que degradam a longo prazo é inserir no mercado polímeros biodegradáveis. Também, existe uma busca para substituir os polímeros derivados

do petróleo para, poder-se reduzir a dependência desta fonte (VOGELSAGER *et al*, 2004).

Atualmente, já existem pesquisas direcionadas aos polímeros biodegradáveis que são sintetizados por bactérias como o poli(β -hidroxibutirato) (PHB) ou poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) e o poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Um outro polímero que não é derivado do petróleo e que será utilizado neste trabalho é o PLA, proveniente da fermentação do milho. Os polímeros sintetizados por microrganismos e seus copolímeros também podem ser degradados na presença de outros microrganismos (GARLOTTA, 2001; VINAGRE *et al*, 2007; CAI *et al*, 2001).

Entretanto, poucos estudos foram publicados a respeito da degradação do PLA no solo natural. Tem-se relatado que o PLA é um polímero biodegradável por sofrer uma combinação de hidrólise em presença de um metabolismo microbiano (CAI *et al*, 2001).

Os polímeros que podem ser degradados pelos microrganismos são considerados importantes e de grande relevância, tendo em vista a proteção ambiental (CAI *et al*, 2001).

Vert e seus colaboradores conduziram experiências em solo preparado para placas de PLA durante oito semanas e observaram que os fungos se desenvolveram na superfície e no interior do polímero, assimilando os oligômeros do PLA (GALLET *et al*, 2001).

Em um estudo realizado no qual se utilizou diferentes tipos de microrganismos na degradação de PLLA, observou-se que o microrganismo *Fusarium* L023 apresentou uma atividade mais forte em acelerar o processo de degradação do PLLA. Esse mesmo resultado obteve-se no processo de degradação do copolímero PLGA (CAI *et al*, 2001).

O microrganismo assimila como fonte de carbono os oligômeros liberados nesse processo de degradação. Isto pode ser explicado através da viscosidade inerente, pois a mesma diminuiu mais lentamente para amostras inoculadas na ausência de microrganismos do que naquelas inoculadas no meio controlado (CAI *et al*, 2001).

Além disso, o microrganismo *Fusarium* L023 favorece a degradação de copolímeros do PLGA, destruindo segmentos da cristalização do PLLA que possuem

um estágio mais atrasado na ausência de microrganismos, causado pela perda preferencial da unidade glicolítica produzida através da hidrólise. O *Fusarium L023* mostrou-se mais efetivo em acelerar a degradação do PLLA do que a do PGA (CAI *et al*, 2001).

Quando se fala em biodegradação, os poliésteres são degradados facilmente devido às suas ligações éster na cadeia principal, pois são sensíveis à hidrólise. Já os poliésteres aromáticos, como o PET, podem ser degradados mais facilmente quando são copolimerizados com poliésteres alifáticos (CZERWINSKI, 2007; KINT, 2003).

Com isso, a busca de polímeros modificados a partir do PET que sejam mais suscetíveis à degradação biológica ou química está recebendo um interesse considerável (CZERWINSKI *et al*, 2007; KINT *et al*, 2003).

O aumento da degradabilidade do PET consiste em incorporar unidades hidrolisáveis na cadeia principal através da copolimerização ou por uma mistura reativa, onde cada polímero submete-se à biodegradação em taxas e circunstâncias diferentes (CZERWINSKI *et al*, 2007; KINT *et al*, 2003).

A degradação pode ser conduzida em diferentes ambientes, tais como, a água do mar, água de rio, água mineral, em soluções que possuam diferentes espécies microbianas ou até mesmo no solo (CZERWINSKI *et al*, 2007).

Para que a degradação de algum polímero (ou copolímero) seja avaliada no solo é necessário seguir algumas normas.

De acordo com a ASTM, a composição do solo deve ser uniforme, ou seja, o solo deverá possuir partes iguais de solo fértil (não deve possuir um elevado índice de argila), areia grossa (10 a 40 mesh) e esterco de cavalo. A mistura desses componentes é feita através da mistura simples. Após, a terra deve ser envelhecida por três meses e deve ser feito o monitoramento do pH, da viabilidade e o preparo das amostras que serão colocadas nesse solo (ASTM, 1998).

3.7. Reciclagem

O interesse em relação à reciclagem do PET cresce a cada dia, mas

infelizmente, as embalagens de PP, PE e PS possuem uma demanda bem superior, quando comparada ao PET, pois são encontradas com maior facilidade e necessitam de investimentos menores na reciclagem (SPINACÉ *et al*, 2005; KISHIMOTO *et al*, 2001).

As empresas do ramo da reciclagem preferem o PE e o PP, sendo que metade destas empresas reciclam até 50t/mês produzindo polímeros reciclados de utilidades domésticas (SPINACÉ *et al*, 2005; KISHIMOTO *et al*, 2001).

Em alguns países da Europa e nos EUA o PET reciclado pode ser utilizado na produção de embalagens monocamadas que possuem um contato direto com o alimento. Mas, para conseguirem atingir esta utilização do produto reciclado foi necessário desenvolver tecnologias que consistem na lavagem, descontaminação, cristalização, pós-condensação no estado sólido e extrusão do polímero final (CFSAN, 2008).

Contudo, no Brasil o PET reciclado é utilizado na produção de resinas insaturadas, embalagens, fibra têxtil, cerdas de escovas e vassouras. Isso se deve ao fato das normas da Vigilância Sanitária não permitirem que os polímeros reciclados entrem em contato com alimentos, bebidas, remédios, brinquedos e material de uso hospitalar, porque pode ter sofrido algum tipo de contaminação anterior que possa interferir diretamente na qualidade de utilização do produto (SAMMARCO *et al*, 1999; ABIPET, 2007).

Através dos diferentes processos de degradação, também chamados processos de despolimerização, são obtidos os monômeros de partida, que podem ser purificados por métodos convencionais e polimerizados novamente, permitindo assim, a obtenção do polímero virgem (SPINACÉ *et al*, 2005; ABIPET, 2007).

No Brasil a reciclagem química de embalagens ainda está em desenvolvimento, mas já possui grande ênfase nas indústrias do Japão e da Europa (SPINACÉ *et al*, 2005).

A degradação química de embalagens de PET, PP, PE e PS é desenvolvida pelos seguintes processos: hidrólise, alcoólise, glicólise, pirólise, entre outros (SPINACÉ *et al*, 2005; PASZUN *et al*, 1997).

Por outro lado, Pires desenvolveu a reciclagem química através da síntese de um copolímero utilizando o PET pós-consumo e o poli(succinato de etileno) (PES) e

provou que quando se utilizou até 60 % de PET, produziu-se um copolímero biodegradável. Neste copolímero foi estudado que o aumento da quantidade de PET nas amostras diminui a biodegradabilidade do copolímero PET-co-PES (PIRES, 2004).

A reação do PET pós-consumo com poliésteres alifáticos destaca-se por ser um meio simples e de baixo custo para a produção de novos termoplásticos com propriedades intermediárias entre os poliésteres aromáticos e alifáticos, aliado à vantagem destes copolímeros serem biodegradáveis (PIRES *et al*, 2005).

O PET-co-PES apresentou ótima resistência mecânica nos copolímeros que apresentaram até 60 % de PET, sendo que quando se utilizou uma quantidade superior deste foi verificado uma diminuição na tensão máxima de ruptura dos copolímeros (PIRES, 2004).

Um outro estudo também foi realizado com o intuito de poder minimizar o acúmulo do PET através da reciclagem química. Nesse estudo utilizou-se o poli(etileno adipato) para produzir o copolímero PET-co-PEA que apresentou massa molar M_n superior a 4200 g/mol. A massa molar do PET-co-PEA foi maior para os copolímeros que possuíam maior proporção de PET na síntese (BALDISSERA, 2004).

Com o objetivo de aumentar a massa molar e assim melhorar as propriedades mecânicas dos copolímeros PET-co-PEA, foi adicionado aos copolímeros o extensor de cadeia HMDI (hexametileno diisocianato), quando se observou um aumento da resistência à tração quando comparado a um copolímero com 80 % de PET. Ao mesmo tempo, com a adição deste extensor de cadeia observou-se um aumento na massa molar dos copolímeros PET-co-PEA (BALDISSERA, 2004).

Já na síntese do poli(tereftalato de etileno)-co-poli(sebacato de trimetileno) (PET-co-PTS) foi observado que a biodegradabilidade desses copolímeros depende não somente da composição, mas também do catalisador utilizado na sua síntese. Em testes de biodegradação realizados no solo foi observado que em 45 dias o copolímero PET-co-PTS que continha 20% do homopolímero alifático utilizando catalisador de titânio exerceu uma forte influência na degradação quando comparado à degradação do copolímero sem catalisador e com o catalisador de estanho (SILVA, 2006).

Esses exemplos de reciclagem de PET citados podem ser considerados importantes no desenvolvimento de novos materiais a fim de minimizar o grande impacto que é o acúmulo deste no meio ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Introdução

Inicialmente foi sintetizado o pré-polímero do ácido láctico. Após, preparou-se o PET pós-consumo para a posterior síntese e caracterização do copolímero. Os copolímeros foram sintetizados em diferentes proporções de PET. Após, foram desenvolvidos os testes de degradação dos copolímeros no solo preparado e caracterizados.

4.2. Procedimentos Gerais

Todos os reagentes e os catalisadores foram obtidos de fontes comerciais. Na Tabela 4.1 são apresentados dados sobre os reagentes, catalisadores, solventes e gases utilizados nos procedimentos experimentais.

Tabela 4.1: Reagentes, catalisadores, solventes e gases utilizados na preparação do poli(ácido láctico) e dos copolímeros.

Produto	Origem	Pureza e/ou observações
L-ácido láctico	Synth	85%
Acetona comercial	Merck	P.A.
2-etilhexanoato de Sn(II)	Sigma	d = 1,251
Cloreto de estanho	Synth	98%
Ácido- <i>p</i> -tolueno sulfônico	Merck	P.A.
Nitrogênio (N ₂)	Air Products	99,999%

4.3. Metodologia de Reação

4.3.1. Síntese do poli(ácido láctico)

Em um reator com entrada para gás nitrogênio, controlador eletrônico de temperatura, condensador reto e agitador mecânico (figura 4.1) colocou-se o L-ácido láctico 85 %. Aqueceu-se o sistema com uma manta elétrica a uma temperatura de 160 °C para a retirada da água resultante da reação de policondensação durante quatro horas. Após a retirada de toda a água adicionou-se um catalisador de estanho (0,03 %), o 2-etilhexanoato de Sn(II), e colocou-se o reator sob vácuo para a formação do polímero (BENDIX, 1998). Desta forma, obteve-se um PLLA de baixa massa molar ($M_n = 893$ g/mol) medido através do GPC.

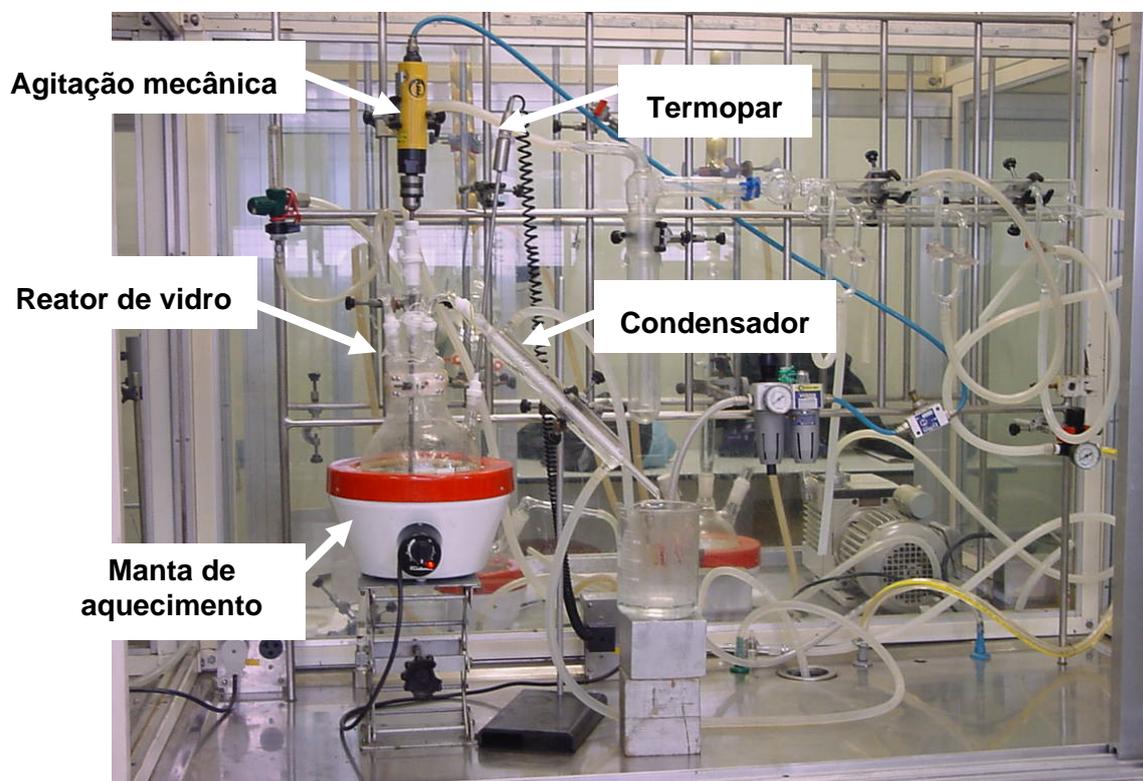


Figura 4.1: Montagem utilizada para a síntese do poli(ácido láctico).

4.3.2. Preparação do PET para a síntese do copolímero

Utilizou-se embalagens descartáveis de bebidas pós-consumo. As garrafas foram reduzidas a pedaços de aproximadamente 5 mm². Os rótulos, as extremidades e a tampa são descartados, para assim manter uma padronização mínima na sua obtenção. Em seguida os flakes de PET foram limpos utilizando água corrente e acetona. A secagem foi realizada em uma estufa a 100 °C, por um período de 8 horas (DULLIUS *et al*, 2006).

4.3.3. Síntese do copolímero PET-co-PLLA

A copolimerização foi realizada utilizando o PET pós-consumo em diferentes proporções (de 10 a 90 % em massa), juntamente com o PLLA em um sistema reacional constituído de um reator de 500 mL, agitador mecânico, e fluxo de N₂ constante (figura 4.2). Este sistema foi aquecido através da manta de aquecimento e a temperatura controlada por termopar a 190 °C. Em seguida, foi adicionado à mistura o catalisador, o cloreto de estanho e o ácido-*p*-tolueno sulfônico. Após, colocou-se o copolímero ainda fundido em fôrmas de silicones (figura 4.3), com o intuito de prepará-las para o teste de degradação no solo (PIRES, 2006; OLEWNIK *et al*, 2007).



Figura 4.2: Montagem utilizada para a síntese do copolímero PET-co-PLLA.



Figura 4.3: Moldagem do copolímero.

4.3.4. Ensaio de biodegradação dos copolímeros PET-co-PLLA

4.3.4.1. Preparação do solo

O solo foi preparado com partes iguais de solo fértil (com baixo teor de argila), esterco de cavalo e areia de praia (42 mesh). O peso total da terra seca foi de 15 kg. Após a mistura, a terra foi peneirada com uma peneira de 4 mesh. A terra foi envelhecida por 3 meses e reexaminada 2 vezes por mês monitorando-se o pH (6.5 a 7.5) e a umidade (20 a 30 %)(ASTM, 1998).

Após os três meses, foi realizado um controle de viabilidade que consiste em enterrar um pano de algodão (400 a 475 g/m³) e medir a resistência à tração após 5 dias. Havendo perda de 50% desta propriedade, a terra é considerada própria para uso. Após esse período a terra foi acondicionada em beakers de 1 L com cerca de 17 cm de altura (ASTM, 1998).

4.3.4.2. Monitoramento do pH

O pH do solo foi monitorado periodicamente e mantido entre 6.5 a 7.5 através da adição de calcário ou enxofre para aumentar ou abaixar o pH, respectivamente (ASTM, 1998).

4.3.4.3. Monitoramento da viabilidade

A umidade do solo foi mantida entre 20 a 30 % baseada na massa seca do solo. A água perdida durante o experimento devido à evaporação foi recolocada sem deformar o solo (ASTM, 1998).

Os beakers foram acondicionados em uma sala capaz de manter a temperatura em 30 ± 2 °C e a umidade entre 85 a 95 %. Os beakers são colocados numa sala que serve para cultivo de cogumelos que mantém a mesma temperatura e umidade que precisamos (ASTM, 1998).

4.3.4.4. Preparação das amostras

As amostras foram secas a vácuo durante 24 horas a temperatura de 28 °C e cortadas no tamanho 5 x 5 cm para os ensaios de biodegradação (ASTM, 1998).

4.3.4.5. Ensaios de biodegradação

Para este ensaio foram utilizados beakers contendo o solo preparado. Cada becker contém apenas 1 amostra. As amostras enterradas permanecem no *apparatus* por 3 meses sendo removidas após 15, 45 e 90 dias. As amostras removidas foram cuidadosamente lavadas em água destilada e secas em estufa a vácuo a 28 °C por 24 horas (ASTM, 1998).

4.4. Caracterização dos copolímeros PET-co-PLLA

Os copolímeros sintetizados e degradados nas etapas anteriores foram caracterizados na PUCRS, na UFRGS e na Univille pelas seguintes técnicas:

4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Helmer (célula de seleneto de zinco – acessório ATR) em valores de transmitância e número de onda.

Utilizou-se essa técnica para acompanhar o processo de copolimerização e degradação dos copolímeros PET-co-PLLA.

4.4.2. Ressonância magnética nuclear de ^1H

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos em um espectrofotômetro Varian INOVA-300- 300 MHz usando CDCl_3 como solvente e SiMe_4 . As amostras (~20 mg) foram solubilizadas previamente em ácido trifluoracético e em 1 mL de CDCl_3 . Utilizou-se tubos de vidro de 5 mm de diâmetro.

Através dessa técnica foi possível observar as possíveis estruturas dos copolímeros antes e após o processo de degradação no solo.

4.4.3. Análise termogravimétrica

Os copolímeros analisados foram aquecidos de 25 a 600 °C a 10 °C/min, sob atmosfera de hélio, utilizando o equipamento STA 409C da NETZCH.

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do PET-co-PLLA.

4.4.4. Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de DSC foram realizadas utilizando o equipamento TA Instruments, modelo T20. Aproximadamente 10 mg dos copolímeros foram resfriadas até -40 °C e a seguir aquecidas até 250 °C a 10 °C/min, sob purga de N₂.

O DSC foi eficiente para avaliar o comportamento térmico dos copolímeros PET-co-PLLA antes e após o processo de degradação no solo.

4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura aparelho da marca Zeiss DSM 940A a 10 kV. As amostras foram fixadas em suporte metálico e recobertas com ouro, utilizando-se um metalizador de amostras Sputer Coater BAL-TEC SCD 050.

A utilização dessa técnica foi importante para observar e analisar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) dos copolímeros, anterior e posterior ao processo de degradação no solo.

4.4.6. Cromatografia de permeação em gel

Através do GPC obteve-se a massa molar numérica média (M_n) em um cromatógrafo com uma bomba isocrática -1515 e detector de índice de refração - 2414 da Waters Instruments, utilizando tolueno como eluente. A amostra foi solubilizada em clorofórmio (MOREIRA *et al*, 2004).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho estudou-se a reação em massa do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante com o PLLA, visando a obtenção de copolímeros alifático-aromáticos potencialmente biodegradáveis. A utilização do PET pós-consumo visa auxiliar no encontro de soluções viáveis para a reutilização deste material, fabricado com monômeros provenientes do petróleo, uma fonte não renovável. A escolha do PLA foi devido às suas excelentes propriedades mecânicas, de sua potencial biodegradabilidade e por ser sintetizado através do ácido láctico, um monômero proveniente de fontes renováveis através da fermentação do milho e outros cereais (VALT, 2004; GARLOTTA, 2002; AJIOKA *et al*, 1995).

5.1. ^1H RMN – Ressonância Magnética Nuclear

A reação em massa do PET com o PLLA em diferentes proporções produz copolímeros que podem apresentar em suas estrutura as seqüências de TET (tereftalato-etileno-tereftalato), LTL (lactato-tereftalato-lactato), LEL (lactato-etileno-lactato), TEL (tereftalato-etileno-lactato) e TLT (tereftalato-lactato-tereftalato), conforme mostrado na figura 5.1.

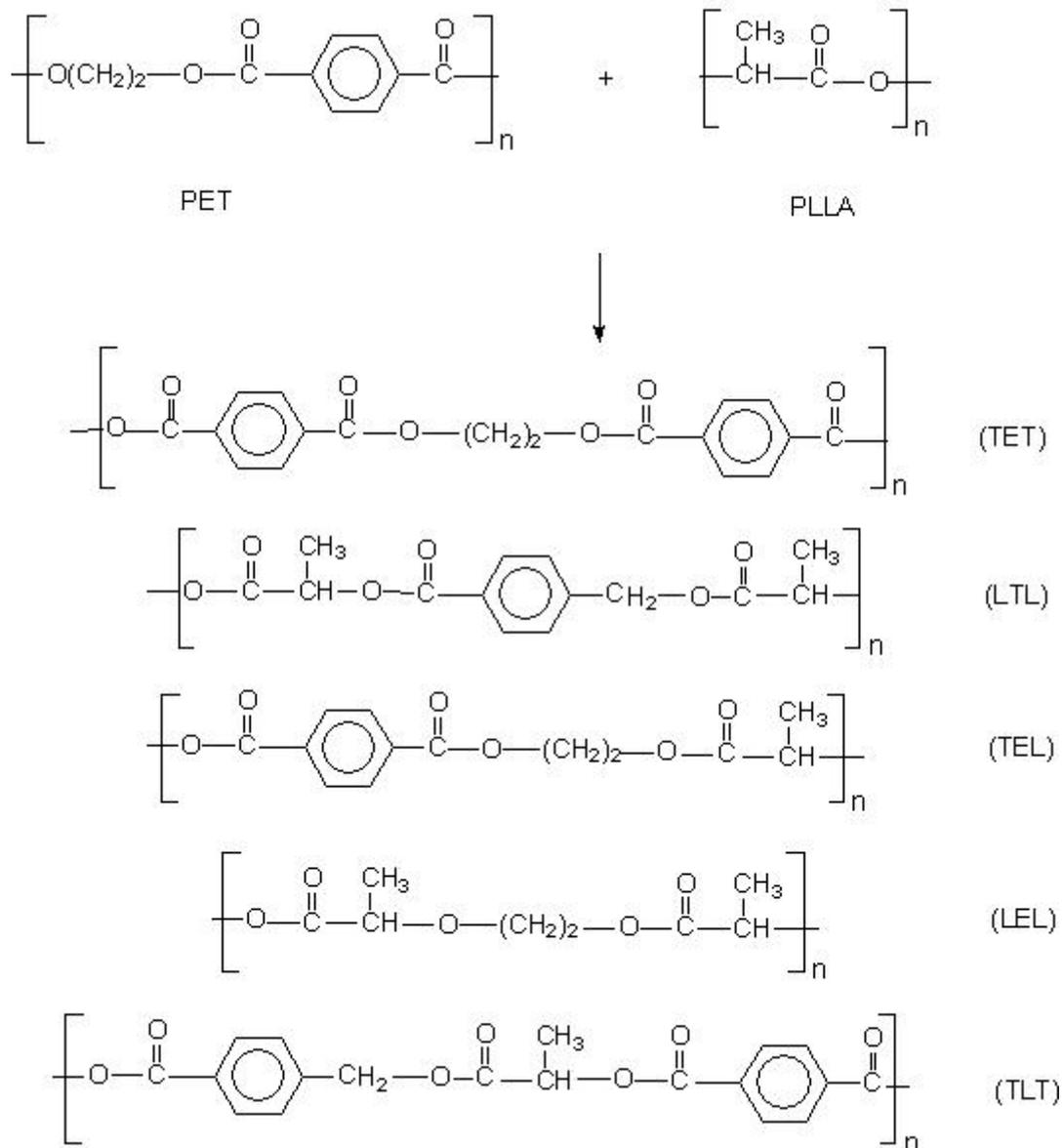


Figura 5.1: Possíveis seqüências de estruturas para os copolímeros.

Através das análises de ^1H RMN pode-se observar que houve a formação do copolímero, quando comparado com os espectros de ^1H RMN do PLLA, PET e com o copoliéster PET-co-PLLA (50/50) que são mostrados na figura 5.2. Os respectivos deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios indicados nos espectros são listados na tabela 5.1.

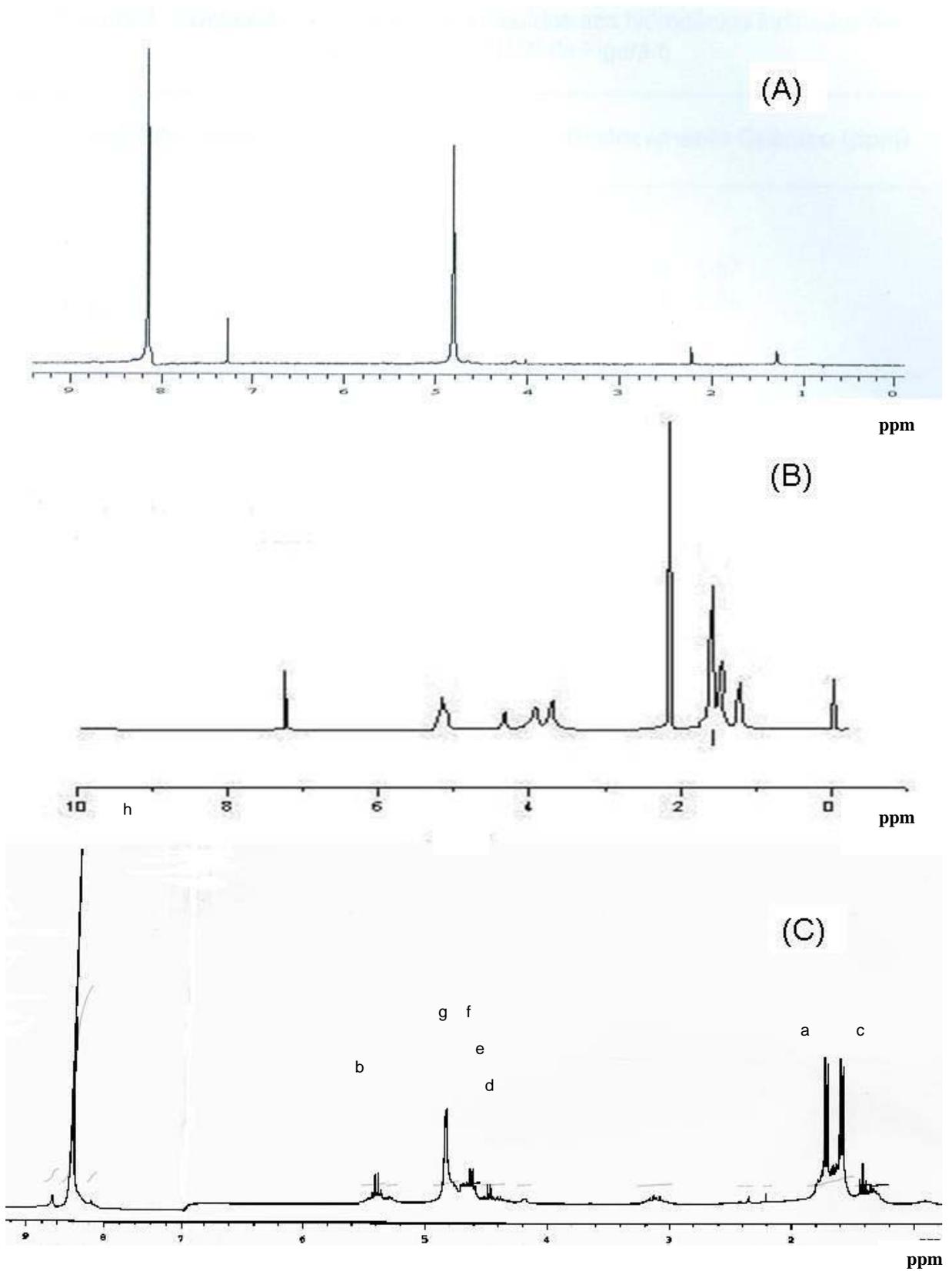


Figura 5.2: Espectros de RMN ^1H : (A) PET, (B) PLLA e (C) PET-co-PLLA (50/50).

Tabela 5.1: Deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios indicados no espectro (C) do ¹H RMN da figura 5.2.

Unidade Estrutural	Deslocamento Químico (ppm)
$ \begin{array}{c} \text{(b)} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \end{array} - \text{O} - \text{T} \\ \text{(a)} \end{array} $	(a) 1,60 (b) 5,40
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{T} - \text{O} - \text{C} - \text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{(c)} \end{array} $	(c) 1,57
$ \begin{array}{c} \text{L} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{L} \\ \text{(d)} \end{array} $	(d) 4,38
$ \begin{array}{c} \text{T} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{L} \\ \text{(f)} \quad \quad \text{(e)} \end{array} $	(e) 4,46 (f) 4,50
$ \begin{array}{c} \text{T} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{T} \\ \text{(g)} \end{array} $	(g) 4,83
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{O} \\ \text{(h)} \end{array} $	(h) 8,44

Na figura 5.2 pode-se observar no espectro (A) que mostra os deslocamentos químicos típicos do PET, cujo sinal aparece em 8,16 ppm e pode ser atribuído aos hidrogênios do anel benzênico. Outro sinal característico do PET é em 4,83 ppm que indica os hidrogênios do grupo etileno entre os dois tereftalatos (TET) (BALDISSERA, 2004).

No espectro (B) são mostrados os deslocamentos químicos do PLLA, em que aparece um sinal em 1,59 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo CH₃ e um sinal em 5,18 ppm atribuído ao hidrogênio do grupo CH (OLEWNIK *et al*, 2007).

No espectro (C) e na Tabela 5.1, temos as atribuições dos sinais do copolímero PET-co-PLLA. Pode-se observar que os sinais característicos dos homopolímeros do PLLA e do PET sofrem um pequeno deslocamento quando o copolímero é formado, pois se observa a presença de novos picos no intervalo de 4 a 4,8 ppm. O multipletto que aparece em 5,40 ppm (b) corresponde ao CH₃ da unidade do lactato ligada ao tereftalato e os sinais em 1,60 ppm (a) e 1,57 ppm (c) equivalem ao CH dessa mesma unidade. Em 4,38 ppm (d) o sinal é atribuído aos hidrogênios do grupo etileno ligado às unidades lactato no segmento LEL. O deslocamento a 4,46 ppm (e) é referente aos hidrogênios metilênicos ligados à unidade lactato do segmento TEL e o sinal a 4,50 ppm (f) é a contribuição dos hidrogênios metilênicos do grupo etileno ligado ao tereftalato do mesmo segmento. Já o sinal referente aos hidrogênios da unidade etileno do segmento TET permanece em 4,83 ppm (g). Um outro sinal que permanece com a formação do copolímero é em 8,44 ppm (h) que é atribuído aos hidrogênios do anel benzênico. Todas as atribuições citadas anteriormente estão de acordo com os relatados na literatura para um copolímero do PET-co-PLLA (OLEWNIK *et al*, 2007).

No anexo estão apresentados os espectros de ¹H RMN do copolímero PET-co-PLLA 50/50 em diferentes tempos de biodegradação no solo (15, 45 e 90 dias). Os espectros mostram os sinais típicos do PET (8,37 ppm e 4,77 ppm). Por outro lado, os picos referentes ao PLLA próximos a 5,18 ppm praticamente desaparecem com o tempo de biodegradação, indicando a provável degradação do homopolímero. Ao contrário, com o aumento do tempo de biodegradação observa-se que houve a formação de novos picos próximos ao sinal 1,57 ppm atribuídos a provável de grupos metilênicos do lactato formados através da quebra da cadeia (OLEWNIK *et al*, 2007).

A partir dos espectros de RMN é possível obtermos a massa molecular numérica média, através da razão entre a soma dos valores das integrais referentes aos copolímeros e as integrais referentes às terminações de cadeia do copolímero. A Tabela 5.2 mostra os valores obtidos para os copolímeros PET-co-PLLA na proporção 50/50 em massa do PET-co-PLLA, variando-se o tempo de biodegradação no solo (OLEWNIK *et al*, 2007).

Tabela 5.2: Massa molar numérica média para os copoliésteres PET-co-PLLA (50/50, wt%) em diferentes tempos de biodegradação no solo, calculadas por ^1H RMN.

Tempo de biodegradação no solo	M_n PET-co-PLLA (g/mol)
0 dias	4392,70
15 dias	2002,56
45 dias	1072,92
90 dias	766,85

Com os estudos preliminares utilizando a técnica de RMN para analisar os copolímeros PET-co-PLLA em diferentes tempos de biodegradação no solo pode-se constatar que a massa apresentou uma considerável redução conforme se aumentou o tempo exposto no solo preparado, reduzindo de 4392,70 g/mol para 766,85 g/mol após 90 dias. A diferença observada indica a quebra das cadeias ocorridas durante o processo de degradação.

5.2. Degradação dos Copolímeros em Solo

Os copolímeros PET-co-PLLA foram acondicionados em solo preparado conforme descrito na metodologia. Após 15 dias enterrados no solo as amostras com menor quantidade de PET (10/90, 30/70, 50/50) encontraram-se bastante degradadas, enquanto que os copolímeros com maior teor de PET, nas proporções PET/PLLA de 70/30 e 90/10 estavam no início do processo de degradação pelos microrganismos.

Os copolímeros que ficaram submetidos ao processo de degradação por 45 dias apresentaram uma modificação na coloração e apenas os das composições 10/90 e 30/70 apresentaram um estágio de degradação mais avançado. Os com maior teor de PET apresentaram poucas modificações visuais quanto à degradação no solo.

Após 90 dias enterradas no solo, as amostras apresentaram um processo mais avançado de degradação, além da mudança na coloração quando comparadas com as amostras que ficaram enterradas 15 dias. As amostras 10/90, 30/70 e 50/50 apresentaram alguns fragmentos indicando que o processo de degradação estava avançado. O copolímero 70/30 apresentou um fragmento maior após a degradação indicando a provável evolução no processo em relação ao mesmo copolímero após 15 dias. Já o copolímero 90/10 foi o único que apresentou baixa taxa de degradação, indicando que os copolímeros com maior quantidade de PET necessitam de mais tempo para serem degradados no solo. As amostras dos copolímeros foram fotografadas após o ensaio de degradação no solo conforme mostrado na figura 5.3.



Figura 5.3: Imagem dos copolímeros PET-co-PLLA degradados no solo.

5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na figura 5.4 é mostrado o espectro de IV do PET em que se observa que na região próxima a 2911 cm^{-1} há uma banda característica da presença de CH_2 e CH_3 na cadeia do PET. A banda em 1709 cm^{-1} é atribuída à presença da carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Próximo a 1247 cm^{-1} aparece uma banda característica do grupamento C-O. Em 721 cm^{-1} observa-se uma banda que caracteriza a presença de anel aromático (SILVERSTEIN *et al*, 1994; DUTTA *et al*, 2004).

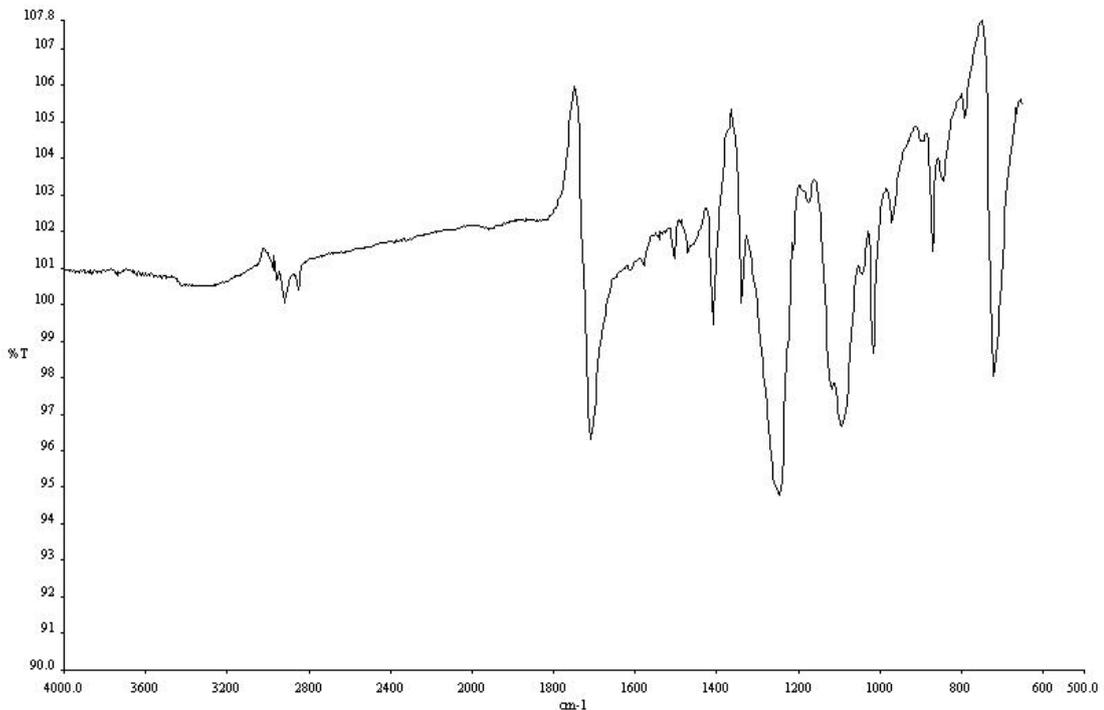


Figura 5.4: Espectro de IV do PET.

Na figura 5.5 é mostrado o espectro de IV do PLLA no qual se observa uma banda em torno de 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo OH. Na região próxima a 1743 cm^{-1} observa-se uma banda forte e intensa atribuída ao estiramento do $\text{C}=\text{O}$, assim como, uma banda do C-O em 1183 cm^{-1} . Estas atribuições estão de acordo com a literatura (CHEN *et al*, 2003).

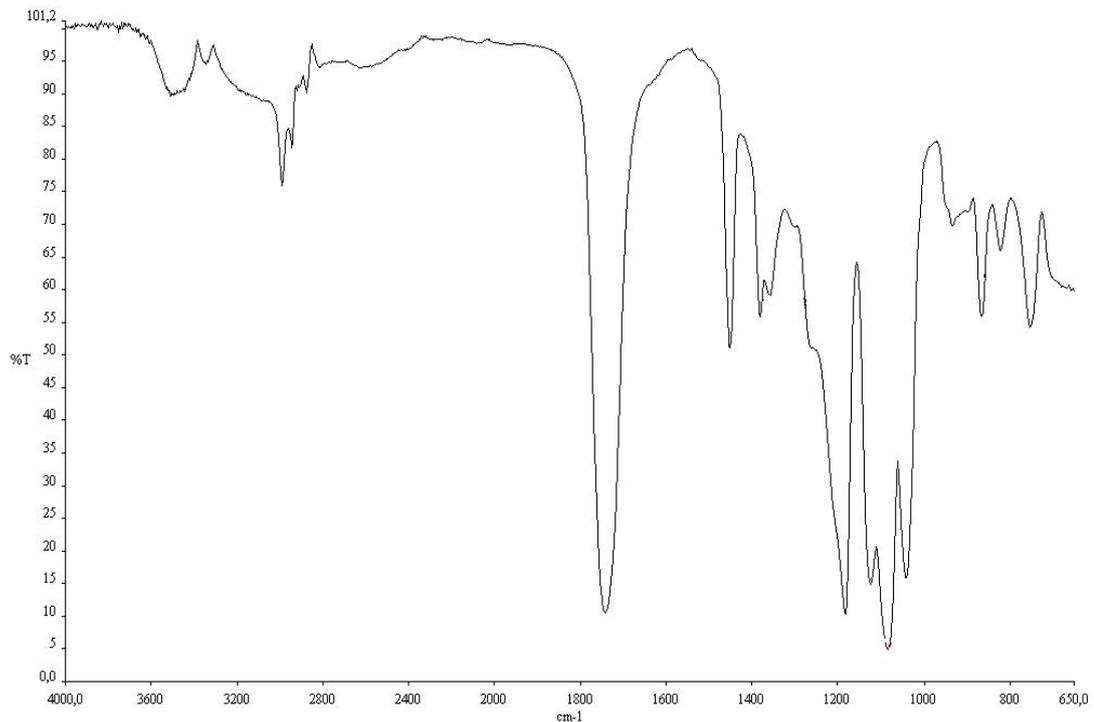


Figura 5.5: Espectro de IV do PLLA.

A figura 5.6 apresenta os espectros do copolímero PET-co-PLLA (10/90) sem biodegradação no solo (a), após 15 dias (b), 45 dias (c) e 90 dias (d) de biodegradação no solo.

No espectro (a) observa-se que na região de 3477 cm^{-1} uma banda característica da presença de OH. Em 2944 cm^{-1} observa-se uma banda referente à presença de CH_2 e CH_3 . Na região de 1747 cm^{-1} observa-se a presença de uma banda característica da presença da carbonila (C=O). Já em 1360 cm^{-1} aparece uma banda referente à deformação axial de C-O do ácido carboxílico. Na região de 1088 cm^{-1} encontrou-se uma banda característica da presença de C-O referente ao éster da cadeia (SILVERSTEIN *et al*, 1994; SKOOG *et al*, 2002).

Nos espectros (b), (c) e (d) pode-se observar o desaparecimento da banda referente ao grupamento OH próximo a 3400 cm^{-1} . Com a biodegradação no solo há um deslocamento para um número de ondas maiores na região de CH_2 e CH_3 , de 2944 cm^{-1} para 2970 cm^{-1} , indicando a provável quebra da cadeia do copolímero. Nessas mesmas condições, há um comportamento diferenciado, pois, ocorre um pequeno deslocamento para um número de ondas menores na região da carbonila (C=O), de 1747 cm^{-1} para 1738 cm^{-1} . Na região de 1088 cm^{-1} observa-se o

desaparecimento na intensidade do grupamento C-O referente ao éster após o processo de biodegradação (SILVERSTEIN *et al*, 1994; SKOOG *et al*, 2002).

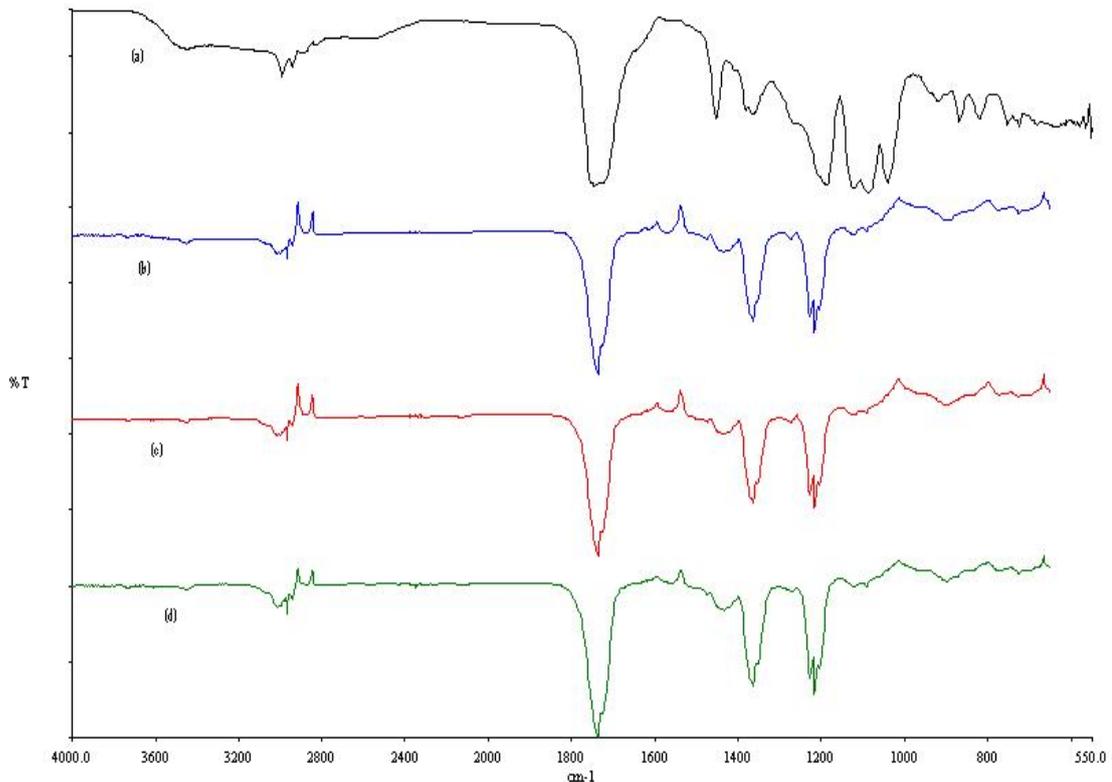


Figura 5.6: Espectros de IV dos copolímeros PET-co-PLLA 10/90 em diferentes tempos de biodegradação: (a) 0 dias; (b) após 15 dias de biodegradação; (c) após 45 dias de biodegradação; (d) após 90 dias de biodegradação.

Na figura 5.7 são mostrados os espectros do PET-co-PLLA (50/50) sem biodegradação no solo (a), após 15 dias (b), após 45 dias (c) e após 90 dias.

No espectro do copolímero sem biodegradação no solo (a) pode-se observar que não há presença da banda OH quando comparado ao copolímero (10/90) nas mesmas condições. Próximo a região de 2970 cm^{-1} observa-se um pico discreto referente ao grupamento CH_2 e CH_3 . A banda referente à carbonila ($\text{C}=\text{O}$) aparece próximo a 1738 cm^{-1} . Na região de 1365 cm^{-1} aparece um pico referente à deformação axial do C-O do ácido carboxílico. Já na região de 1093 cm^{-1} observa-se a banda característica ao C-O do grupamento éster (SILVERSTEIN *et al*, 1994; SKOOG *et al*, 2002).

Analisando os espectros (b), (c) e (d) da figura 5.8 observa-se um aumento na intensidade do pico (1365 cm^{-1}) referente ao grupamento C-O do ácido carboxílico quando comparados ao copolímero que não sofreu biodegradação. Já a banda próxima a 1093 cm^{-1} do C-O do grupamento éster praticamente desaparece após a biodegradação no solo. O mesmo comportamento pôde-se observar para os espectros mostrados na figura 5.8 para o copolímero PET-co-PLLA (90/10), pois a banda referente ao C-O do grupo éster (1092 cm^{-1}) praticamente desaparece com a biodegradação no solo. Observa-se ausência da banda referente ao grupamento OH e na região de 2970 cm^{-1} observa-se um pico discreto referente ao grupamento CH_2 e CH_3 . Próximo a 1738 cm^{-1} aparece o sinal referente ao grupo C=O e em 1365 cm^{-1} o pico referente a deformação axial do C-O do ácido carboxílico (SILVERSTEIN *et al*, 1994; SKOOG *et al*, 2002).

Com estas atribuições podemos confirmar a formação do copolímero conforme mostrado nas análises de RMN.

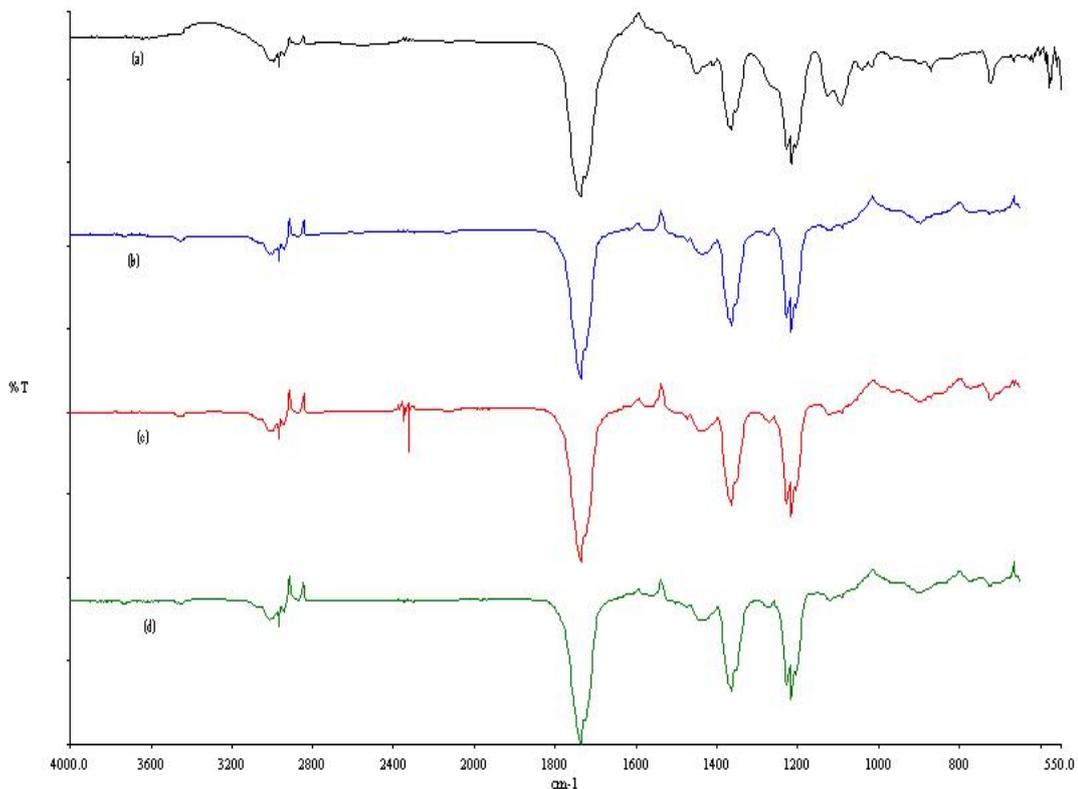


Figura 5.7: Espectros de IV dos copolímeros 50/50 em diferentes tempos de biodegradação: (a) 0 dias; (b) após 15 dias de biodegradação; (c) após 45 dias de biodegradação; (d) após 90 dias de biodegradação.

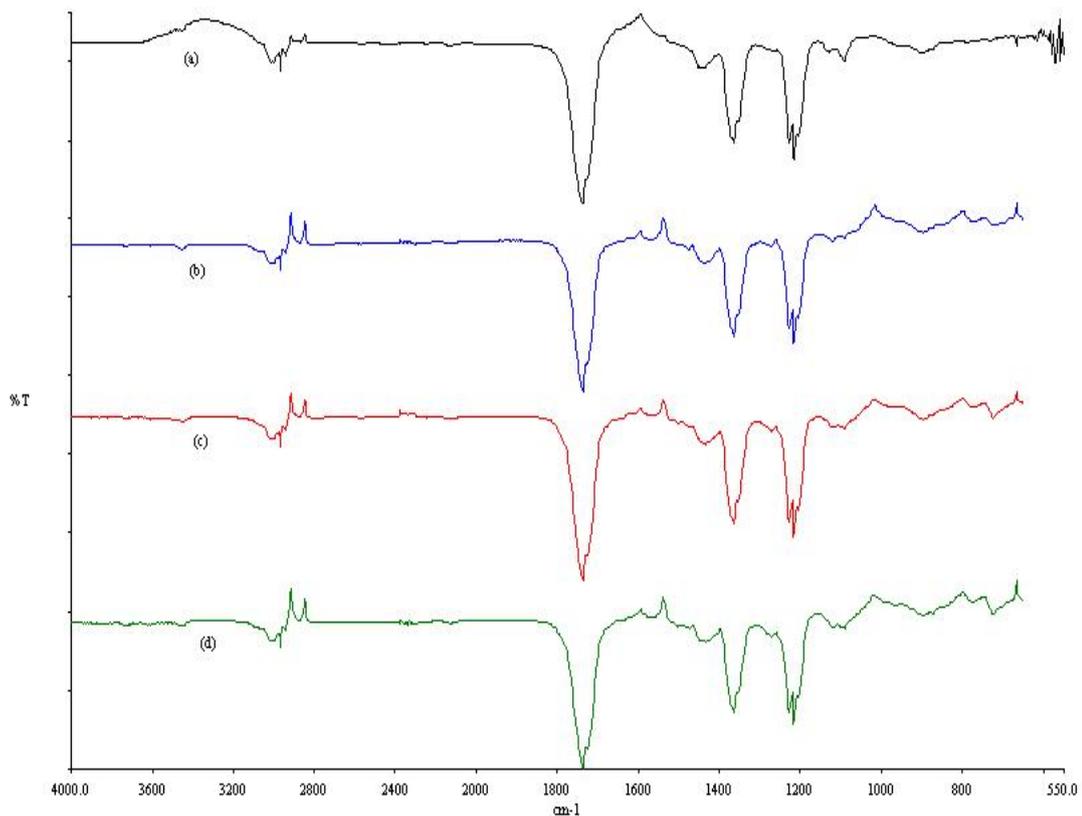


Figura 5.8: Espectros de IV dos copolímeros 90/10 em diferentes tempos de biodegradação: (a) 0 dias; (b) após 15 dias de biodegradação; (c) após 45 dias de biodegradação; (d) após 90 dias de biodegradação.

5.4. Análise Termogravimétrica

A figura 5.9 mostra as curvas termogravimétricas para os copolímeros PET-co-PLLA antes do ensaio de biodegradação e a figura 5.10 mostra a derivada das curvas de TG destes mesmos copolímeros. Na tabela 5.3 são mostradas as temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e a temperatura onde a degradação é máxima (T_{peak}) que podemos determinar a partir da primeira derivada das curvas de TG (VOGELSAGER *et al*, 2004; BALDISSERA *et al*, 2005).

A partir das análises de TG pode-se concluir que a estabilidade térmica dos copolímeros aumenta conforme aumenta o teor de PET. Nos copolímeros em que a porcentagem de PLLA é igual ou maior que o PET (1, 2 e 3) observa-se que a degradação ocorre em três estágios, onde o primeiro estágio está relacionado à parte alifática (PLLA) do copolímero e o segundo e terceiro estágios estão

relacionados à parte aromática (PET) do mesmo. Já nos copolímeros com maior teor de PET (4 e 5) há um comportamento diferenciado, pois observa-se que o processo ocorre em duas etapas de degradação, atribuídos à parte aromática do copolímero. Resultados semelhantes foram descritos para os copolímeros PET-co-PEA (BALDISSERA *et al*, 2005).

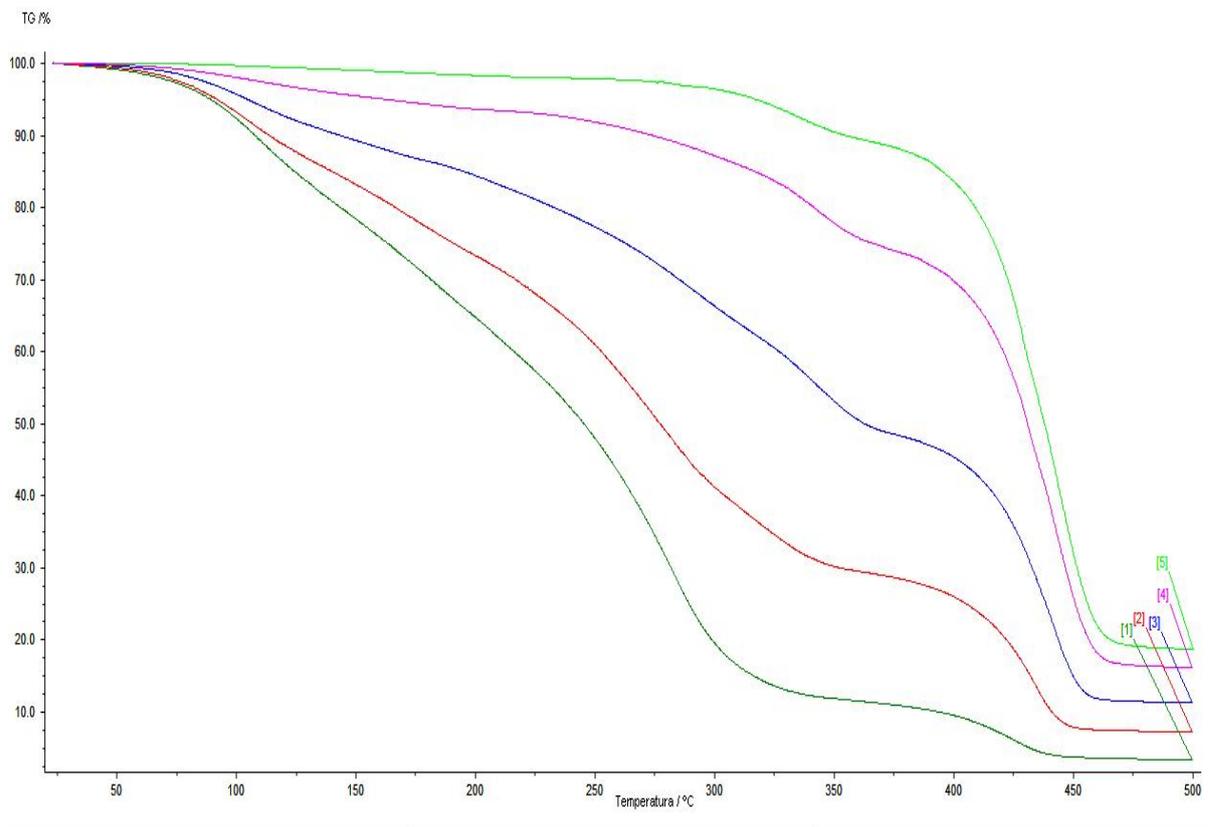


Figura 5.9: Curvas de TG dos copolímeros de PET-co-PLLA sem degradação: [1] 10-90; [2] 30-70; [3] 50-50; [4] 70-30; [5] 90-10.

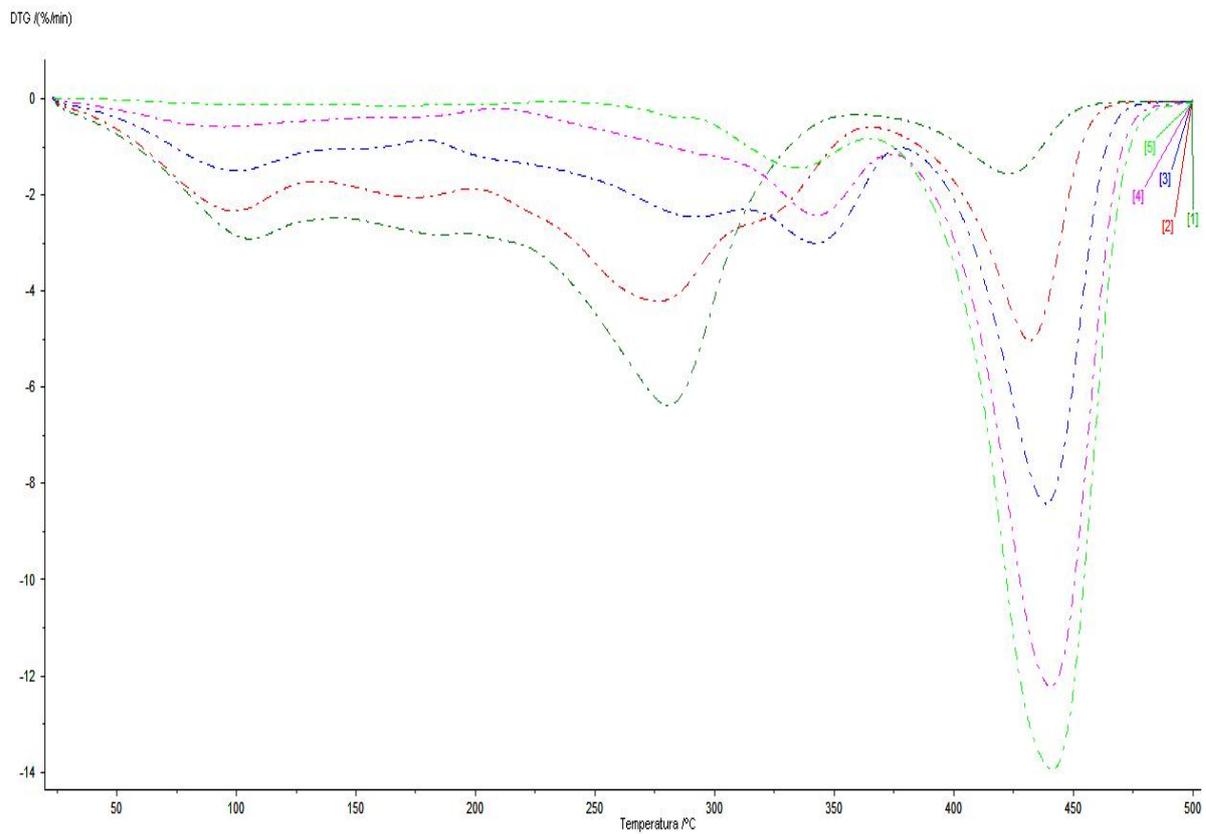


Figura 5.10: Curvas de DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA sem degradação: [1] 10-90; [2] 30-70; [3] 50-50; [4] 70-30; [5] 90-10.

Tabela 5.3: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros sem degradação.

copolímeros	T_{onset1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{onset3} (°C)	T_{peak1} (°C)	T_{peak2} (°C)	T_{peak3} (°C)
10-90	81	252	402	106	281	423
30-70	75	244	412	99	174, 277	432
50-50	76	330	418	100	342	439
70-30	---	306	418	---	343	441
90-10	---	310	415	---	335	442

A figura 5.11 representa o termograma do copolímero PET-co-PLLA 10/90

antes do processo de biodegradação e após 45 dias do processo de biodegradação no solo. Pode-se analisar que após o processo de biodegradação houve uma diminuição na temperatura de início de degradação (T_{onset}) e na temperatura onde a degradação é máxima (T_{peak}), conforme mostrado na tabela 5.4. Estes resultados estão de acordo quando comparados aos copolímeros PET-co-PEA e com filmes de blenda de P(3HB) e PCL quando biodegradados no solo preparado (VOGELSAGER *et al*, 2004; BALDISSERA *et al*, 2005).

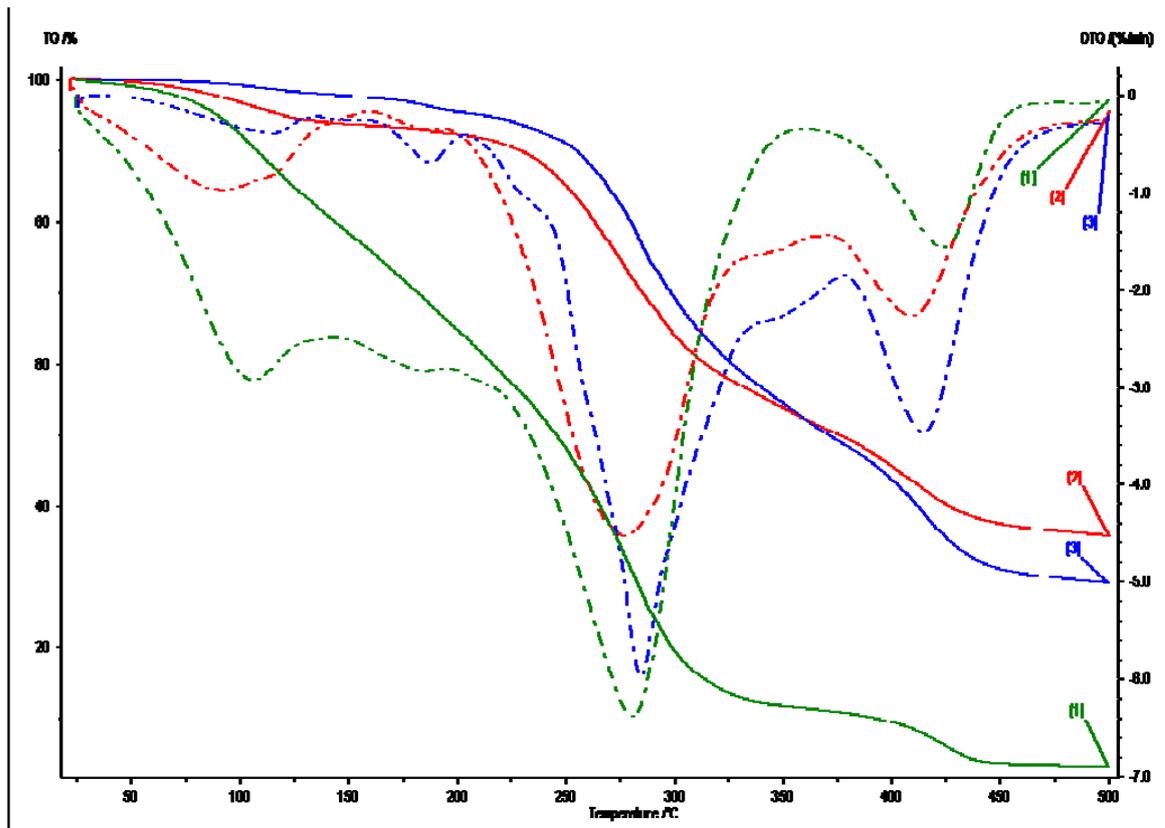


Figura 5.11: Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 10-90: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação no solo; [3] após 90 dias de biodegradação em solo.

Tabela 5.4: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 10-90 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação em solo.

copolímeros	T_{onset1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{onset3} (°C)	T_{peak1} (°C)	T_{peak2} (°C)	T_{peak3} (°C)
10-90 0 dias	81	252	402	106	281	423
10-90 45 dias	68	239	391	93	278	409
10-90 90 dias	86	259	398	112	286	414

Nos termogramas mostrados (figura 5.12) e na tabela 5.5 observa-se que houve uma diminuição na temperatura do terceiro estágio de degradação após 90 dias de biodegradação no solo do copolímero PET-co-PLLA 30/70. Após 45 dias de biodegradação no solo pode-se dizer que houve a biodegradação da parte alifática (PLLA) do copolímero devido ao aumento da temperatura no primeiro e no segundo estágio de degradação. Como a parte alifática foi degradada o material adquire maior estabilidade térmica. A literatura mostra que para filmes de P(3HB)/PCL (20/80) há uma diminuição de P(3HB) contido na blenda na biodegradação de 14 e 21 dias no solo. Com isso, pode-se dizer que ocorre uma semelhança no comportamento do PET-co-PLLA conforme citado anteriormente (VOGELSAGER *et al*, 2004).

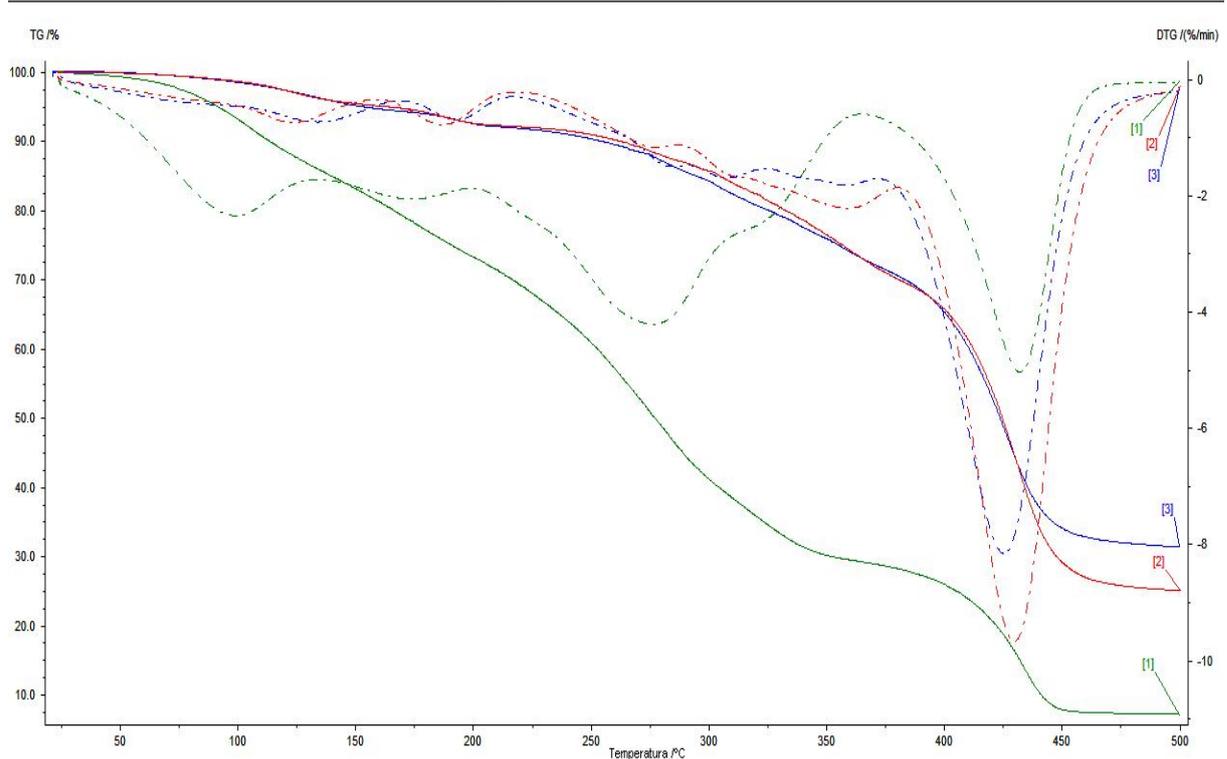


Figura 5.12: Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 30-70: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação no solo.

Tabela 5.5: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 30-70 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação no solo.

copolímeros	T_{onset1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{onset3} (°C)	T_{peak1} (°C)	T_{peak2} (°C)	T_{peak3} (°C)
30-70 0 dias	75	244	412	99	174, 277	432
30-70 45 dias	110	176, 337	412	123	187, 359	430
30-70 90 dias	115	184	405	134	193	432

O copolímero PET-co-PLLA 50/50 apresentou a ausência do primeiro e do segundo estágio de degradação após 45 e 90 dias de biodegradação no solo.

Permaneceu apenas o terceiro estágio que está relacionado à parte aromática do copolímero, conforme mostrado nos termogramas (figura 5.13) e na tabela 5.6. Estas atribuições são semelhantes às discutidas na literatura para o PET-co-PEA (BALDISSERA *et al*, 2005).

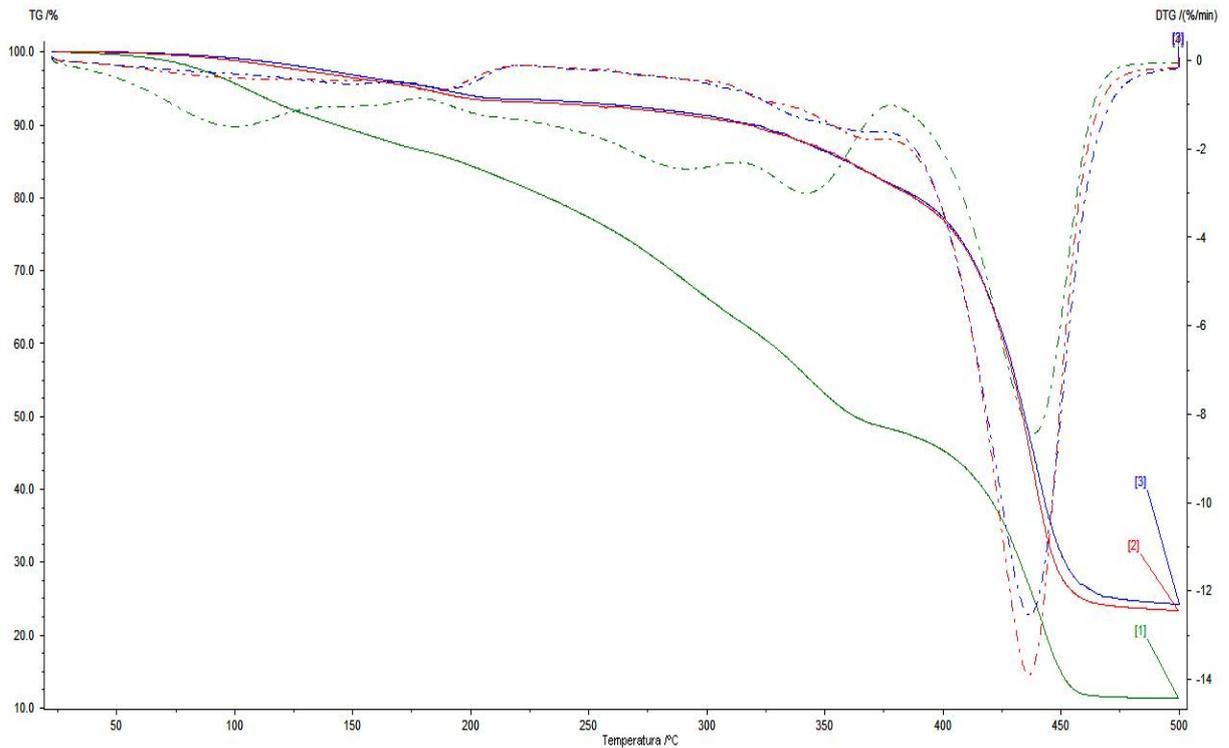


Figura 5.13: Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 50-50: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação no solo.

Tabela 5.6: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 50-50 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação em solo.

copolímeros	T_{onset1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{onset3} (°C)	T_{peak1} (°C)	T_{peak2} (°C)	T_{peak3} (°C)
50-50 0 dias	76	330	418	100	342	439
50-50 45 dias	--	--	419	--	--	437
50-50 90 dias	--	--	417	--	--	437

Os termogramas dos copolímeros com maior proporção de PET apresentaram um comportamento diferenciado em relação aos termogramas dos copolímeros que tinham menor proporção de PET, apresentados nas figuras 5.14 e 5.15. Isso se deve a provável degradação completa da parte alifática do mesmo com o aumento do tempo de ensaio de biodegradação, provocando uma pequena modificação na temperatura do segundo e terceiro estágios de degradação (tabela 5.7 e 5.8). A literatura confirma a hipótese de que para os copolímeros com maior porcentagem de PET (70 a 90%) não ocorre o primeiro estágio de degradação referente à parte alifática do copolímero PET-co-PEA (BALDISSERA *et al*, 2005).

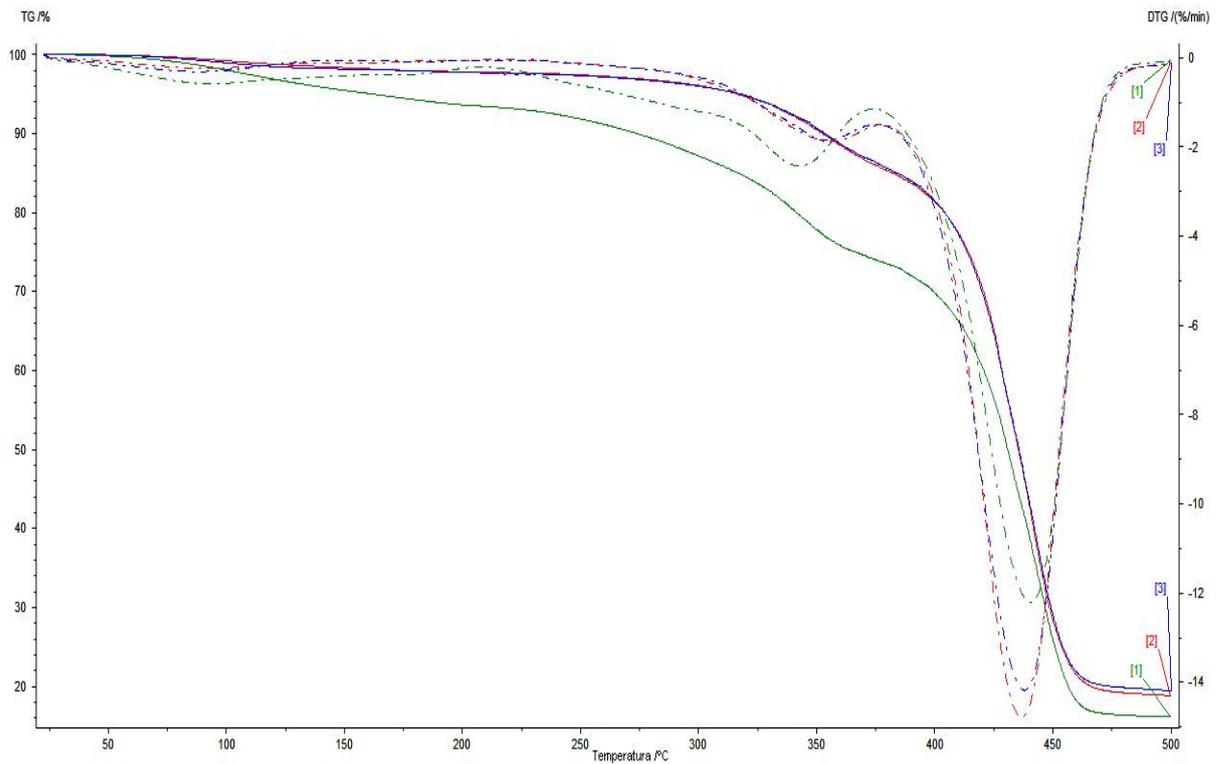


Figura 5.14: Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 70-30: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação em solo.

Tabela 5.7: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 70-30 sem biodegradação e após 45 e 90 dias de biodegradação em solo.

copolímeros	T_{onset1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{onset3} (°C)	T_{peak1} (°C)	T_{peak2} (°C)	T_{peak3} (°C)
70-30 0 dias	---	306	418	---	343	441
70-30 45 dias	---	322	417	---	356	437
70-30 90 dias	---	323	417	---	355	438

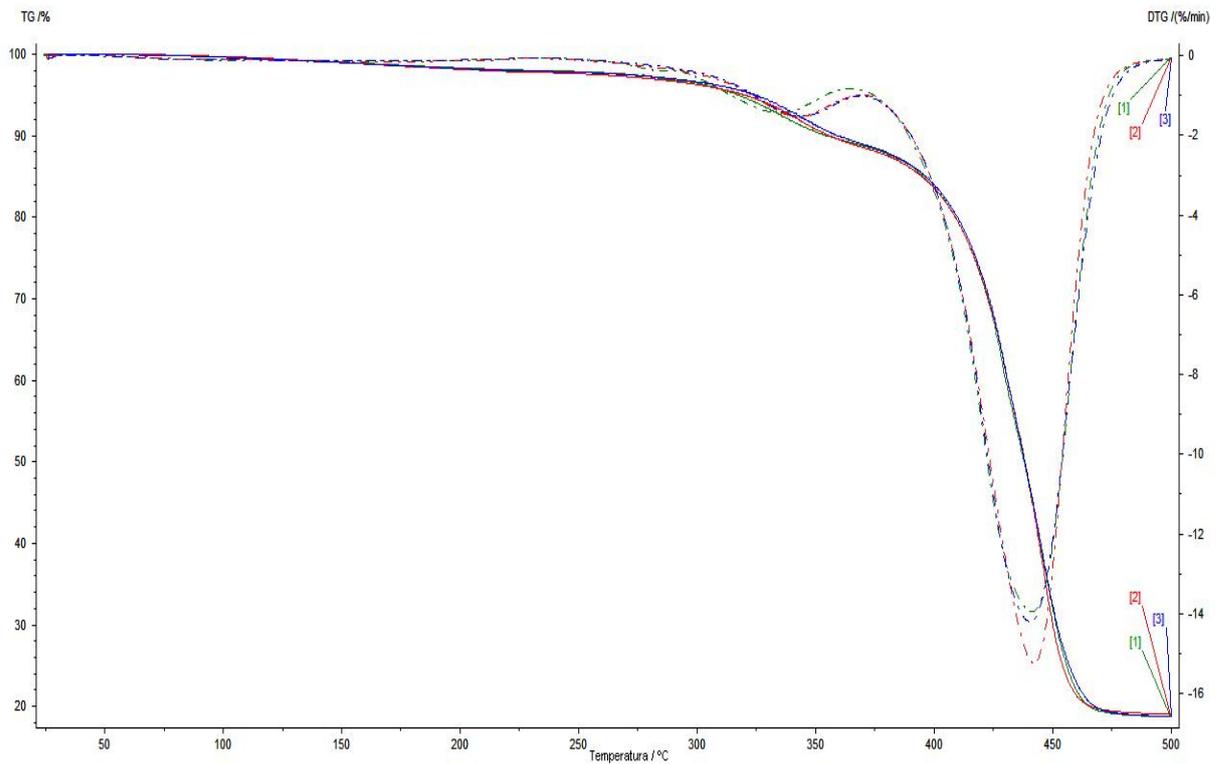


Figura 5.15: Curvas de TG (–) e DTG (–) dos copolímeros de PET-co-PLLA 90-10: [1] sem degradação; [2] após 45 dias de biodegradação em solo; [3] após 90 dias de biodegradação no solo.

Tabela 5.8: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-co-PLLA 90-10 sem degradação e após 45 e 90 dias de biodegradação no solo.

copolímeros	T_{onset1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{onset3} (°C)	T_{peak1} (°C)	T_{peak2} (°C)	T_{peak3} (°C)
90-10 0 dias	---	310	415	---	335	442
90-10 45 dias	---	317	418	---	343	443
90-10 90 dias	---	319	416	---	344	441

5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial

A tabela 5.9 mostra os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), os valores de entalpia de fusão (ΔH_m) para os copolímeros, determinados a partir das curvas DSC e o grau de cristalinidade (X_c) dos copolímeros em função do teor de PET. De acordo com a literatura, a entalpia de fusão para o PET 100 % cristalino (ΔH_m^0) é de 140 J/g e, com isso, o grau de cristalinidade do PET puro (X_c) obtido a partir da equação 1 é de 30,55 % (KONG *et al*, 2002).

Tabela 5.9: Dados de DSC para os copolímeros de PET-co-PLLA. Valores de T_g , T_m , ΔH_m e X_c .

PET-co-PLLA	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c
0/100	-31	--	--	--
10/90	2	130	78,78	9,28
50/50	41	185	30,98	11,05
90/10	54	218	43,22	30,23
100/0	81	247	42,77	30,55

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

Através destes dados observa-se um aumento nos valores de T_g e T_m com o aumento do teor de PET, indicando que aumenta a cristalinidade dos copolímeros de acordo com a quantidade do mesmo homopolímero (PET) devido à provável organização dos seus cristalitos. Os valores de T_g obtidos são intermediários aos do PLLA (-31°C) e do PET (81°C). O mesmo comportamento foi encontrado para os copolímeros PET-co-PEA e PET-co-PES em que os valores da T_g e T_m aumentaram

gradativamente com o teor de PET. Nestes estudos desenvolvidos, os valores de T_g também foram intermediários aos homopolímeros utilizados na síntese dos copolímeros. Cada copolímero apresentou apenas uma temperatura de transição vítrea (PIRES, 2004; BALDISSERA *et al*, 2005).

Na tabela 5.10 são apresentados os dados obtidos através do DSC para os copolímeros degradados em solo, tais como, a T_g e a T_m relacionada ao teor de PET da amostra.

No copolímero PET-co-PLLA 10/90 observamos que houve um aumento na T_g de 2 °C para 49 °C com o aumento do tempo de degradação em solo. A T_m para esse mesmo copolímero diminuiu com o aumento do tempo de degradação no solo, indicando a provável degradação do mesmo, conforme discutido anteriormente nas análises de TG. O mesmo comportamento em relação à T_m observou-se no copolímero PET-co-PLLA 50/50 cuja T_g que era de 185 °C antes da degradação no solo e 89 °C após 90 dias de exposição no solo. A diminuição da ΔH_m com o aumento do teor de PLLA indica que os copolímeros com maior teor deste homopolímero possuem grau de cristalinidade menor. Isso pode ser comparado ao PET-co-PTS que apresentou um comportamento semelhante nos estudos realizados (SILVA, 2006).

O copolímero PET-co-PLLA 90/10 apresentou uma diminuição na T_g conforme o aumento do tempo de degradação em solo, de 54 °C antes do processo de degradação para 31 °C após 90 dias. Já na temperatura de fusão houve um comportamento inverso, aumentando a temperatura com o tempo de degradação. Isso se deve a provável degradação completa da parte alifática do copolímero corroborados com os comportamentos encontrados na análise de TG para o PET-co-PLLA 90/10.

Tabela 5.10: Dados de DSC para os copolímeros de PET-co-PLLA. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m).

PET-co-PLLA	$t_{\text{degradação no solo}}$	T_g (°C)	T_m (°C)
10/90	0 dias	2	130
10/90	45 dias	37	118
10/90	90 dias	49	113
50/50	0 dias	41	185
50/50	45 dias	-1,4	91
50/50	90 dias	-3	89
90/10	0 dias	54	218
90/10	45 dias	33	218
90/10	90 dias	31	221

A relação entre a T_g e o teor de PET é mostrada na figura 5.16 indicando que os valores da temperatura de transição vítrea aumentam com o teor de PET e que apresentam o mesmo comportamento dos valores obtidos teoricamente utilizando a equação de FOX (equação 2). Os valores de T_g obtidos pela equação de FOX são inferiores aos valores experimentais. Os copolímeros PET-co-PES e PET-co-PEA observa-se a mesma tendência, ou seja, o aumento do valor da T_g com o teor de PET, porém os valores obtidos foram superiores aos experimentais (PIRES, 2004; BALDISSERA *et al*, 2005).

A presença de somente uma T_g indica que os copolímeros não são em bloco. Este comportamento é o mesmo observado para os copolímeros PET-co-PES, PET-co-PEA e PET-co-PCL (PIRES, 2004; BALDISSERA *et al*, 2005; MA *et al*, 1998).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2)$$

onde w_1 é o conteúdo do segmento do PET no copolímero, w_2 é o conteúdo do segmento do PLLA no copolímero, $T_{g1} = T_{gPET} = 81^\circ\text{C}$, $T_{g2} = T_{gPLLA} = -31^\circ\text{C}$ (BALDISSERA *et al*, 2005).

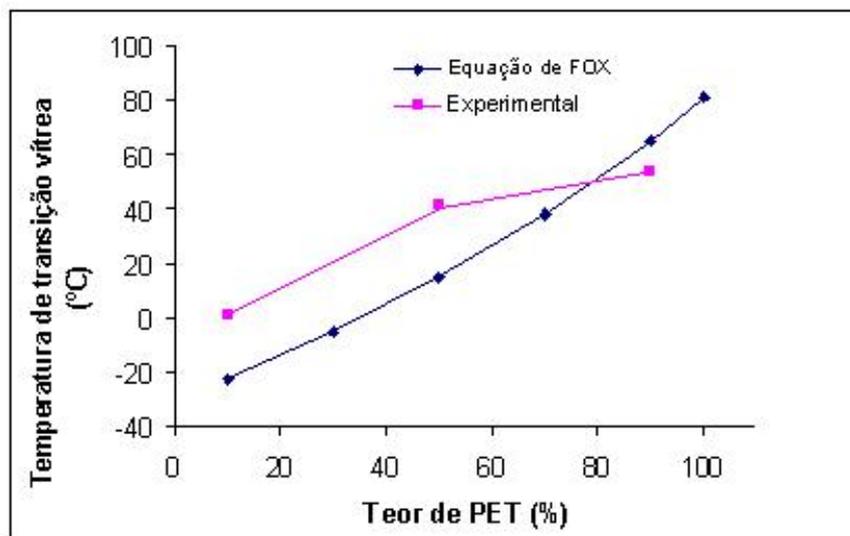


Figura 5.16: Representação gráfica da variação de transição vítrea dos copolímeros PET-co-PLLA em função do teor de PET.

5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias do PET-co-PLLA mostradas na figura 5.17 apresentam a morfologia da superfície dos copolímeros sem o processo de biodegradação no solo.

Pode-se observar que as micrografias dos copolímeros PET-co-PLLA nas proporções 30/70 (a) e 50/50 (b) estes apresentam uma superfície parcialmente lisa com algumas imperfeições na superfície. Já na micrografia do copolímero 70/30 (c) observa-se uma superfície rugosa em toda a extensão da amostra. O copolímero 90/10 (d) (figura 5.17) apresenta uma aparência completamente lisa e homogênea. Para o copolímero PLLA-co-PGA (80/20) observa-se um aspecto semelhante na superfície das amostras antes de realizar o processo de degradação em solução tampão (MOTTA *et al*, 2006).

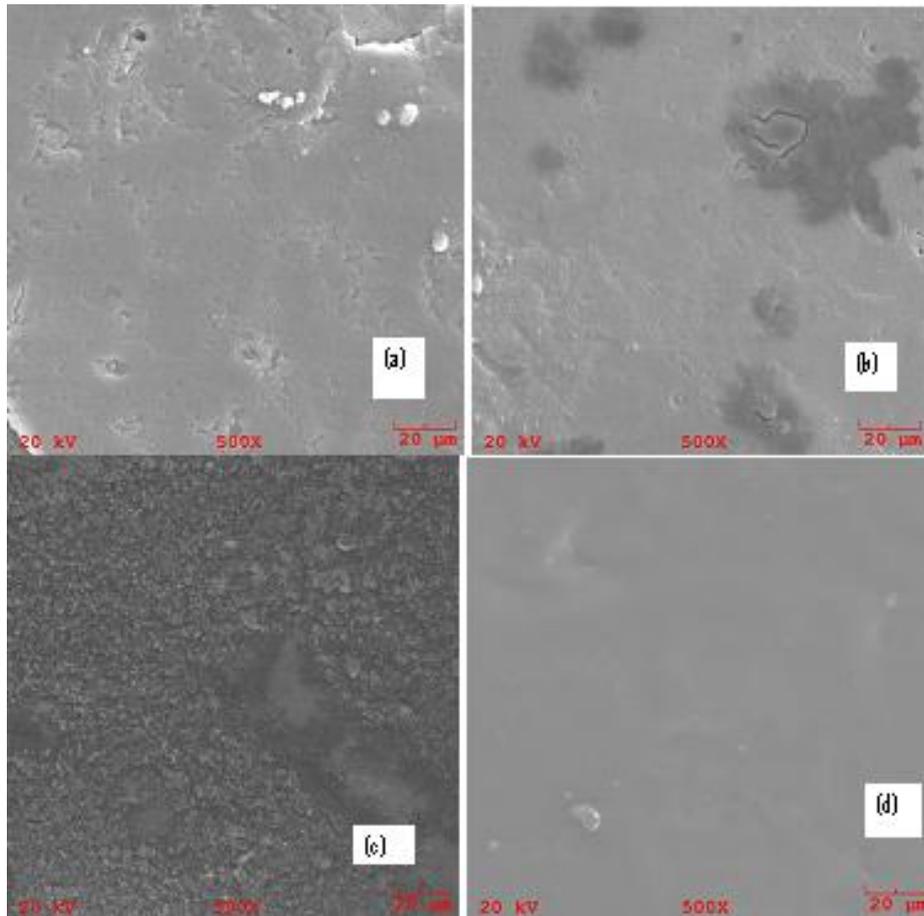


Figura 5.17: MEV dos copolímeros PET-co-PLLA sem biodegradação no solo: (a) 30/70 (500x); (b) 50/50 (500x); (c) 70/30 (500x); (d) 90/10 (500x).

As micrografias mostradas na figura 5.18 apresenta a superfície dos copolímeros após 90 dias de biodegradação no solo.

Observa-se que nas micrografias dos copolímeros PET-co-PLLA nas proporções 30/70 (a) e 50/50 (b) apresentam uma superfície com aparência totalmente fragmentada, indicando assim o avanço no grau de degradação. Nos copolímeros 70/30 (c) e 90/10 (d) se observam uma superfície lisa, porém 70/30 apresentou algumas rachaduras na superfície. Nesses copolímeros cuja proporção de PET é superior (70/30 e 90/10), pode-se concluir através das micrografias que houve um pequeno grau de degradação, confirmando a hipótese de que estes copolímeros possuem uma maior dificuldade de degradação conforme observado e citado anteriormente nas análises Termogravimétricas.

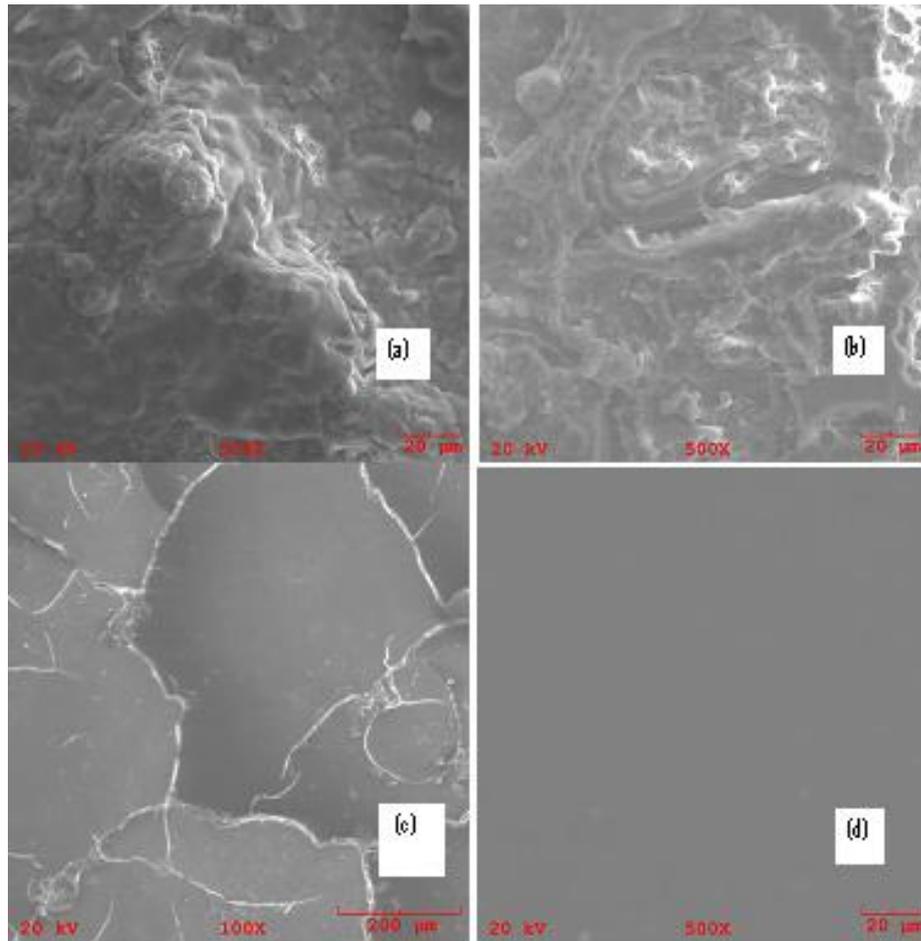


Figura 5.18: MEV dos copolímeros PET-co-PLLA com 90 dias de biodegradação no solo: (a) 30/70 (100x); (b) 50/50 (500x); (c) 70/30 (100x); (d) 90/10 (500x).

6. CONCLUSÕES

Através do desenvolvimento deste trabalho de dissertação conseguimos chegar às seguintes conclusões:

A reação em massa do PET pós-consumo proveniente de embalagens de refrigerante com o PLLA proveniente da fermentação do milho, uma fonte renovável, mostrou-se adequada para o desenvolvimento de um copolímero PET-co-PLLA.

A síntese do copolímero PET-co-PLLA foi confirmada através da análise de ^1H RMN. Ao mesmo tempo pode-se confirmar por esta mesma técnica que houve a degradação da parte alifática do copolímero após ser submetido ao processo de degradação em solo. A degradação também pode ser confirmada pelas análises de Infravermelho.

Os copoliésteres obtidos apresentaram uma diminuição na massa molar com o aumento do tempo de degradação em solo indicando a quebra das cadeias durante o processo.

Na análise visual foi possível observar que as amostras dos copolímeros que possuíam menor quantidade de PET degradavam com facilidade quando em contato com o solo.

As análises de TGA indicaram que a estabilidade térmica dos copolímeros aumenta conforme aumenta o teor de PET. Nos termogramas dos copolímeros em que a porcentagem de PLLA é igual ou maior que o PET, observou-se que a degradação ocorre em três estágios, onde o primeiro estágio está relacionado à parte alifática (PLLA) do copolímero e o segundo e terceiro estágios estão relacionados a parte aromática (PET) do mesmo. Por outro lado, nos termogramas dos copolímeros com maior teor de PET há um comportamento diferenciado, pois o estágios ocorre em dois processos de degradação atribuídos à parte aromática do copolímero.

Os copoliésteres que possuíam menor teor de PET apresentaram uma diminuição na temperatura de início de degradação (T_{onset}) e na temperatura onde a degradação é máxima (T_{peak}) após serem submetidos ao processo de degradação em solo em apenas 45 dias.

Já os termogramas dos copoliésteres com maior teor de PET indicam a provável degradação completa da parte alifática do mesmo com o aumento do tempo de ensaio de biodegradação, provocando uma pequena modificação na temperatura do segundo e terceiro estágios de degradação.

As curvas de DSC mostram que todos os copolímeros PET-co-PLLA, com diferentes razões de PET/PLLA, possuíam apenas uma T_g e que aumentavam em função do teor de PET na amostra. A T_m diminuiu nos copolímeros PET-co-PLLA 10/90 e 50/50 gradativamente com o processo de degradação em solo. O PET-co-PLLA 90/10 apresentou um aumento na T_m quando relacionada com o tempo do ensaio de biodegradação devido à provável degradação completa da parte alifática do copolímero.

As micrografias do PET-co-PLLA confirmaram a biodegradabilidade do copolímero e que o aumento da quantidade de PET nas amostras reduz a biodegradabilidade dos mesmos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na continuidade deste trabalho sugere-se estudar parâmetros, não enfatizados nesta dissertação, tais como:

- Realizar a síntese do PET-co-PLLA utilizando outro catalisador para comparar o comportamento deste nos ensaios de biodegradação em solo;
- Realizar um estudo relacionado à degradação da parte aromática do copolímero com fungos nos que possuem maior teor de PET;
- Avaliar a possibilidade e viabilidade de desenvolver o PET-co-PLLA em escala industrial;

8. REFERÊNCIAS

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. **Reciclagem de Embalagens PET**. Disponível em: <<http://www.abepet.com.br/oqepet.php>> Acesso em 2007.

AJIOKA, M.; ENOMOTO, K.; SUZUKI, K.; YAMAGUCHI, A. The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 3, nº 4, p. 225-234, 1995.

ALEKSANDROVIC, V.; POLET, D.; DJONLAGIC, J. Poly(ether-ester)s modified with different amounts of fumaric moieties. **Polymer**, v. 43, p. 3199-3208, 2002.

ASTM G160 International. **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial**, 1998.

BALDISSERA, A. F. Dissertação de Mestrado: Reciclagem química do PET: síntese de copolímeros alifático-aromáticos Poli(tereftalato de etileno)-co- Poli(Adipato de etileno) – PET-co-PEA. **Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PUCRS**, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

BALDISSERA, A. F.; PEZZIN, A. P. T.; DUEK, E. A. R.; FRADET, A. EINLOFT, S. Reciclagem química do PET Pós-Consumo: Síntese de copolímeros alifático-aromáticos (PET-co-PEA). **Revista Matéria**, v. 10, nº 4, p. 577-585, 2005.

BENDIX, D. Chemicals synthesis of polylactite and its copolymers for medical applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 129-135, 1998.

BERKLAND, C., KIM, K.K., PACK, D. Fabrication of PLG Microspheres with

Precisely Controlled and Monodisperse size Distributions. **Journal of Controlled Release**, v. 26, p. 2415-2422, 2005.

CAI, Q.; BEI, J.; LUO, A.; WANG, S. Biodegradation behaviour of Poly(lactide-co-glycolide) induced by microorganisms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p. 243-251, 2001.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª edição, 2002.

CFSAN - **Center for Food Safety & Applied Nutrition**. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-cg3b.html>. Acesso em 2008.

CHEN, C-C.; CHUEH, J-Y.; TSENG, H.; HUANG, H-H.; LEE, S-Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v. 24, p. 1167-1173, 2003.

CONN, R.E.; KOLSTAD, J.J.; BORZELLECA, J.F.; DIXLER, D.S.; FILER, L.J.J.; LADU, B.N.J.; PARIZA, M.W. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a foodcontact polymer. **Fd. Chem. Toxic**, v. 33, p.273, 1995.

COSTA, S. M. Hot Fill. **Plásticos em Revista**, v. 424, p. 31-33, dez/97-jan/98.

CZERWINSKI, W.; OLEWNIK, E.; NOWACZYK, J. Hydrolytic degradation of copolymers based on L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 24-31, 2007.

DRUMOND, W. S.; WANG, S. H. Síntese e caracterização do copolímero poli(ácido láctico-b-glicol etilênico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.1 4, n° 2, p. 74-79, 2004.

DULLIUS, J.; RUECKER, C., OLIVEIRA, V., LIGABUE, R., EINLOFT, S. Chemical recycling of post-consumer PET: Alkyd resins synthesis. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 123–127, 2006.

DUTTA, N.; KARAK, N.; DOLUI, S. K. Synthesis and characterization of polyester resins based on Nahar seed oil. **Prog Org Coat.** [S. l.]: v. 49, p. 146, 2004.

FEYNMAN, Richard P. **Instituto Inovação**: Da pedra lascada aos nanomateriais; junho de 2004.

FU, C.; LIU, Z. Syntheses of high molecular eight aliphatic polyesters in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. **Polymer**, v. 49, p. 461-466, 2008.

GALLET, G.; LEMPIAINEN, R.; KARLSSON, S. Characterisation by solid phase microextraction-gas Chromatography-mass spectrometry of matrix changes of poly(l-lactide) exposed to outdoor soil environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p.147-151, 2001.

GARIA, A. M., *et al.* Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). **Polymer**, v. 37, n. 3, p. 437-444, 1996.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymer and the Environmente**, v. 9, nº 2, 2001.

GONG, Q.; WANG, L.Q.; TU, K. In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization. **Carbohydrate Polymers**: v. 64, p. 501-509, 2006.

HEIDARY, S.; GORDON, B. Hydrolyzable poly(ethylene terephthalate). **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 2, nº1, p.19-26, 1994.

HENCH, L. L. The challenge of orthopedic materials. **Current Orthopedics**, n. 14, p. 5-15, 2000.

KINT, D.; MUÑOZ-GUERRA, S. A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate). **Polymer. Int.**, v. 48, p. 346-352, 1999.

KINT, D.P.R.; ILARDUYA, A. M.; GUERRA, S. M. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate) copolymers containing nitrated units. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 353-358, 2003.

KISHIMOTO, A; OKA, T.; YOSHIDA, K.; NAKANISHI, J. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 2861-2866, 2001.

KOLYBABA, M.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. **The society for engineering in agricultural, food, and biological systems**, v. 03-0007, p. 01-15, 2003.

KONG, Y.; HAY, J. N. The Measurements of the Crystallinity of Polymers by DSC. **Polymer**, v. 43, p. 3873-3878, 2002.

KULKARNI, R. K.; PANI, K. C.; NEWMAN, C.; LEONARD, F. Polylactic acid for surgical implants. **Arch. Surg.**, v. 93, p. 839-843, 1996.

KUMAR, N.; RAVIKUMAR, M.N.V.; DOMB, A.J. Biodegradable block copolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 23-44, 2001.

MA, D.; ZHANG, G.; HUANG, Z.; LUO, X. Synthesis and Chain Structure of Ethylene Terephthalate- ϵ -Caprolactone Copolyester. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, p. 2961-2969, 1998.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Rio de Janeiro: editora Edgard Blücher LTDA, 1991.

MOREIRA, J. *et al.* Determinação das constantes K e α da equação de Mark-Houwink de poli(p-acetóxiestireno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 2, p. 80-82, 2004.

MOTTA, A.C.; DUEK, E.A.R. Síntese, caracterização e degradação "in vitro" do poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico). **Revista Matéria**, v. 11, p. 340-350, 2006.

NATURPLAS – **Centro virtual de desenvolvimento de compósitos biodegradáveis**. Disponível em: <http://cvnaturplas.dnsalias.com/materiais-naturais/polimeros-biodegradaveis-de-origem-natural/principais-aplicacoes-de-polimeros-biodegradaveis/principais-aplicacoes-de-polimeros-biodegradaveis/polimeros-biodegradaveis-de-origem-natural-1/poliesteres>. Acesso em 2007.

OLEWNIK, E.; CZERWINSKI, W.; NOWACZYK, J.; SEPULCHRE, M.O.; TESSIER, M.; SALHI, S.; FRADET, A. Synthesis and structural study of copolymers of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). **European Polymer Journal**, v. 43, p.1009-1019, 2007.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1373-1381, 1997.

PEREIRA, R.C.C.; MACHADO, A.H.; SILVA, G.G. (Re) Conhecendo o PET. **Revista Química Nova na Escola. Química e Sociedade**. Ed. 15/maio, p. 3-5, 2002.

PEZZIN, A. P.T.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Estudo da degradação in vitro de blendas de poli(p-dioxanona)/poli(l-Ácido Láctico) (PPD/PLLA) preparadas por evaporação de solvente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, nº 4, p. 285-294, 2002.

PIRES, S. O. Dissertação de Mestrado: Reciclagem química do PET pós consumo: síntese de copolímeros alifático-aromáticos poli(tereftalato de etileno-co-poli(succinato de etileno) – PET-co-PES. **Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; Pós-graduação em Engenharia e tecnologia de materiais – PUCRS**, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

PIRES, S.; JAHNO, V. D.; PEZZIN, A. P.; FRADET, A.; EINLOFT, S. Síntese de Copoliésteres Biodegradáveis PET-co-PES obtidos a partir do PET Pós-consumo e caracterização por RMN e GPC. **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p. 222 – 230, 2005.

PIRES, A.S. A reciclagem de plástico e o meio ambiente. Estudos técnicos. **Plastivida – Insituto Sócio-Ambiental dos Plásticos**. São Paulo-SP, 2006.

QUEIROZ, D. P. Tese de Doutorado: Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila). **Universidade Estadual de Campinas; Instituto de Química – Unicamp**, São Paulo, Brasil, 2000.

RIMONDINI, L.; NICOLI-ALDINI, N.; FINI, M.; GUZZARDELLA, G.; TSCHON, M.; GIARDINO, R. In vivo experimental study on bone regeneration in critical bone defects using a injetable biodegradable PLA/PGA copolymer. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol. Endod**, v. 99, p. 148-154, 2005.

ROGERS, M. E; LONG, T. E. **Synthetic methods in step-growth polymers**. Wiley-interscience, cap. 2, p. 17-134, 2003.

SAMMARCO, C.; DELFINI, L. Mercado Brasileiro tem Potencial para Ampliar a Reciclagem de Plásticos. **Plástico Industrial**, v. 7, p. 106-119, 1999.

SHAIK, A.A.; RICHTER, M.; KRICHELDORF, H. R.; KRÜGER, R.P. New polymer syntheses. CIX. Biodegradable, alternating copolyesters of terephthalic acid, aliphatic dicarboxylic acids, and alkane diols. **Journal of Polymer Science**. v. 39, p. 3371-3382, 2001.

SILVA, D. C. Trabalho de Conclusão de Curso: Reciclagem química do PET: síntese de copolímeros alifáticos aromáticos poli(tereftalato de etileno)-co-poli(sebacato de trimetileno) – PET-co-PTS. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; Faculdade de Química, **Rio Grande do Sul, Brasil, 2006**.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 5º ed., 386 p., 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**.

São Paulo: Bookman, 5ª ed., 836 p., 2002.

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Collid & Polymer Science**, v. 27, p. 1123-1163, 2002.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, p. 65-72, 2005.

UFMG – **Universidade Federal de Minas Gerais**. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/polimeros.htm>. Acesso em 2007.

VALT, R. B. G. Dissertação de Mestrado: Análise do ciclo de vida de embalagens PET, de alumínio e de vidro para refrigerantes no Brasil variando a taxa de reciclagem dos materiais. **Universidade Federal do Paraná**; Programa de Pós-graduação em Engenharia, Paraná, Brasil, 2004.

VINAGRE, A. P.; ESPÓSITO, E. **Estudo da biodegradação de polímeros naturais**. Disponível em: <http://www.cori.rei.unicamp.br/IAU/completos/Estudo%20da%20Biodegradacao%20de%20Polimeros%20Naturais.doc>. Acesso em 2007.

VOGELSAGER JR, N.; FURLAN, S. A.; SCHNEIDER, A. L. S.; PIRES, A. T. N.; PEZZIN, S. H.; PEZZIN, A. P. T. Filmes de P(3HB) e PCL: acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 370 – 377, 2004.

WANG, D. H.; CHENG, S. Z. D.; HARRIS, F. W. Synthesis and characterization of aromatic polyesters containing multiple n-alkyl side chains. **Polymer**, v. 49, p. 3020–3028, 2008.

ZHENG, Y.; YANFUL, E. K.; BASSI, A. S. A Review of Plastic Waste Biodegradation. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, p. 243–250, 2005.

9. ANEXOS

ANEXO A – Espectros de RMN ¹H: (a) PET-co-PLLA 50/50 sem biodegradação, (b) PET-co-PLLA 50/50 após 15 dias de biodegradação, (c) PET-co-PLLA 50/50 após 45 dias de biodegradação e (d) PET-co-PLLA 50/50 após 90 dias de biodegradação.

(a) PET-co-PLLA 50/50 sem biodegradação

Std profile

File: 870208

Signal description: signal

Solvent: cdcl3

Temp: 22.2 C / 288.1 K

Operator: jayco

name: 870208 "Larvacidol, lig. effera, 87"

Radius: delay 1.000 sec

Phase: 48.2 degree

Acq. time: 2.000 sec

Scans: 4779.3 III

SI repetition

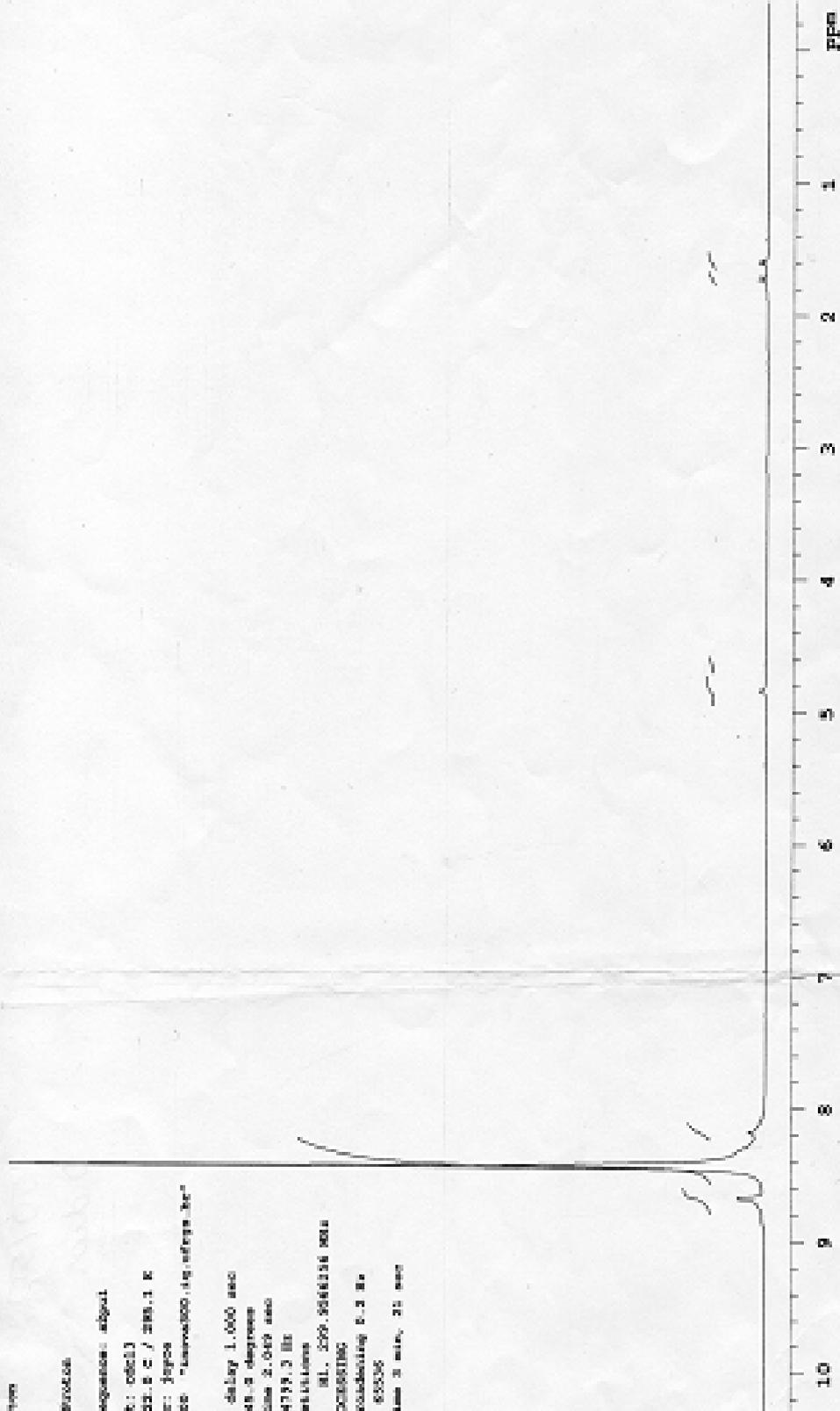
ORIGIN: SI, 500.000000 MHz

DATA PROCESSING

Line broadening 0.3 Hz

FT size 65536

Total time 3 min, 21 sec



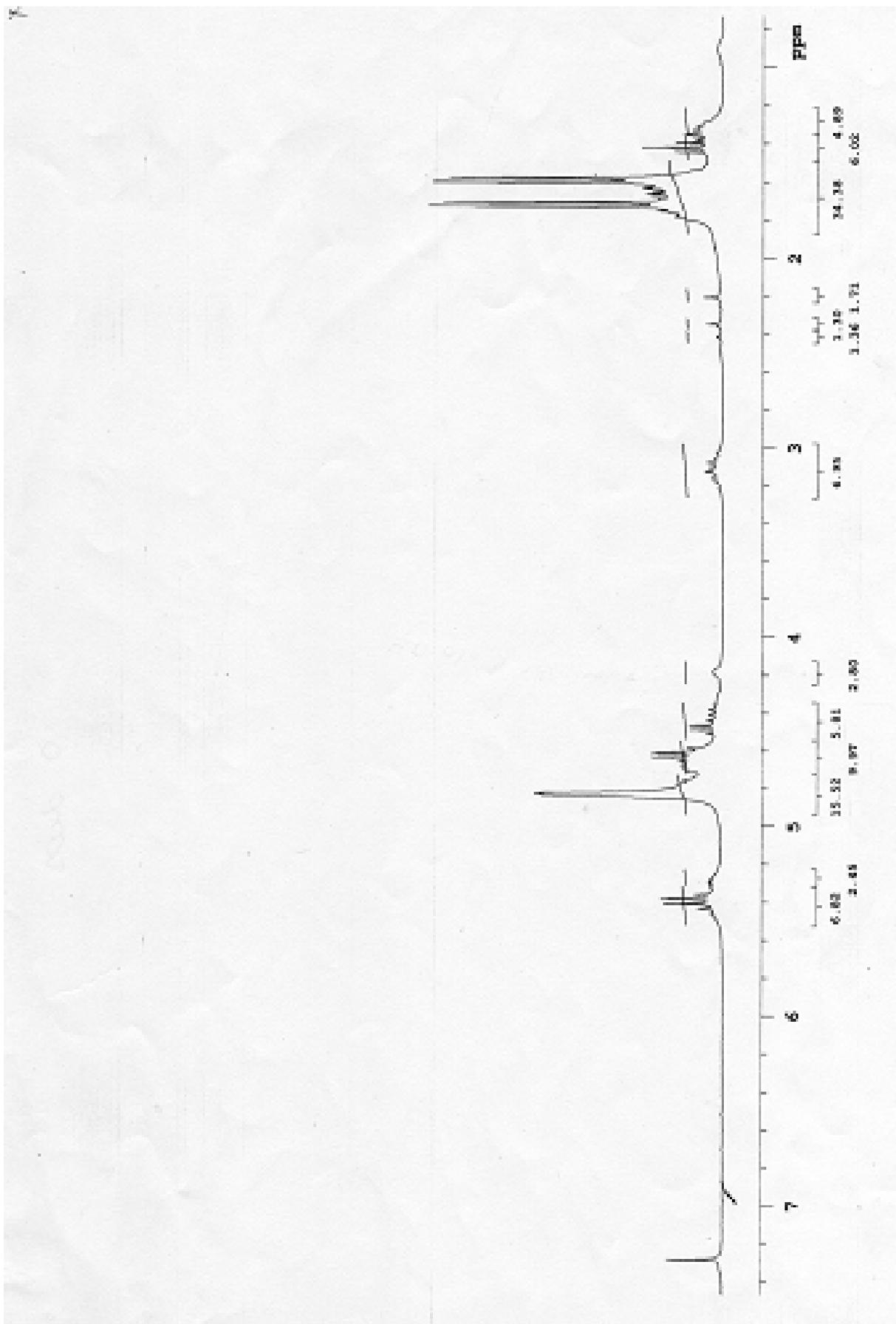
5.27 4.79
84.75

3.28
1.37

2.28
1.28

VANUSCA
87

COD, PVC-LIGABUG-VANUSCA-PCT-PLIA

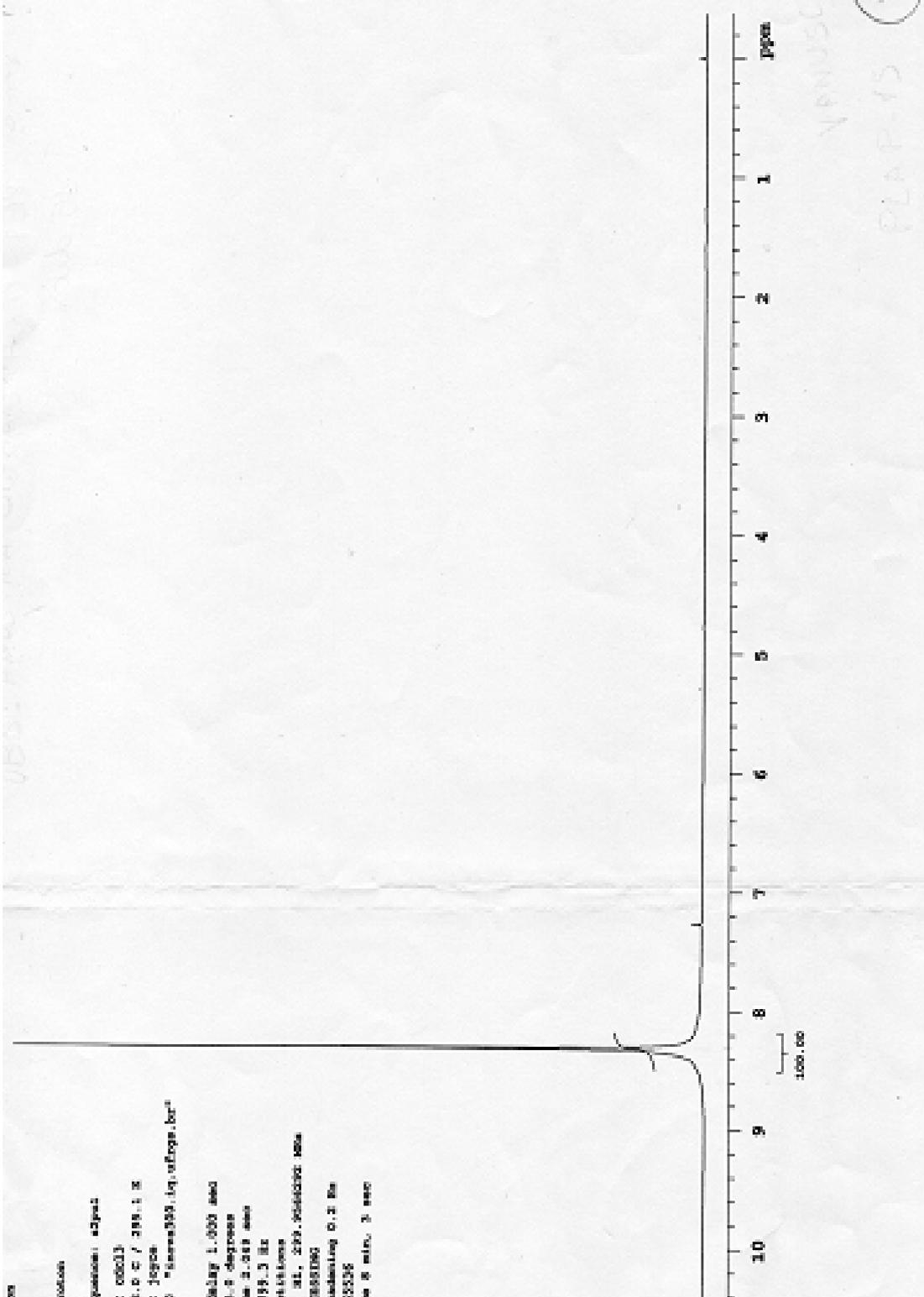


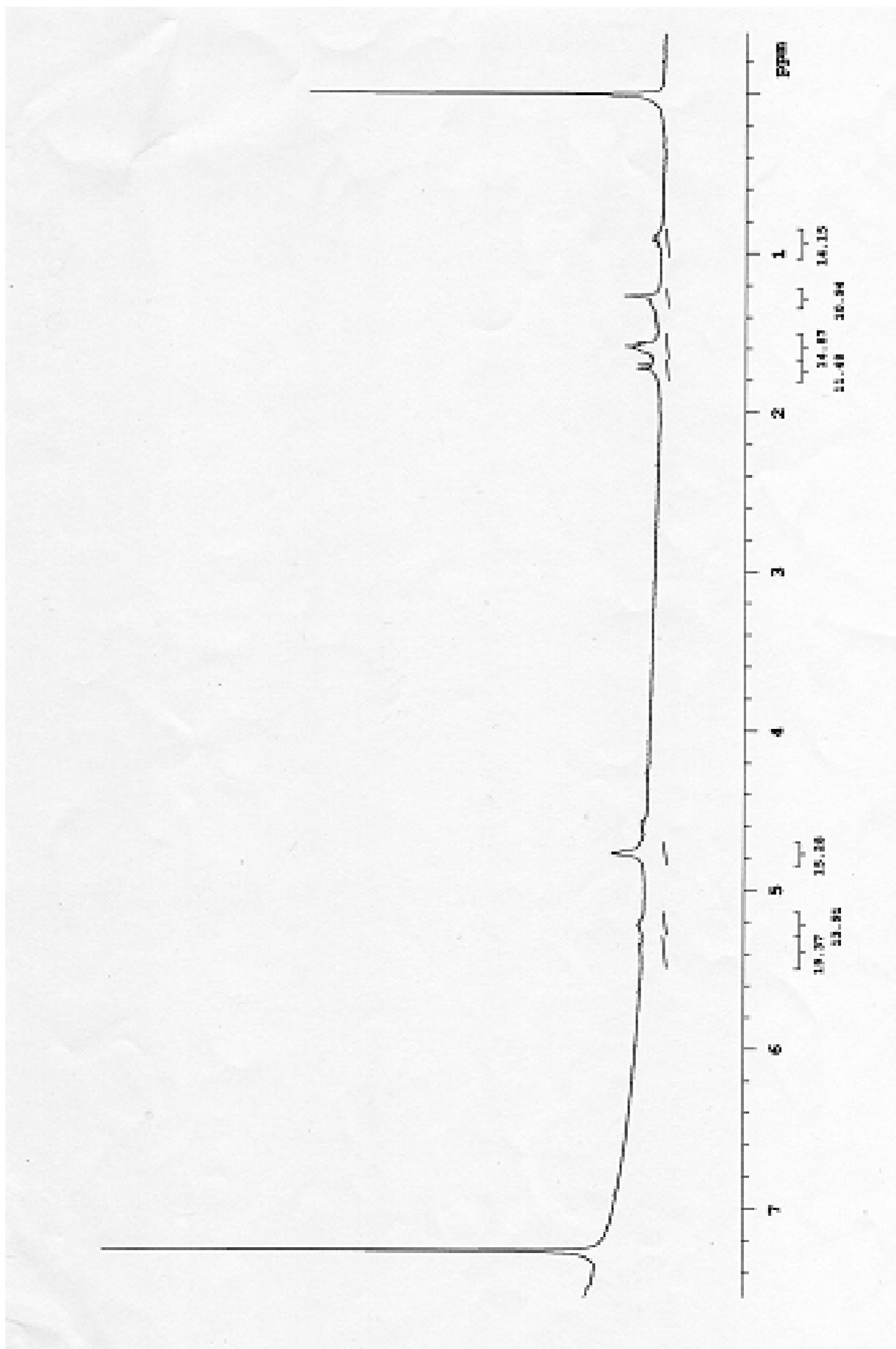
(b) PET-co-PLLA 50/50 após 15 dias de biodegradação

Red print

FILE: 170000
Pulse Sequence: e3p41
Solvent: cdcl3
Temp: 22.0 C / 300.1 K
Operator: jgpc
12000-300 "taram300.lq.vflogp.br"

Pulse: delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 2.283 sec
Fid ch 4199.3 Hz
284 repetitions
CODING: 31, 209, 351200, 354
DATA PROCESSING
Line broadening 0.2 Hz
FT 8100 55336
Total time 9 min, 3 sec





(c) PET-co-PLLA 50/50 após 45 dias de biodegradação

File: 00000

File: 00000

Full Scan Spectrum

Solvent: CH2Cl2

Temp: 32.0 C / 89.6 F

Operator: JEP

INSTR: 300 MHz/300.136 MHz

Pulse delay: 1.000 sec

Pulse: 48.0 degrees

Acq. time: 2.040 sec

Width: 4799.3 Hz

32K operations

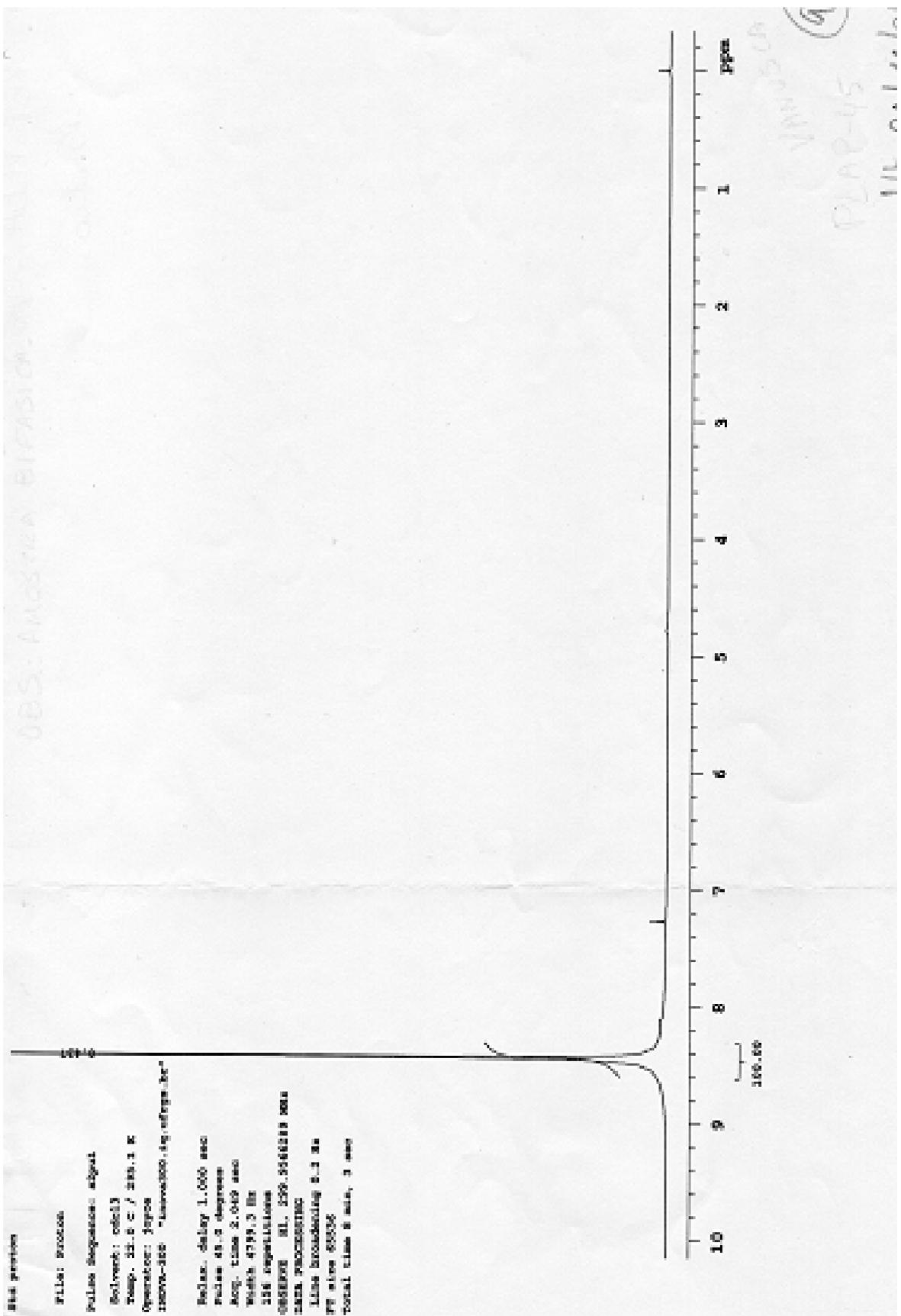
000000 01.000.000000 000

DATA PROCESSING

Line broadening: 0.3 Hz

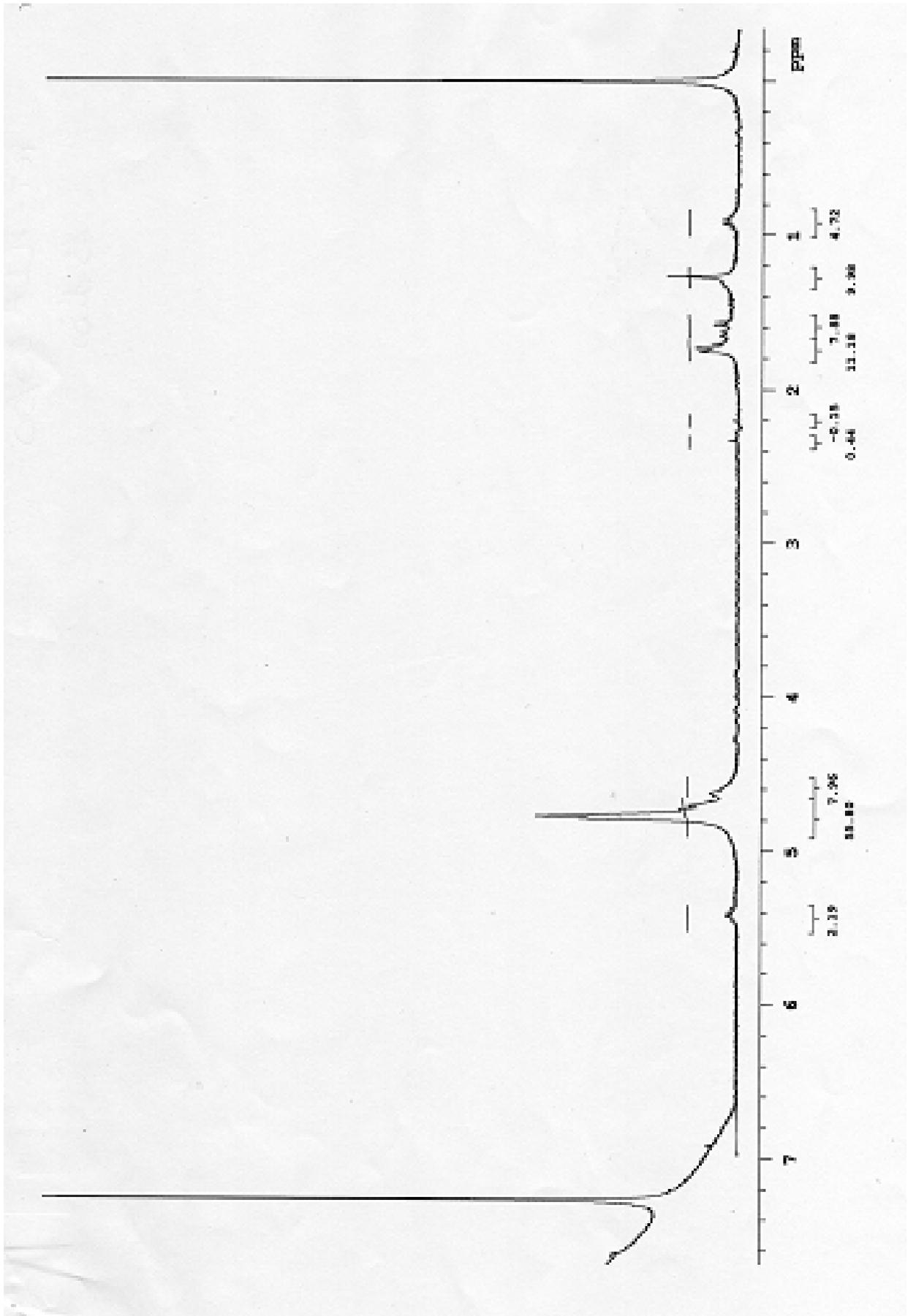
FT size: 65536

Total time: 8 min, 3 sec



085: ANALISA BIFASICA

VANUJICA
PLAP-45
11/01/2012



(d) PET-co-PLLA 50/50 após 90 dias de biodegradação

run process

File: F0101

Print Sequence: a0001

Address: 00010

Temp: 22.0 C / 205.1 F

Operator: Joyce

10000-300 *-10000300.dig.utrgpa.1

Run: delay 1.000 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 2.040 sec

Width 4700.3 Hz

156 repetitions

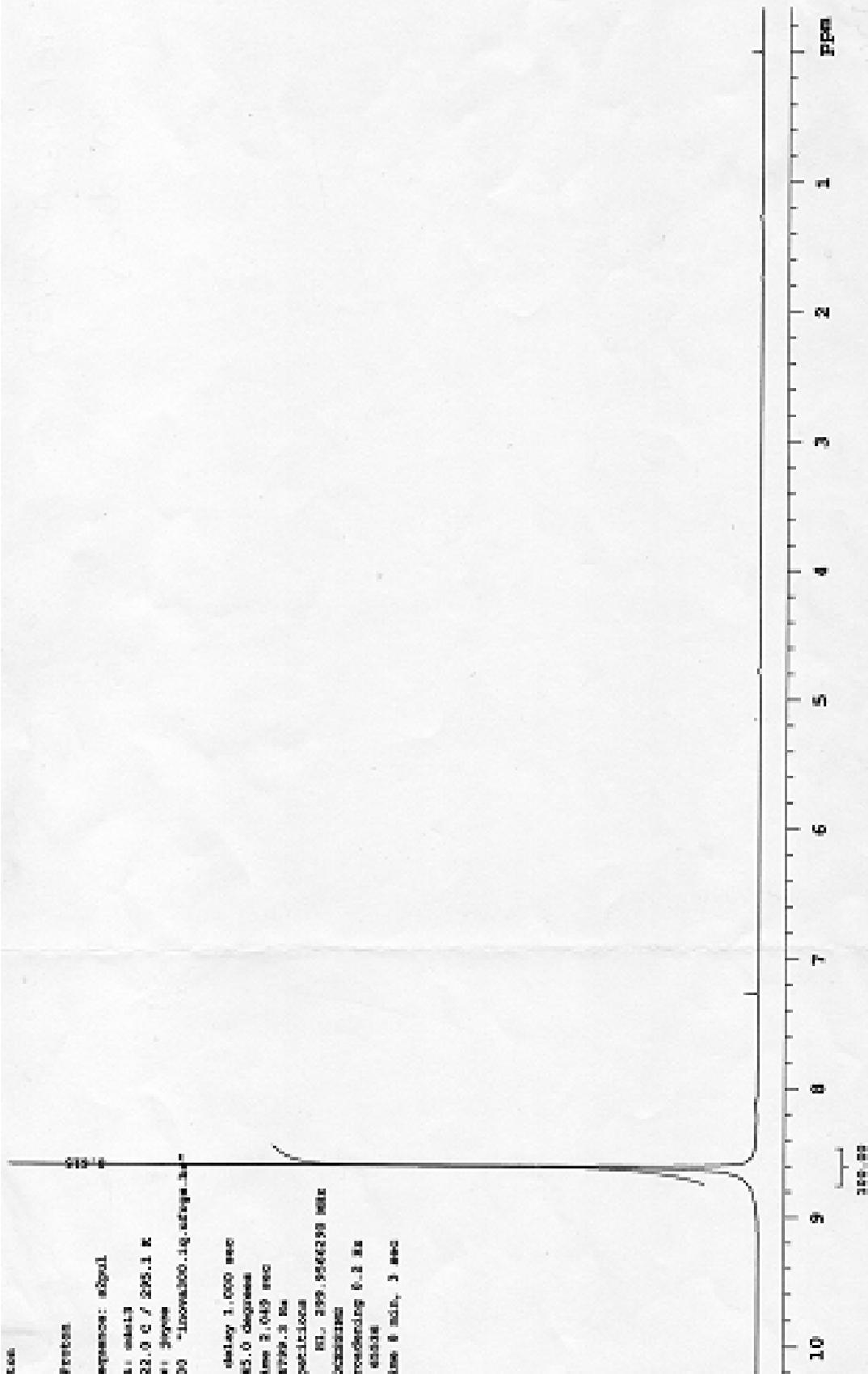
START: 01. 209.9546298 min

DATA PROCESSING

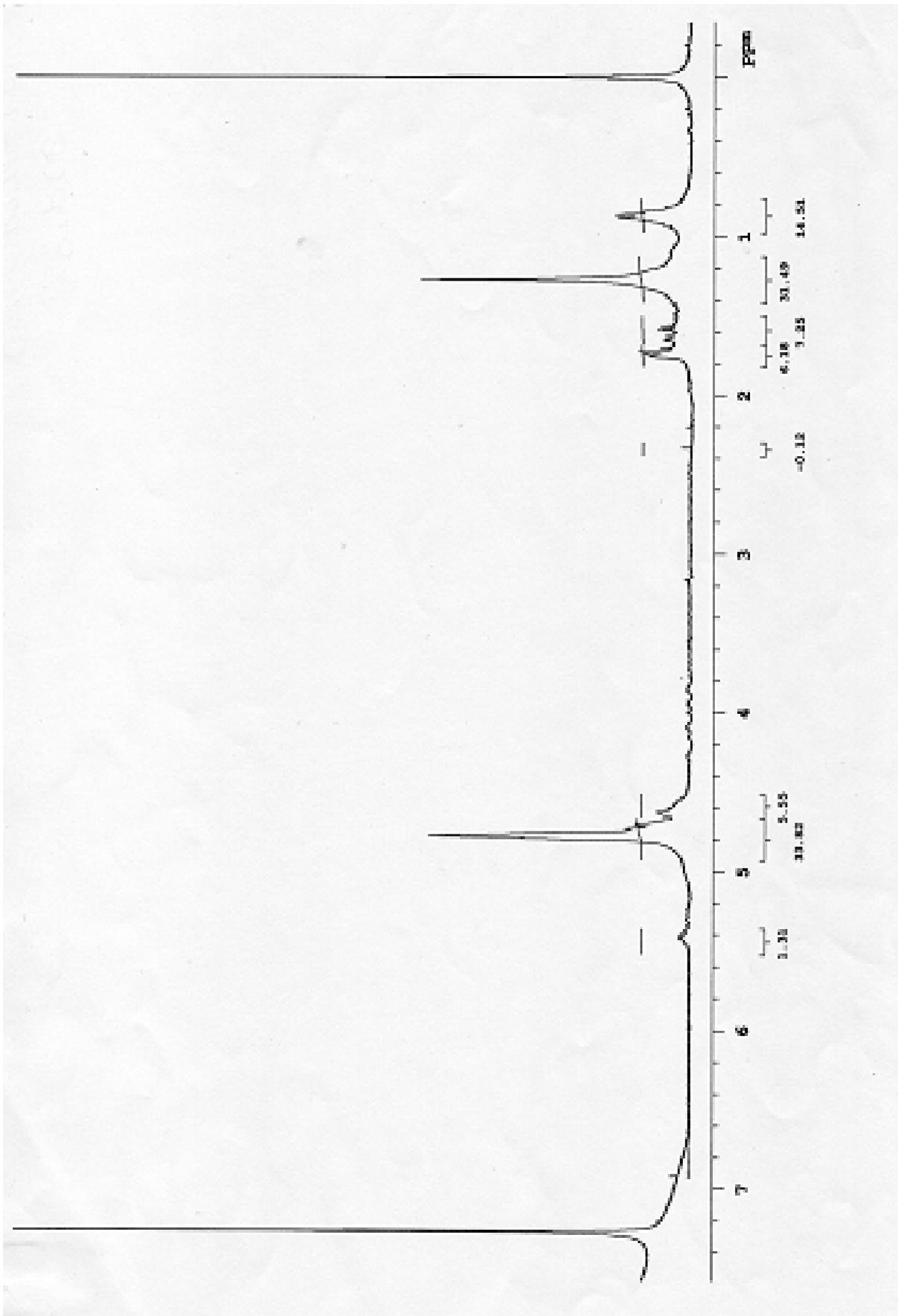
Line broadening 0.3 Hz

FT size 4096

Total time 8 min, 3 sec

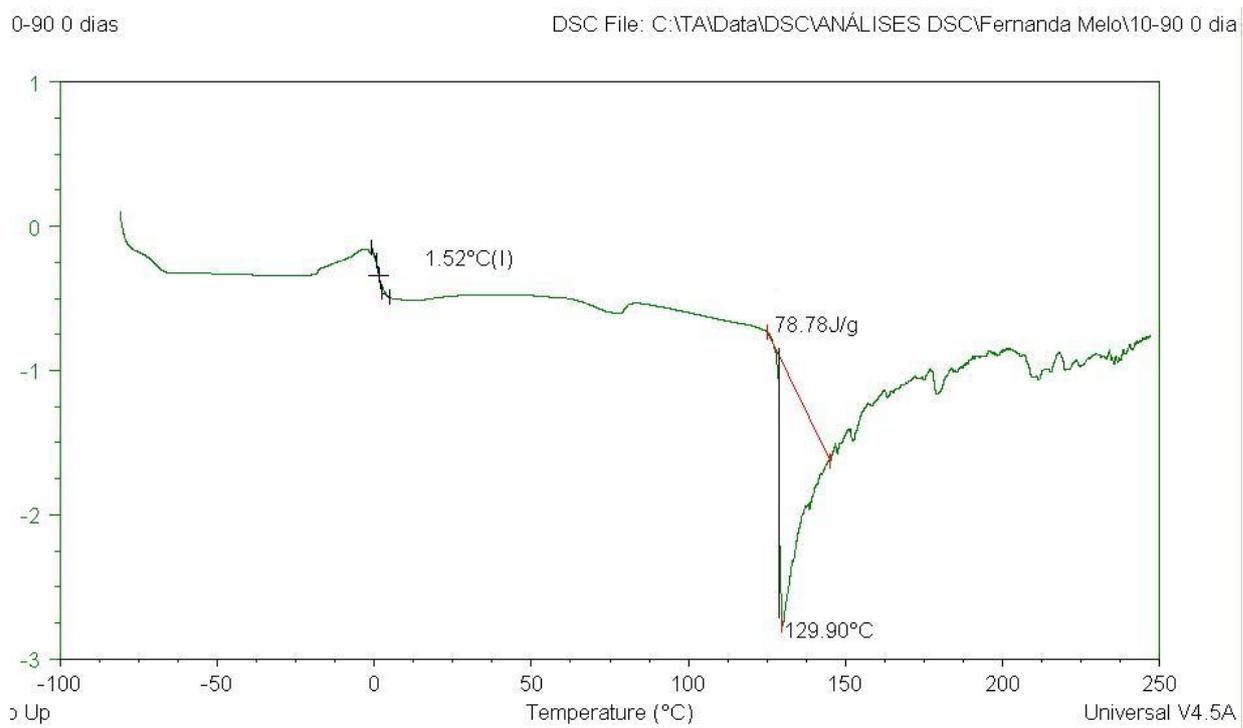


VANILLA
PLAF-90
91



ANEXO B – DSC: (a) PET-co-PLLA 10/90 sem biodegradação, (b) PET-co-PLLA 10/90 após 45 dias de biodegradação, (c) PET-co-PLLA 90/10 sem biodegradação e (d) PET-co-PLLA 90/10 após 45 dias de biodegradação.

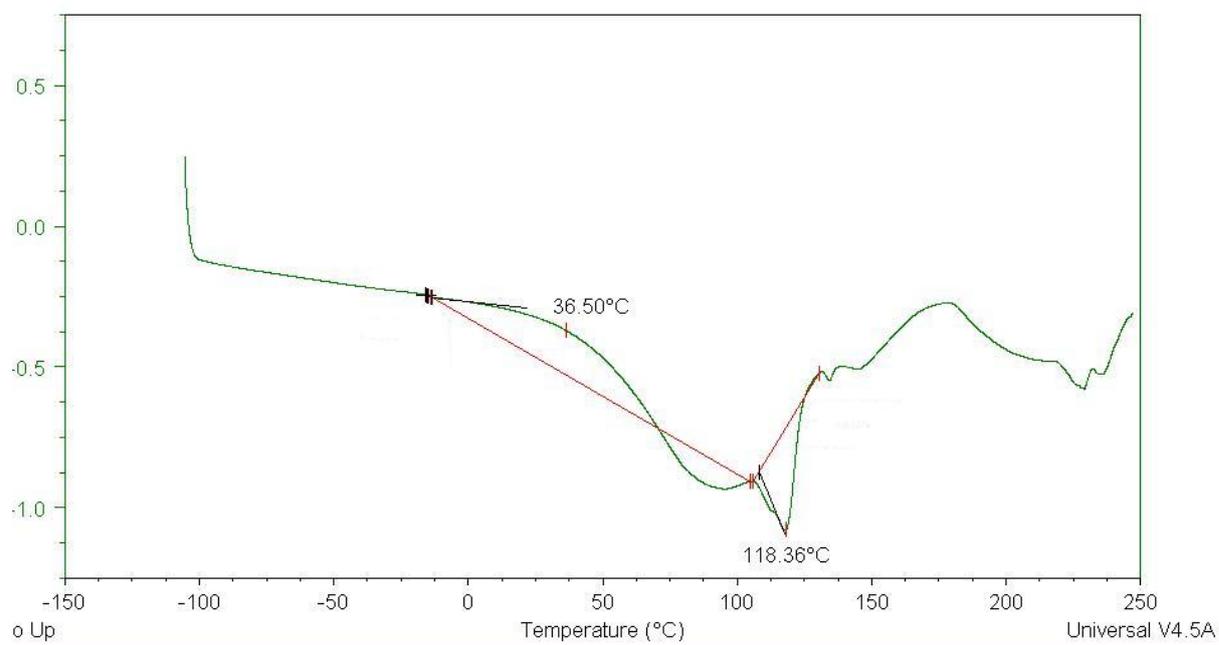
(a)



(b)

10-90 45 dias

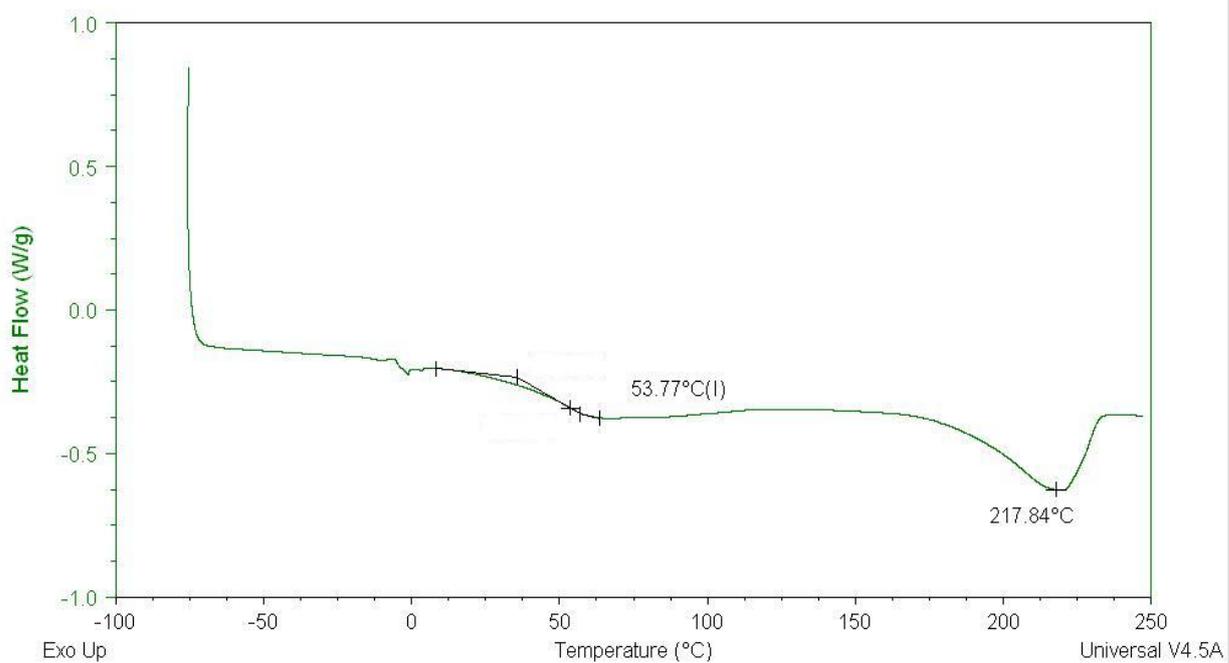
DSC File: C:\...ANÁLISES DSC\Fernanda Melo\10-90 45 dias com Temp



(c)

ample: 90-10 0 dias

DSC File: \\...ANÁLISES DSC\Fernanda Melo\90-10 0 dias com temp



(d)

mple: 90-10 45 dias

DSC File: \\...DSC\ANÁLISES DSC\Fernanda Melo\90-10 45 dias.001

