

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAURÍCIO MORAES SELONKE

BIODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO PRÓ-DEGRADADO COM ÁCIDOS DE
LEWIS

PONTA GROSSA
2019

MAURÍCIO MORAES SELONKE

BIODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO PRÓ-DEGRADADO COM ÁCIDOS DE
LEWIS

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Pileggi

PONTA GROSSA

2019

S468 Selonke, Maurício Moraes
Biodegradação do polipropileno pró-degradado com ácidos de Lewis /
Maurício Moraes Selonke. Ponta Grossa, 2019.
88 f.

Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro.
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Pileggi.

1. Polipropileno. 2. Biodegradação. 3. Degradação termomecânica. 4.
Ácidos de Lewis. I. Pinheiro, Luis Antonio. II. Pileggi, Marcos. III. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

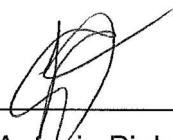
CDD: 620.11

MAURÍCIO MORAES SELONKE

BIODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO PRÓ-DEGRADADO COM ÁCIDOS DE
LEWIS

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 18 de Dezembro de 2019



Luís Antonio Pinheiro

Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa



Documento assinado digitalmente
Wagner Mauricio Pachecoski
Data: 04/02/2020 13:48:35-0300
CPF: 003.494.569-50

Wagner Mauricio Pachecoski

Doutor – Universidade Federal de Santa Catarina



Rafael Mazer Etto

Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Agradecimentos

Ao professor Luís Antonio Pinheiro, pela orientação e dedicação em minha aprendizagem.

Ao professor Marcos Pileggi, pela coorientação e dedicação nos ensinamentos.

A minha família, pelo apoio crucial neste sonho.

Aos meus colegas de graduação, mestrado, doutorado e pós doutorado pelo auxílio nesta caminhada, tanto na Engenharia de Materiais quanto na Biologia.

Ao C-LABMU, aos técnicos de laboratório e todos os outros professores que me auxiliaram neste trabalho.

A Capes/CNPQ pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Polímeros de baixo custo e de curta duração após a sua utilização são essenciais para o meio-ambiente. A degradação controlada do polipropileno isotático (iPP) via aditivos pró-degradantes é uma maneira de baixar sua massa molar. Usualmente, estes aditivos são peróxidos e estearatos (1-3), e a biodegradação destes polímeros modificados também é estudada (3-6). Os ácidos de Lewis são utilizados como compatibilizantes *in-situ* (7-9) ou cargas (10) para o iPP. Porém, é necessário uma clarificação de como os ácidos de Lewis degradam o iPP em condições de processamento, e como bactérias isoladas de solo específico agem em termos de biodegradação do polímero degradado. Este trabalho tem como objetivo entender o papel do AlCl_3 , FeCl_3 e AgNO_3 como agentes pró-degradantes do iPP, por meio de uma mistura dos agentes (separadamente) no polímero em diversas concentrações utilizando-se um misturador interno, além de entender o comportamento das bactérias isoladas do solo na presença do polímero degradado como única fonte de carbono e na presença do polímero+glucose. Os resultados foram obtidos via reometria de placas paralelas, DSC, FT-IR, MEV entre outras técnicas. Testes de reometria e DSC mostraram que o AgNO_3 é o pró-degradante mais efetivo, pois conseguiu a menor redução de massa molar calculada pela equação de Mark-Houwink: na sua concentração de 2,00% m, a redução foi de 221.473 g/mol para 114,270 g/mol, nas condições de processamento. AlCl_3 também reduziu a massa molar para 150.139 g/mol, enquanto que o FeCl_3 não atuou como pró-degradante pois seu ponto de fusão é maior que a temperatura de processamento, tendo então sua reatividade com o iPP reduzida. Os resultados de FTIR confirmaram que duplas ligações foram formadas praticamente na mesma quantidade durante a degradação do iPP com AlCl_3 e AgNO_3 , porém o AgNO_3 formou mais carbonila de aldeído do que o AlCl_3 , explicando porquê o AgNO_3 é um agente pró-degradante mais efetivo que o AlCl_3 no iPP. Em relação à biodegradação, imagens de MEV mostraram que nas condições estudadas em que a glucose fazia parte do sistema, as bactérias foram formadas em maior quantidade nas misturas com AlCl_3 , e há uma substância viscosa que pode indicar a formação de biofilme, além de sua morfologia não mostrar quebra de parede celular. Já os testes com AgNO_3 mostram uma menor população de bactérias e suas paredes celulares são afetadas devido a presença da prata, modificando sua morfologia.

Palavras-chave: Polipropileno. Biodegradação. Degradação termomecânica. Ácidos de Lewis.

ABSTRACT

Low-cost and short term polymers are essential to the environment. Controlled isotactic polypropylene (iPP) degradation via prooxidant additives is a way to lower the molar mass of the polymer. Usually these additives are peroxides and transition metal ions stearates (1-3) and the biodegradation of these modified polymers is also studied (3-6). Lewis acids are used as in-situ compatibilizants (7-9) and fillers for iPP (10). However, clarification is needed in terms of how some Lewis Acids degrade iPP in processing conditions and how the bacteria isolated from a specific topsoil act as biodegrading agents of the degraded polymer. In this work, it is aimed to understand the role of AlCl_3 , FeCl_3 and AgNO_3 as prodegradant agents of iPP by mixing them (separately) on the polymer in different concentrations in an internal mixer, and to understand the behaviour of the isolated topsoil bacteria in the presence of the degrade polymer as their only carbon source and in the presence of degraded polymer plus glucose as carbon sources. Results are obtained via parallel plate rheometry, DSC, FTIR, SEM and other techniques. Rheometry and DSC tests showed that AgNO_3 is the Lewis acid that achieved the biggest degradation of iPP, reducing the polymer average molar mass the most in the concentration of 2.00 %w, from 221,473 g/mol to 114,270 g/mol, in the processing conditions. AlCl_3 also reduced the molar mass of the polymer to 150.139 g/mol, while FeCl_3 did not act as a prodegradant due to its melting point being higher than the processing conditions, thus reducing its reactivity with iPP. FTIR results showed us that double-bonds were formed on during degradation with AlCl_3 and AgNO_3 as prodegradants, in roughly the same amount, but only AgNO_3 formed more aldehyde carbonyl than AlCl_3 , explaining why AgNO_3 is more effective as a prodegradant agent than AlCl_3 on iPP. In terms of biodegradation, SEM images shows us that in the conditions where glucose was part of the system, the bacteria were formed in a bigger quantity in the AlCl_3 mixtures, a viscous material can indicate the formation of biofilm in the polymer surface, and the bacteria morphology did not show signs of cracks in the cellular wall. The test with AgNO_3 shows a smaller population of bacteria and their cellular wall is affected by the silver in the system, modifying its morphology.

Keywords: Polypropylene. Biodegradation. Thermo mechanical degradation. Lewis Acids.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1	POLIPROPILENO	10
2.2	DEGRADAÇÃO	11
2.2.1	Degradação termomecânica e termo-oxidativa do polipropileno	12
2.2.2	Degradação por agentes pró-degradantes em poliolefinas	16
2.3	BIODEGRADAÇÃO	18
2.3.1	Degradação abiótica e seu papel na biodegradação	19
2.3.2	Biodegradação de poliolefinas	20
2.4	ÁCIDOS DE LEWIS E SUAS REAÇÕES COM POLIOLEFINAS	21
2.5	DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLAR POR REOMETRIA	23
2.6	ÁCIDOS DE LEWIS E SEU USO MICROBIOLÓGICO	24
2.7	MICROBIOLOGIA DO SOLO	26
2.8	TÉCNICAS DE ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO	27
3	OBJETIVOS	29
3.1	OBJETIVO GERAL	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4	METODOLOGIA	30
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	30
4.2	MÉTODOS	30
4.2.1	Misturas 30	
4.2.2	Reometria	31
4.2.3	Infravermelho	31
4.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	32
4.2.5	Montagem de coleção de microrganismos do solo	33
4.2.6	Seleção das bactérias para ensaio de biodegradação	34
4.2.7	Ensaio de Biodegradação	34
4.2.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	REOMETRIA	36
5.2	INFRAVERMELHO	48
5.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	52

5.4	BIODEGRADAÇÃO	61
5.4.1	Seleção das bactérias com potencial de biodegradação do iPP	61
5.4.2	Ensaio de Biodegradação	63
6	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	78
	ANEXO A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	85

1 INTRODUÇÃO

O respeito ao meio-ambiente é um ponto muito importante para o desenvolvimento sustentável do planeta. Deve-se agir de maneira a preservar recursos naturais e reduzir a poluição na Terra, fazendo com que os processos de fabricação consumam menos energia e utilizem recursos renováveis.

Em relação a polímeros, duas abordagens são exploradas. A primeira delas foca no *design* de produtos com polímeros e que necessitam longa duração em seu ciclo de vida do produto final (ex: dispositivos aeronáuticos, materiais de construção e revestimentos). Para isso, o ideal é que esses materiais sejam inalteráveis e provenham de uma fonte renovável, como fibras de bambu e madeiras formando compósitos com cimento (11) e fibras naturais adicionadas a polipropileno (PP) com métodos inovadores de acoplamento seletivo. (12)

A segunda abordagem, que será estudada neste trabalho, foca em inovações tecnológicas voltadas a produção de polímeros de curta duração (ex: embalagens descartáveis e filmes de coberturas agrícolas), que têm a intenção de rápida biodegradação. A maioria dos polímeros biodegradáveis pertence aos poliésteres alifáticos, como o Ácido Polilático (PLA), Polihidroxialcanoato (PHA) e o poli (vinil álcool) (PVA), ou polímeros naturais, como a celulose e o amido. (13)

Normalmente, termoplásticos poliolefínicos não são biodegradáveis (13), porém estudos indicam que há colonização de bactérias e fungos em poliolefinas que tem um tratamento abiótico prévio, seja este tratamento uma fotodegradação na presença de agentes pró-oxidantes (4) ou degradação térmica na presença de pró-degradantes (5). Há estudos, também, que indicam a biodegradação de filmes de polietileno (PE) após degradação termo-oxidativa (6,14). Montagna et. al. estudaram a biodegradação do PP com a adição de um pró-degradante orgânico (15).

O PP é um dos termoplásticos poliolefínicos mais produzidos no mundo. No mercado europeu e norte-americano, há um registro de crescimento de produção de 4 % de 2015 para 2016 (16) e de 2 % de 2016 para 2017 (17). No Brasil, o recorde de produção mensal do PP pela Braskem foi em 2012, produzindo-se 150.621 toneladas de PP em março de 2012 (18). Espera-se que o mercado global de poliolefinas atinja um valor de US\$ 484,31 bilhões em 2025, representando um crescimento anual de 6,7 %. Também globalmente, a visão é que a demanda cresça de 149,78 milhões de toneladas em 2016 a uma taxa de 5,8 % ao ano até 2025. (19)

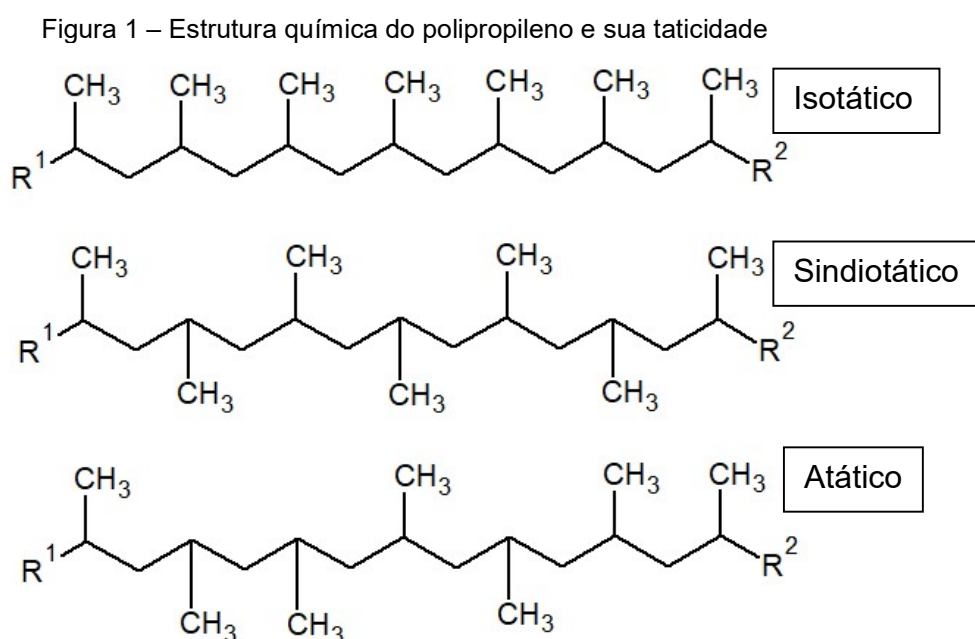
Dados do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) indicam que, em 2016, apenas 13 % de todo o resíduo sólido urbano do Brasil vai para a reciclagem. Os dados ainda revelam a composição dos resíduos descartados no país: 57,41 % de matéria orgânica, 16,49 % de plástico, 13,16 % de papel e papelão, 2,34 % de vidro, 1,56 % de material ferroso, 0,51 % de alumínio, 0,46 % de inertes e 8,1 % de outros materiais (20). Mostra-se, então, a necessidade de criação de materiais poliméricos de curta-duração biodegradáveis no Brasil.

Apesar do estudo das reações de poliolefinas com ácidos de Lewis ter sido realizado por Carrick (21) não se encontrou na literatura um estudo aprofundado da degradação termomecânica do polipropileno por ácidos de Lewis e posterior estudo de biodegradação, motivando-se, assim, este trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero composto de carbono e hidrogênio na sua cadeia principal (poliolefina), e possui um grupo lateral metil (CH_3) no seu mero (22). As conformações que o PP pode apresentar são: atático (aPP), sindiotático (sPP) e isotático (iPP) (23) dependendo da regularidade em que o grupo lateral aparece na macromolécula. O iPP é o material utilizado neste trabalho. A Figura 1 apresenta o PP e suas taticidades.



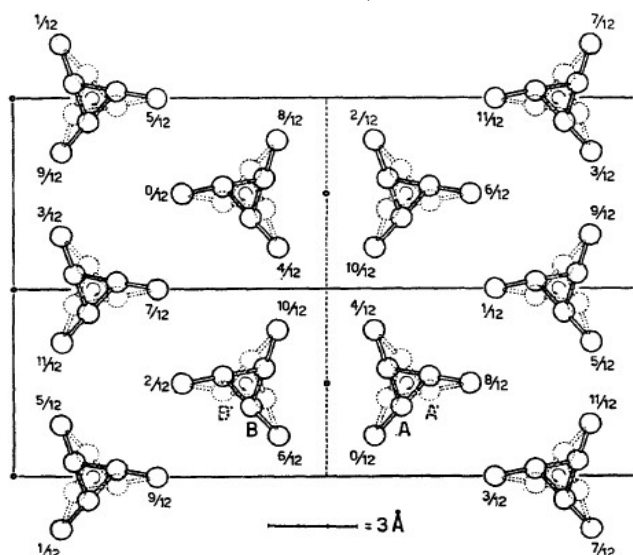
Fonte: o autor, adaptado de XU, G.; CLANCY, T.C.; MATTICE, W.L.; KUMAR, S.K. Increase in the Chemical Potential of Syndiotactic Polypropylene upon Mixing with Atactic or Isotactic Polypropylene in the Melt. *Macromolecules*, EUA, v. 35, p. 3309-3311, 2002.

O iPP apresenta cristalinidade em sua estrutura quando resfriado a partir do fundido, e é suscetível a polimorfismo, estando presentes as fases monoclínica (α), hexagonal (β) (24) e triclínica (γ) (25), dependendo do tipo de agente nucleante empregado. Comercialmente, o iPP na fase α é o mais comum, podendo ser acompanhado de uma pequena quantidade de fase β caso exista um alto grau de super-resfriamento (25).

A estrutura cristalina da fase α foi determinada por Natta e Corradini (26), e é reproduzida na Figura 2. A célula é de geometria monoclínica, com os parâmetros

$a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$ e ângulo $\beta = 99^\circ 80'$. Esta estrutura foi confirmada por estudos subsequentes. (27)

Figura 2 – Estrutura cristalina do iPP determinada por Natta e Corradini. Duas células unitárias são mostradas: a é o eixo vertical, b é o eixo horizontal.



Fonte: NATTA, G.; CORRADINI, P. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene; **Nuovo Cimento Supplemento**, Itália, v.15, n. 10, p. 40-51, jan.-mar. 1960.

Verifica-se, na Figura 2, uma conformação de cadeias espirais em hélice, que evita conflitos estéricos metil-metil característicos de longas cadeias isotáticas, e geram hélices esquerdas e direitas. (28)

Devido à natureza dos polímeros termoplásticos, a incorporação de aditivos como pigmentos e reforços, pode resultar em mudanças nas estruturas e propriedades das matrizes poliméricas. Alguns aditivos podem atuar como agentes nucleantes e levam a nucleação heterogênea, causando mudanças na estrutura do polímero. (29)

2.2 DEGRADAÇÃO

Degradação é o conjunto de reações ou qualquer fenômeno que provoque uma mudança química na cadeia, normalmente com redução de massa molar, e que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras. A alteração química pode implicar em mudanças das propriedades físico-químicas e diferenças nas propriedades físico-mecânicas. (30)

A despolimerização é um tipo de degradação, onde, a partir do polímero, recupera-se o monômero. Este é o caso do Polimetil Metacrilato (PMMA), que, ao ser aquecido a altas temperaturas, despolimeriza e produz seu monômero. Polímeros com grupos laterais fracamente ligados, como no caso do Policloreto de Vinila (PVC), onde a energia de ligação C-C é maior que a energia de ligação C-Cl, podem ter seu grupo lateral retirado (formando ácido clorídrico – HCl), com consequente formação de uma dupla ligação e mudança na estrutura química do polímero (30). Outro tipo comum de degradação ocorre sob a ação de luz ultravioleta, e é chamada de fotodegradação. Basicamente, a absorção da radiação ultravioleta gera subseqüentes reações oxidativas em processos autocatalíticos, provocando redução no peso molecular e alteração na estrutura química do polímero. (31)

Um dos principais tipos de degradação é a degradação térmica. A ligação covalente simples C-C (energia de ligação 83 Kcal/mol) pode ser instabilizada termicamente (altas temperaturas) e atacada por uma molécula de baixa massa molar (oxigênio, água, etc.). Esse ataque normalmente gera a quebra (cisão) da cadeia principal neste ponto. Considerando-se a cadeia polimérica como um todo, estes ataques podem ser distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão de cadeia aleatória (30). Se, além da temperatura, estiver presente o cisalhamento, a degradação térmica pode ser considerada do tipo termomecânica. Na presença de oxigênio, também é utilizado o termo degradação termo-oxidativa. (32)

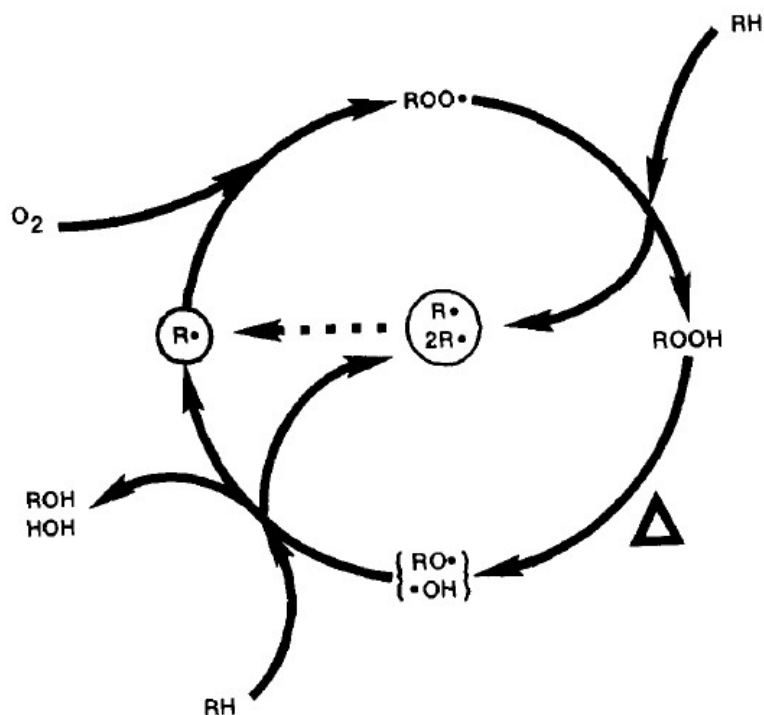
2.2.1 Degradação termomecânica e termo-oxidativa do polipropileno

No processamento do PP fundido, seja por meio de extrusão, injeção ou misturador interno, ocorre cisalhamento. Com isto, possivelmente ocorre a degradação termomecânica do PP. Como a solubilidade do oxigênio em uma poliolefina é apenas um pouco menor que em um hidrocarboneto líquido, o oxigênio está sempre presente em amostras de polímeros que foram expostas ao ar. Porém, em condições deficientes de oxigênio, nem todos os radicais alquila R* podem ser transformados em radicais ROO*. Dependendo do tipo de polímero, e mesmo do catalisador utilizado para produzi-lo, o polímero pode passar por várias reações de radicais. O PP, por exemplo, sofre cisão de cadeias e diminuição de massa molar, e

o PE sofre cisão de cadeias e ramificações, que levam a formação de ligações cruzadas e aumento de massa molar nos estágios iniciais de degradação. (33)

Hinsken et. al. (33) estudaram a degradação do PP e do PEAD após vários ciclos de extrusão, utilizando como base um complexo sistema de degradação termomecânica e termo-oxidativa em poliolefinas proposto por Bolland e Gee (34), apresentado na Figura 3. O primeiro radical de oxigênio formado é o radical peróxido ROO^{\bullet} . O peróxido consegue extrair um radical H^{\bullet} da cadeia polimérica, formando um hidroperóxido ROOH e um radical R^{\bullet} . Em condições de processamento, o radical ROOH tem um tempo de vida curto, e é decomposto imediatamente em um radical alcóxila RO^{\bullet} e um radical hidroxila $^{\bullet}\text{OH}$. Ambas as espécies vão reagir extraindo um radical H^{\bullet} da cadeia polimérica. O radical R^{\bullet} formado anteriormente reage com o oxigênio (O_2), formando novamente um peróxido ROO^{\bullet} . Com as poliolefinas não ativadas, os peróxidos reagem principalmente retirando um radical H^{\bullet} de uma posição alílica (grupo alilo $\text{C}=\text{C}-\text{C}-$). O radical peróxido ROO^{\bullet} também pode reagir com um radical de carbono R^{\bullet} , causando a formação de ROOR , que, em temperaturas de processamento, se decompõe em dois radicais alcóxila RO^{\bullet} . (33)

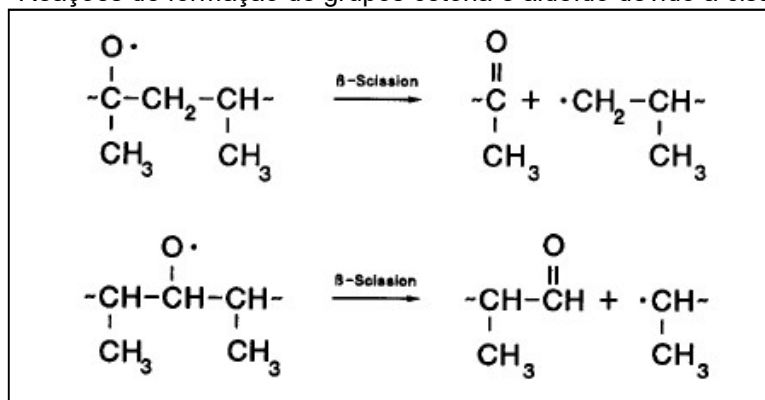
Figura 3 – Ciclo de degradação termomecânica e termo-oxidativa das poliolefinas.



Fonte: HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991.

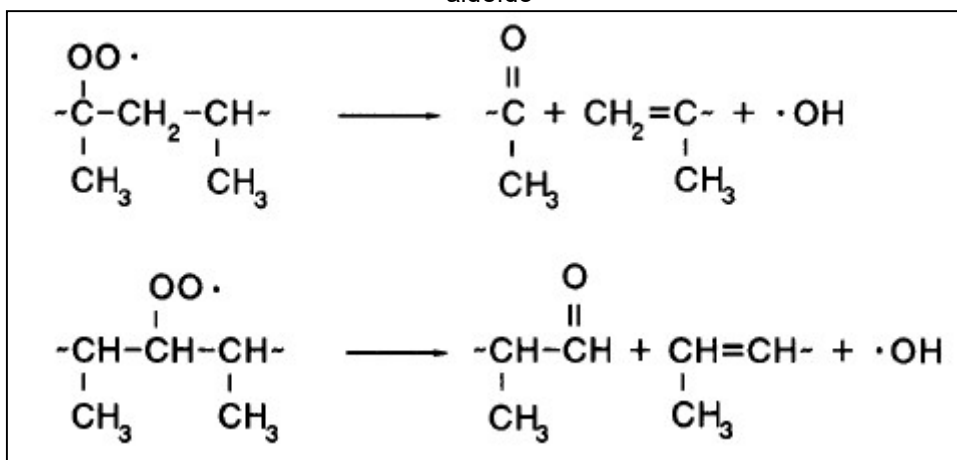
Os radicais peróxido ROO^* , alcoxila RO^* e hidroxila OH^* são extremamente reativos, extraindo H^* da cadeia polimérica ou realizando um processo chamado de cisão- β . A cisão- β leva a formação de carbonila e radicais R^* , levando a uma diminuição no peso molecular do polímero. No polipropileno, dependendo de qual carbono é atacado, ocorre a formação de grupos aldeído e grupos cetona. Conforme Figura 4, se a cisão- β ocorrer no carbono que possui o grupo lateral CH_3 ligado a ele, haverá a formação de cetona. Já se a cisão- β ocorrer em um carbono sem o grupo lateral CH_3 , haverá a formação de um aldeído. A clivagem de radicais peróxido, apresentada na Figura 5, também contribui para a formação de grupos aldeído e cetona. Ambos os compostos são detectados na espectroscopia por infravermelho. (33)

Figura 4 – Reações de formação de grupos cetona e aldeído devido à cisão- β no PP



Fonte: HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991.

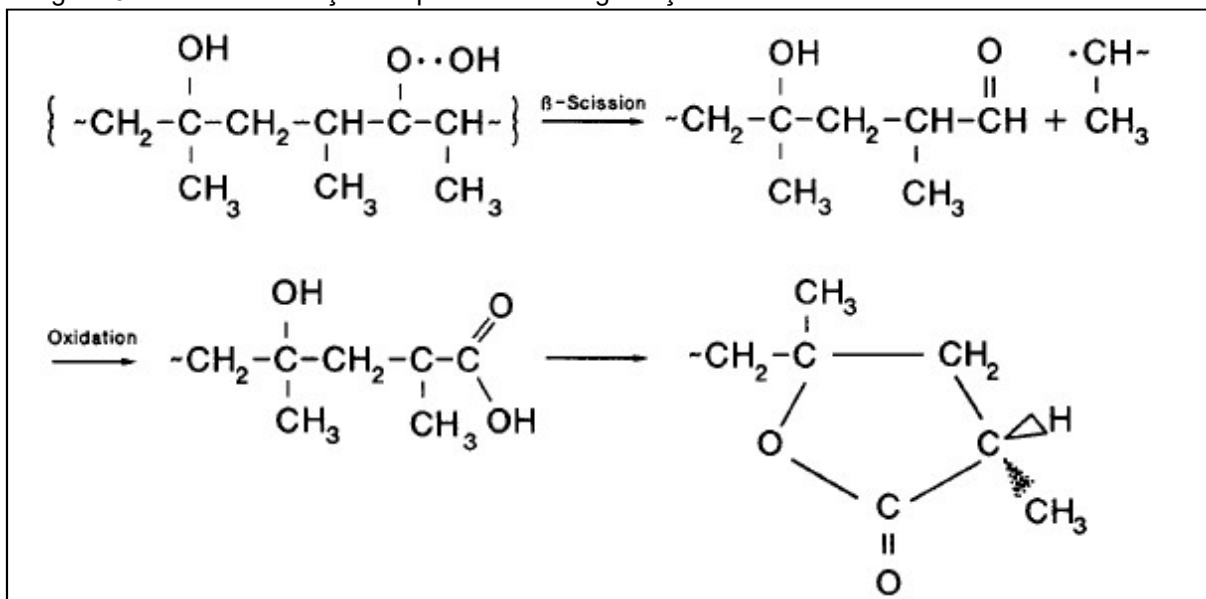
Figura 5 – Clivagem de radicais peróxido ROO^* e sua contribuição na formação de grupos cetona e aldeído



Fonte: HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991.

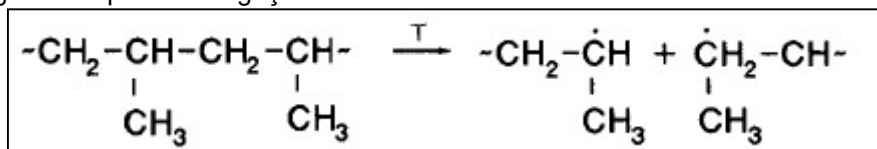
Outro composto formado na degradação termomecânica e termo-oxidativa do PP é a γ -lactona, também detectada na espectroscopia por infravermelho. Sua rota de formação é apresentada na Figura 6. Devido ao cisalhamento que é induzido pelo processamento do fundido, as cadeias poliméricas também podem ter uma ligação covalente quebrada, formando dois radicais R^* , conforme Figura 7. (33)

Figura 6 – Rota de formação da γ -lactona na degradação termomecânica e termo-oxidativa do PP



Fonte: HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991.

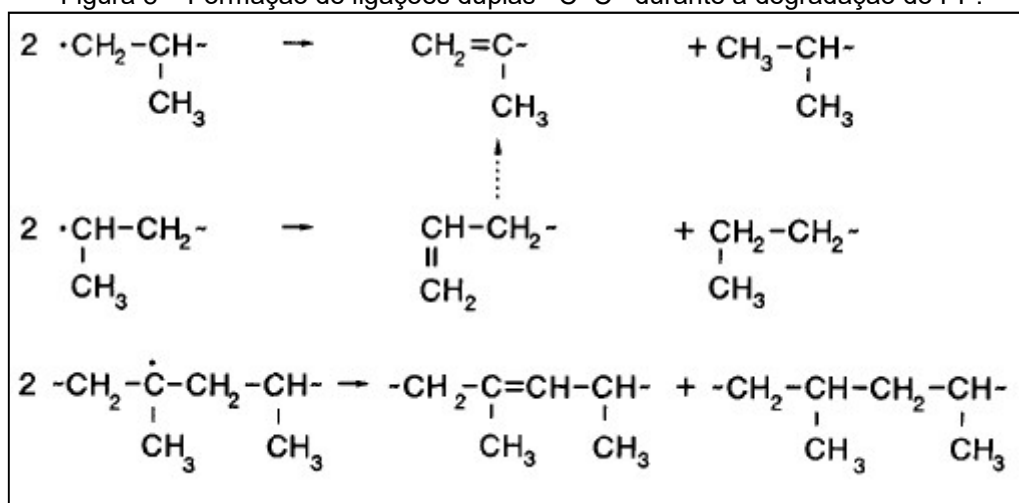
Figura 7 – quebra de ligação covalente na cadeia do PP devido ao cisalhamento.



Fonte: HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991.

Por fim, há a formação de ligações duplas entre carbonos $-\text{C}=\text{C}-$ no processamento do fundido. Ela pode ser explicada pela clivagem de radicais peróxido (Figura 5) e pela quebra da ligação covalente devido ao cisalhamento (Figura 7). Em condições deficientes de oxigênio, que podem ocorrer na extrusão, reações de desproporcionamento dos radicais alquila contribuem para a quantidade total de ligações duplas $-\text{C}=\text{C}-$, conforme Figura 8. Estas ligações duplas também são detectadas na espectroscopia por infravermelho. (33)

Figura 8 – Formação de ligações duplas –C=C– durante a degradação do PP.



Fonte: HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991.

O mecanismo proposto por Bolland e Gee (34) e estudado por Hinsken et. al. (33) é válido e ainda estudado por pesquisadores atuais, como Bertin et. al., que utilizou cálculos matemáticos DFT (*Density Functional Theory*) para demonstrar a dependência da degradação do PP em relação à quantidade de oxigênio, temperatura, na concentração do PP e do peróxido e dos radicais gerados pela decomposição térmica do peróxido (1). Já Berzin et. al. modelaram matematicamente a degradação induzida do PP por peróxidos em uma extrusora rosca-dupla corrotacional. Após assumir a eficiência de peróxido, Berzin et. al. conseguem prever as mudanças no peso molecular médio do PP ao longo do parafuso da extrusora, de acordo com as condições de processamento (taxa de alimentação, velocidade de rotação e temperatura do barril). (35)

2.2.2 Degradação por agentes pró-degradantes em poliolefinas

O oxigênio é um elemento que abaixa a temperatura de decomposição e a energia de ativação (E_a) de poliolefinas e a deterioração das propriedades dos polímeros em ambientes naturais é resultado das reações com o oxigênio (36). Aditivos pró-oxidantes, ou pró-degradantes, como o CoSt (estearato de cobalto) podem acelerar a degradação térmica e termo-oxidativa nas poliolefinas, como indicado pelo abaixamento da E_a e a redução no tempo de vida do polietileno de baixa densidade na presença de CoSt. (2)

Pablos et. al. estudaram os efeitos dos estearatos de cálcio (CaSt) e ferro (FeSt) como pró-oxidantes no polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), em condições aceleradas e condições naturais. Verificou-se que ambos os estearatos atuaram como agentes pró-degradantes, pois eles diminuíram a temperatura de perda de massa obtida por termogravimetria em comparação aos polímeros virgens. Além disso, em condições aceleradas de teste (intemperismo artificialmente simulado por xênon), o FeSt causou um decréscimo na massa molar dos polímeros maior que o CaSt, e maior também que o polímero puro. Confirma-se, então, que o FeSt desenvolve mais rapidamente os processos de degradação oxidativa no PEBD e PEBDL. (37)

Encontraram-se, na literatura, alguns estudos relacionados à degradação do PP com agentes pró-oxidantes. Fontanella et. al. estudaram a fotodegradação artificial acelerada como uma degradação abiótica prévia para estudo de biodegradação de filmes de copolímero estatístico de PP-PE e copolímero em bloco PP-PE, com baixo teor de PE, utilizando pró-oxidantes a base de Mn/Fe, Co e Mn, respectivamente. Verificou-se que a redução da massa molar ponderal média \overline{M}_w para o copolímero em bloco foi de 416.540 g/mol para 8.782 g/mol com o uso do pró-oxidante a base de Mn/Fe, de 224.335 g/mol para 3.620 g/mol com o uso do pró-oxidante a base de Co e de 503.128 g/mol para 27.724 g/mol com o uso do pró-oxidante a base de Mn. Sem a presença de pró-oxidantes, o valor da \overline{M}_w foi de 505.264 g/mol para 66.282 g/mol. Claramente, a presença de pró-oxidantes acelerou a quebra das cadeias de PP sob degradação foto-oxidativa. (38)

Mandal et. al. verificaram a presença de CaSt e CoSt como pró-oxidantes em filmes de polipropileno homopolímero, em concentrações que variavam de 0,2 % a 2,0% em massa. As misturas foram feitas em um misturador interno. Observou-se que, quanto maior a concentração de estearatos, menor a tensão de resistência à tração dos materiais, o que é caracterizado, provavelmente, pela oxidação do PP durante o processamento, o que levou a sua degradação e perda nas propriedades mecânicas (3).

Contat-Rodrigo caracterizou termicamente o polipropileno contendo um aditivo pró-degradante comercial chamado EnvirocareTM, que é um aditivo composto de carboxilatos de metal de transição e um ácido alifático de poli(hydroxila-carboxila). Durante a degradação por UV, as amostras aditivadas tiveram um maior grau de oxidação, mostrando a efetividade do aditivo. A foto-oxidação levou a uma

redução na cristalinidade e a uma queda na temperatura de fusão do PP, acompanhada de uma formação de cristalitos menores. Essas mudanças morfológicas ocorreram concomitantemente com um abaixamento da estabilidade térmica dos materiais. Isso pode ser explicado pela maior concentração de produtos de baixa massa molar e impurezas químicas formadas durante a foto-oxidação. (39)

Apesar do extenso estudo de agentes pró-degradantes em poliolefinas, não se encontrou, na literatura, trabalhos científicos utilizando-se ácidos de Lewis como agentes pró-degradantes do polipropileno. Carrick (21) propôs as reações das poliolefinas com os ácidos de Lewis, e seus mecanismos de degradação, que serão estudados no Item 3.5 deste trabalho.

2.3 BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação pode ser definida como a decomposição de substâncias pela ação de micro-organismos. Esta ação leva a reciclagem do carbono, a mineralização (produção de CO_2 , H_2O e sais) de componentes orgânicos e a geração de nova biomassa. (3)

Para materiais poliméricos, porém, a biodegradação envolve vários passos, e o processo de biodegradação pode parar em qualquer um deles. O primeiro passo é a biodeterioração, que é a ação combinada de comunidades microbianas, outros organismos decompositores e/ou fatores abióticos que fragmentam o material biodegradável em pequenas frações. (36)

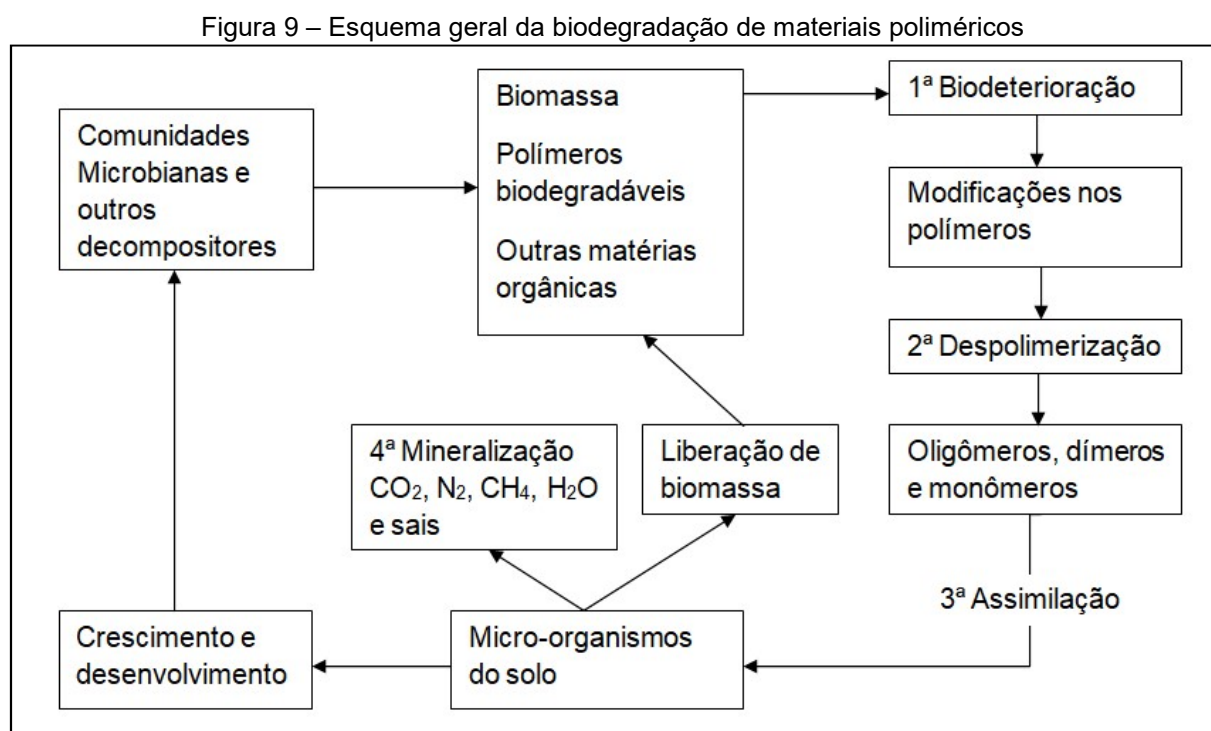
O segundo passo é a despolimerização, onde micro-organismos secretam agentes catalíticos (como enzimas e radicais livres) que podem quebrar as ligações primárias nas macromoléculas, reduzindo consideravelmente sua massa molar, gerando oligômeros, dímeros e monômeros. (3)

A assimilação é o terceiro passo, onde algumas moléculas que podem atravessar a membrana plasmática das células dos micróbios chegam ao citoplasma, são assimiladas por ele e produzem energia, uma nova biomassa, vesículas de armazenamento e metabolitos primários e secundários. As moléculas que não chegam ao citoplasma podem sofrer outras modificações. (3)

Após a assimilação, há a formação de algumas moléculas simples, como CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2O e diferentes sais provenientes dos metabolitos intracelulares.

Essas moléculas são, então, expelidas para o meio-ambiente. Este quarto e último passo é chamado de mineralização. (3)

A Figura 9 mostra um esquema geral da biodegradação de materiais poliméricos, adaptado de Pelmond, 1995 apud Lucas et. al. (3)



Fonte: PELMOND, 1995 apud LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, EUA, v. 73, p. 429-442, ago. 2008.

2.3.1 Degradação abiótica e seu papel na biodegradação

O termo biodegradação indica que há predominância de atividade biológica no processo de degradação de materiais. Porém, na natureza, fatores abióticos (que não dependem de micro-organismos vivos) atuam em conjunto com os fatores bióticos para que ocorra a biodegradação. Alguns estudos mostram que a degradação abiótica precede a biodegradação em materiais poliméricos, como a prévia fotodegradação de filmes de polietileno com estearatos de Fe e Ca como agentes pró-degradantes (37) para posterior estudo de biodegradação (4). Neste caso, a fotodegradação foi um fator abiótico precedente ao estudo de biodegradação, com o objetivo de oxidar e diminuir a massa molar do polietileno em estudo. A diminuição da massa molar é essencial, pois foi reportado que massas molares menores que 5000 g/mol têm o valor ideal para que as poliolefinas sejam

biodegradáveis (5). É comprovado que, se o polietileno oxidado possui uma massa molar menor que 5000 g/mol, uma fração significativa dele vai ter entre 1000 e 2000 g/mol, e essa fração é rapidamente biodegradada. (13, 41)

2.3.2 Biodegradação de poliolefinas

Produtos fabricados de poliolefinas possuem baixo custo, boas propriedades mecânicas, baixo peso e durabilidade. Essas propriedades fazem estes materiais a escolha ideal para aplicações na indústria de embalagens, criando problemas para o descarte dos mesmos. Os métodos mais comuns de descarte são reciclagem, incineração e enterro em aterros sanitários. Como as poliolefinas são polímeros de alta massa molar e hidrofóbicos, elas não degradam facilmente por fatores bióticos ou abióticos (42), e a necessidade de poliolefinas biodegradáveis tem se tornado um grande tópico de pesquisa nos últimos anos.

Ohtake et. al. verificaram que o polietileno de baixa densidade (LDPE), retirado de uma garrafa de maionese, apenas degradou parcialmente após ter sido enterrado em solo por 32 anos. Afirma-se que a degradação do LDPE é controlada em termos da taxa de difusão do oxigênio no polímero, e foi limitada a áreas próximas a superfície, comprovadas por estudos de infravermelho, mesmo com mais de 30 anos de exposição ao solo. Apenas as áreas superficiais da garrafa de maionese apresentaram picos de carbonila e C=C característicos da degradação (43). Foi sugerido, então, que as taxas de biodegradação são tão baixas que levaria aproximadamente 300 anos para degradar completamente um filme de LDPE com 60 µm de espessura em solo. (44)

Poliolefinas biodegradáveis são tipicamente projetadas para ter uma degradação oxidativa prévia, provocando mudanças na estrutura química como resultado da oxidação, causando a quebra das moléculas em pequenos fragmentos que, então, passam pelo processo de assimilação e mineralização. (44)

O termo oxi-biodegradação é usado para descrever o processo em dois estágios da degradação de poliolefinas (44). O primeiro estágio envolve a reação do oxigênio do ar com o polímero, sendo um processo abiótico. Essa reação provoca a formação de grupos funcionais nas poliolefinas, como ácidos carboxílicos e hidrocarboxílicos, ésteres, aldeídos e alcoóis. Polímeros de hidrocarbonetos mudam o seu comportamento de hidrofóbicos para hidrofílicos, então o polímero fragmentado

pode absorver água. A aceleração da degradação abiótica pode ser feita por fotodegradação, degradação térmica (termo-oxidativa) ou termomecânica (44). Já o segundo estágio é a biodegradação em si, onde ocorre a degradação microbiana. A maioria dos produtos da degradação abiótica (compostos de baixa massa molar) é utilizada pelos micróbios. Um aspecto importante é o crescimento sustentável dos micro-organismos no sistema. (5)

Um decréscimo no número de grupos carbonila ocorre na etapa de biodegradação. Este consumo da carbonila dos produtos de oxidação (grupos cetona, ésteres e lactonas) indica que os micro-organismos estão crescendo. Eventualmente, os micro-organismos vão degradando os menores segmentos da poliolefina e formam os produtos finais da mineralização. (5)

Para que biodegradação de poliolefinas ocorra, é necessária a adesão das bactérias capazes de consumir a poliolefina em sua superfície, e seu crescimento sustentável, formando biofilmes bacterianos (item 3.6) (5). Estudos conduzidos por Abrusci et. al. mostram que houve adesão de bactérias em LDPE quando enterrados ao solo por 30 dias após prévia degradação foto-oxidativa contendo estereatos de ferro e cálcio como pró-oxidantes. As bactérias aderidas (*Bacillus cereus*, *Bacillus magaterium* e *Bacillus subtilis*) foram isoladas e estudadas separadamente e em um mix, sendo o LDPE degradado a única fonte de carbono. Foi observado que, no mix de bactérias, obteve-se a formação do biofilme, e uma degradação de 7-11,5 % em peso dos filmes de LDPE aditivados com os estereatos foi observada, após 90 dias a 40 °C. (4)

Orhan et. al. estudaram a biodegradabilidade de filmes de PEBD com 12 %m de amido em solo inoculado com culturas de *Phanerochaete chrysosporium* e concluíram que a biodegradabilidade de filmes de PE foi melhorada se comparada com os filmes incubados em solo sem o enriquecimento microbiano (45). Ambos os estudos de Abrusci et. al. e Orhan et. al., porém, não simulam condições de exposição em tempo real, onde um complexo consórcio microbiano está presente e as variáveis abióticas e fatores bióticos influenciam a biodegradação do PE.

2.4 ÁCIDOS DE LEWIS E SUAS REAÇÕES COM POLIOLEFINAS

Por definição, ácidos de Lewis são substâncias capazes de receber um par de elétrons, em contraste com as bases de Lewis, que são doadoras de pares

eletrônicos (46). Os ácidos de Lewis formam substâncias chamadas de complexos quando ligados a doadores de elétrons. Duas classificações são usuais quando se trata de ácidos de Lewis: ácidos duros e ácidos moles (analogamente existem bases duras e bases moles). As duas classes são identificadas empiricamente pelo oposto da ordem de forças (medidas pela constante de equilíbrio, K_f , para a formação do complexo) com que elas formam complexos com os íons (46):

- Ácidos duros ligam-se na ordem: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
- Ácidos moles ligam-se na ordem: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

Uma regra geral é que cátions pequenos, que não são facilmente polarizáveis, são duros e formam complexos com ânions pequenos. Já cátions maiores e mais polarizáveis são moles e formam complexos com ânions maiores. O Quadro 1 mostra a classificação de ácidos e bases duros, moles e no limite entre os dois (46).

Quadro 1 – Classificação de alguns ácidos e bases de Lewis

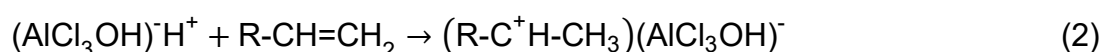
Ácidos		
Duros	No limite	Moles
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}$	$Cu^+, Au^+, Ag^+, Ti^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$
Bases		
Duras	No limite	Moles
$F^-, OH^-, H_2O, NH_3, CO_3^{2-}$	$NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-, N_2, N_3^-$	$H^-, R^-, CO^-, I^-, C_6H_5$

Fonte: Atkins, P.W.; Overton, T.L.; Rourke, J.P.; Weller, M.T.; Armstrong, F.A.; **Shriver and Atkins Inorganic Chemistry**; 5. ed. Grã Bretanha: Oxford University Press, 2010.

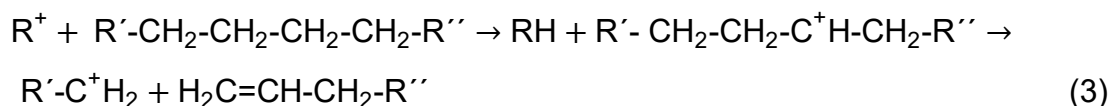
Moléculas planares onde o cátion do complexo pertence ao grupo 13 da tabela periódica, como no caso do $AlCl_3$, têm o octeto incompleto, e o orbital perpendicular ao plano pode aceitar um par de elétrons de uma base de Lewis (43). Especificamente o cloreto de alumínio ($AlCl_3$) é um ácido de Lewis utilizado em enxertos poliméricos de poliolefinas para blendas, como por exemplo o PE-g-PS, que é obtido pela alquilação de Friedel-Crafts (7).

Utilizando-se do cloreto de alumínio como exemplo, pode-se analisar a reação química da degradação de poliolefinas utilizando-se ácidos de Lewis como

pró-degradantes. Esse mecanismo foi proposto por Carrick, onde ele utilizou o AlCl_3 em uma solução de PE e PS em hexano a $81\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de ebulição do hexano) e obteve um copolímero enxertado PE-g-PS. Na etapa de iniciação, o cloreto de alumínio reage com impurezas (como por exemplo, a água) para formar um complexo, conforme a Equação 1 (21). Este complexo, então, reage novamente com compostos halogenados ou instaurados, que existem no sistema também como impurezas, formando um carbocátion inicial, de acordo com a Equação 2 (21).



A segunda etapa é a de quebra de cadeias do PE, ou seja, a degradação em si. O carbocátion inicial ataca o PE, formando um macrocarbocátion, PE^+ . O íon PE^+ pode sofrer cisão de cadeia através do rearranjo de elétrons próximo ao local do carbocátion, conforme a Equação 3 (7). Não se encontrou na literatura reações de ácidos de Lewis com PP.



2.5 DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLAR POR REOMETRIA

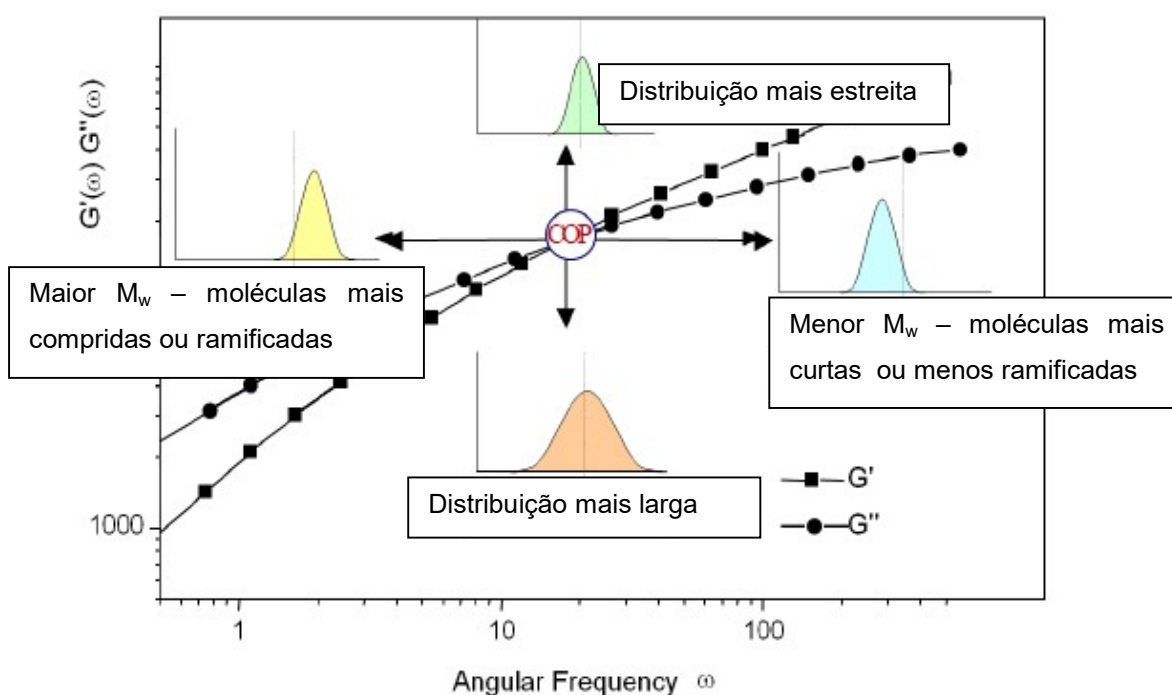
Um conceito necessário para a determinação de massa molar por reometria é o conceito de η_0 , ou viscosidade zero, que é o valor limite da viscosidade complexa η^* quando esta começa a variar com a taxa de cisalhamento (47, 48). Esse valor é importante, pois pode ser relacionado com a massa molar média do polímero. Para uma estimativa grosseira, geralmente $M_{\text{crit}} = 10.000\text{ g/mol}$, onde M_{crit} é a massa molar crítica do polímero, ou seja, o ponto de mudança de seu comportamento. Se a massa molar do polímero for menor que M_{crit} ($M < M_{\text{crit}}$), a relação entre massa molar e viscosidade zero é constante (48, 49). Se $M > M_{\text{crit}}$, utiliza-se a Equação 8, ou equação de Mark-Houwink (50). Para o polipropileno isotático, o valor obtido de $M_{\text{crit}} \approx 7.000\text{ g/mol}$ (51). K_2 e α são constantes de cada polímero. Especificamente para o

polipropileno isotático, na literatura encontram-se valores de $\log K_2 = -15,26$ e $\alpha = 3,52$ (51), $\log K_2 = -12,83$ e $\alpha = 3$ (52), $\log K_2 = -15,4$ e $\alpha = 3,54$ (53).

$$\eta_0 = K_2 \cdot \overline{M}_w^{-\alpha} \text{ para } M > M_{crit} \quad (8)$$

No caso das propriedades viscoelásticas do fundido, pode-se observar que o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') variam com a massa molar e sua distribuição. Na Figura 10 o ponto em que $G' = G''$ se desloca com o aumento da massa molar a uma distribuição constante. Se a distribuição de massa molar aumenta, o ponto de interseção ocorre a níveis mais baixos. Isso nos fornece uma análise qualitativa dos polímeros, após degradação. (54)

Figura 10 – esquema da variação da massa molar e sua distribuição no ponto de cruzamento $G' = G''$.



Fonte: VOJSOVICOVÁ, M.; LIPTÁKOVÁ, T.; Of rheological parameters of polypropylene and polyethylene after exposure in aliphatic n-hexane. **Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo**, Rússia, v. 19, p. 183-188, 2012.

2.6 ÁCIDOS DE LEWIS E SEU USO MICROBIOLÓGICO

Por definição, a microbiologia é a ciência que estuda os micróbios (ou microrganismos), seres vivos minúsculos que são, em geral, individualmente muito pequenos para serem visualizados a olho nu. O grupo inclui bactérias, fungos

(leveduras e bolores), protozoários e algas microscópicas, entre outros (55). Recentemente, alguns pesquisadores estão utilizando os ácidos de Lewis citados neste trabalho em pesquisas envolvendo bactérias, porém a maioria delas em soluções aquosas. Deng et. al. estudaram os efeitos de íons trivalentes em uma estirpe específica de *Escherichia coli*, obtendo-se os íons Al^{3+} do $AlCl_3$ e Fe^{3+} do $FeCl_3$, pois esses ácidos de Lewis são comumente utilizados como coagulantes em tratamento de água e de águas de esgoto, neutralizando superfícies negativas por adsorção ou facilitando a floculação de varredura. Além disso, o efeito do Fe^{3+} em concentrações de 10^{-3} mol/L mostrou um pequeno decréscimo no crescimento da *E. coli*, enquanto que, numa concentração similar, Al^{3+} mostrou efeitos significativos de inibição de crescimento da *E. coli* (56). Já Wyatt et. al. verificaram as condições críticas para induzir floculação em algas com cloreto férrico, onde pH menores que 4.0 são ideias para a floculação da alga *Chlorella zofingiensis*, e a concentração de $FeCl_3$ depende da concentração de algas: para baixas concentrações, a quantidade de $FeCl_3$ aumenta linearmente com a concentração de algas; já para altas concentrações, a quantidade mínima de $FeCl_3$ é independente da concentração de algas, pois o mecanismo dominante muda de pontes eletrostáticas para floculação por varredura (57).

Encontrou-se uma grande quantidade de referências na literatura para a utilização do nitrato de prata como antibactericida, sendo um antisséptico e desinfectante bastante conhecido. É usado em solução aquosa em várias concentrações, como por exemplo: solução de 2% para proteção da mucosa ocular de recém nascidos contra blenorragia; solução de 2-4% para tratamento de gonorreia; diluições de 1:1000 até 1:10000 para irrigação de bexiga (58). Dorobantu et. al. (59) estudaram o efeito das nanopartículas de prata e de íons de prata Ag^+ (os íons obtidos em solução aquosa de $AgNO_3$) em bactérias, algas e leveduras, mostrando que os íons de prata são mais tóxicos que as nanopartículas. Sabe-se que os íons de prata reagem com grupos tiol de resíduos de L-cisteína de certas proteínas, resultando na inativação de suas funções enzimáticas, ruptura da integridade da membrana bacteriana, além de, em altas concentrações, interagir com componentes citoplasmáticos e ácidos nucleicos (60). O $AgNO_3$ também é muito utilizado para obtenção de nanopartículas de prata, através de sua redução por meio da reação com borohidreto de sódio, que é um dos agentes de redução mais fortes, produzindo pequenas nanopartículas de prata (61).

2.7 MICROBIOLOGIA DO SOLO

O solo é uma camada maior de 10 cm de espessura, formada por minerais e que se estende da superfície da terra até o material subjacente a ele, que possui composição similar a do solo. Para análise da biota do solo, normalmente as amostras são coletadas em alturas de 0-20 cm do mesmo, o chamado *topsoil*, ou, camada superficial do solo (62).

Os solos são portadores de alguns dos mais diversos microbiomas na Terra. Bahram et. al. verificaram a estrutura e funcionamento do microbioma do *topsoil* globalmente, e concluíram que a diversidade genética das bactérias (e não dos fungos) é maior em ambientes temperados e que a composição dos genes microbianos varia mais fortemente com as variáveis ambientais do que com a distância geográfica. No mesmo trabalho, os resultados sugerem que tanto a competição entre as bactérias quanto o ambiente afetam a abundância, composição e as funções codificadas dos genes das comunidades bacterianas e fúngicas. O extenso trabalho de Bahram et. al. foi composto de 58.000 subamostras de *topsoil*, de 1450 locais do mundo inteiro. Desses, 189 locais foram selecionados para o estudo. No catálogo de genes construído por Bahram et. al., foram identificados aproximadamente 160 milhões de genes distintos, sendo que apenas 0,51% desses genes se sobrepuseram com genomas publicados (63). Isso indica que o potencial funcional dos microbiomas dos solos é enorme e inexplorado.

Nos solos, a maior diversidade microbiana ocorre em locais de latitude mediana, declinando quando se aproxima dos polos e do equador. Para as bactérias, sua composição taxonômica varia mais com as condições ambientais do que com a composição funcional dos genes (competição), e o efeito da distância geográfica entre as amostras pode ser negligenciado. Isso sugere que as variáveis ambientais são mais importantes que a capacidade competitiva na determinação da distribuição global e das funções das bactérias no solo (63, 64). Outros fatores importantes que afetam a diversidade taxonômica, composição, riqueza e abundância das bactérias no *topsoil* são: o pH (principal fator), seguido das variáveis climáticas (média de chuva anual, particularmente). Ou seja, uma mudança global de clima deve afetar significativamente a composição das comunidades de bactérias e fungos no *topsoil*, pois a acidificação, poluição de nitrogênio e mudanças nos

padrões de precipitações possuem efeitos contrastantes na biodiversidade das bactérias e fungos (63).

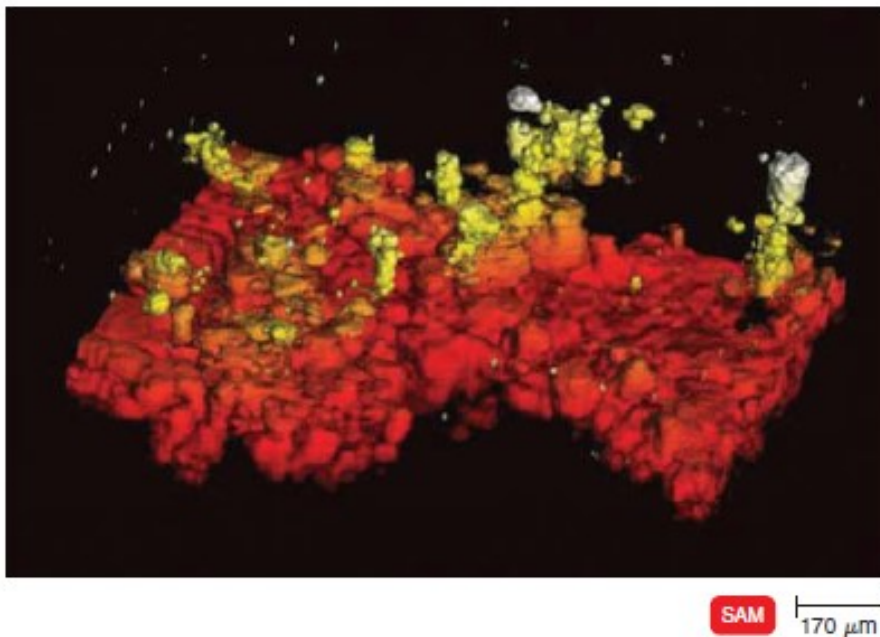
2.8 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO

Normalmente, o primeiro passo para análise de biodegradação de poliolefinas em solo é a verificação da adesão de bactérias na superfície de um filme polimérico (4,5). Para a verificação, é necessário fazer a cultura das bactérias nos filmes. Abrusci et. al. utilizaram a temperatura de 45 °C com a cultura trypticase-soy-agar, e conseguiram isolar três bactérias (4).

Outra etapa importante é o isolamento das bactérias e colocá-las na presença do material (no caso deste estudo, o polipropileno degradado pelos ácidos de Lewis) como única fonte de carbono, utilizando-se um meio mineral para crescimento das bactérias (4, 65). Assim, pode-se verificar se há a formação de biofilme no filme polimérico. Por definição, biofilmes são formados por uma camada fina e viscosa envolvendo bactérias que se aderem a uma superfície. Se as bactérias crescessem em uma monocamada uniformemente fina, esta ficaria superlotada, acumulando resíduos tóxicos e sem nutrientes disponíveis para todas as bactérias. Para evitar esses problemas, os biofilmes formam estruturas de pilares, com canais entre eles, onde a água pode introduzir nutrientes e retirar resíduos. Em geral, a constituição do biofilme é uma camada superficial de 10 µm de espessura, com pilares que se estendem até 200 µm acima dela, conforme Figura 11. (55)

A adesão e a morfologia das bactérias no substrato podem ser verificadas por microscopia eletrônica. Dorobantu et. al. utilizaram a técnica de microscopia de força atômica para verificação da membrana celular das bactérias *P. aeruginosa* e *S. aureus* na presença de íons de prata de nanopartículas de prata em solução aquosa por 4h. Notou-se que não houve grande mudança na morfologia das bactérias nesse período de tempo (59). Jiang et. al. verificaram a adesão de nano partículas de óxidos de alumínio, silício, titânio e zinco na superfície da bactéria *P. fluorescens*, para verificar se a toxicidade é maior por causa da composição dos óxidos ou por causa do tamanho dos mesmos. O óxido de zinco foi o mais tóxico para esta bactéria, e o tamanho das nanopartículas de óxido não tiveram grande influência nos resultados. A população das bactérias foi medida por espectrometria UV (66).

. Figura 11 – exemplo de biofilme com uma camada superficial de 10 μm de espessura, com pilares que se estendem até 200 μm acima dela



Fonte: TORTORA, G. J.; FUNKE, N. R.; CASE, C.; Microbiologia, 12^a ed. Brasil: Artmed Editora LTDA., p. 156-157, 2017.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar quantitativamente a degradação termomecânica do polipropileno isotático (iPP) PP H301 (Braskem) na mistura, por meio de um misturador interno, com três diferentes ácidos de Lewis como sais pró-degradantes, e observar a biodegradação do material previamente degradado na presença de bactérias isoladas de um solo específico

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a degradação termomecânica do polipropileno virgem e aditivado com Cloreto de Alumínio (AlCl_3), Cloreto Férrico (FeCl_3) e nitrato de prata (AgNO_3), em diferentes concentrações, utilizando-se das técnicas de reometria, infravermelho e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Estudar a biodegradação do PP degradado com os ácidos de Lewis na presença de um mix das bactérias isoladas.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O PP utilizado para as misturas foi o polipropileno homopolímero H301 (Braskem) com índice de fluidez 10 g/10 min a 230 °C/2,16Kg conforme norma ASTM D 1238 e densidade 0,905 g/cm³, conforme especificações do fabricante.

O cloreto de alumínio utilizado foi o AlCl₃ Anidro (VETEC – Sigma-Aldrich – pureza de 98 %) na forma de pó, sendo seu ponto de fusão 190 °C. O cloreto férrico utilizado foi o FeCl₃ Anidro (Reatec – pureza de 99 %), na forma de pó, com ponto de fusão 304 °C. O nitrato de prata utilizado foi o AgNO₃ Anidro (Anidrol – pureza de 99 %), na forma de cristais, com ponto de fusão 210 °C.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Misturas

Realizaram-se as misturas em um misturador interno projetado pelo Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Para todas as misturas utilizou-se a temperatura de 210 ± 7 °C e a rotação de 180 rpm por 10 min. Preencheu-se a câmara de mistura com 53 g de material (88,33 % da capacidade máxima). Para os três sais (AlCl₃, FeCl₃ e AgNO₃), utilizaram-se as concentrações de 0,20 %; 0,50 %; 0,75 %; 1,00 % e 2,00 % em massa (%m). As concentrações foram definidas conforme outros estudos com pró-degradantes (3, 37, 38). O AlCl₃ foi escolhido devido a sua utilização como agente em enxertos de blendas de PP (7), já o FeCl₃ foi escolhido por ser um outro cloreto e o AgNO₃ por ter um ponto de fusão próximo a temperatura de processamento do material. Realizaram-se as pesagens em uma balança analítica AX-200 (Shimadzu). Para efeito de comparação, realizou-se uma corrida do PP H301 no misturador interno nas mesmas especificações, sem a adição de nenhum sal (amostra doravante denominada PP Branco), para avaliação da degradação termomecânica do PP e comparação com a degradação provocada pelos ácidos de Lewis.

4.2.2 Reometria

Utilizou-se a técnica de reometria de placas paralelas para verificação das curvas de G' vs ω , G'' vs ω e η^* vs ω . Realizaram-se as medidas no reômetro HR-2 (Discovery), no modo de placas paralelas com 25 mm de diâmetro e 1 mm de gap. A temperatura utilizada foi de 210 °C e, após teste de varredura de deformação, definiu-se a amplitude de deformação em 0,20 %, para assegurar que as amostras estivessem em um regime de viscoelasticidade linear. Utilizou-se o modo oscilatório com frequência angular de 0,05 a 600,00 rad/s, em ambiente de nitrogênio. Manteve-se este procedimento para todas as amostras de misturas analisadas, além do polímero virgem para efeito de comparação.

4.2.3 Infravermelho

As medições de infravermelho foram realizadas no equipamento Shimadzu IRPrestige-21, no modo absorvância, 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} . O intervalo de frequência medido foi de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Para avaliação da degradação do PP, obtém-se o índice de carbonila ($\text{IC} = A_{1725}/A_{2722}$) e o índice de insaturação ($\text{II} = A_{1650}/A_{2722}$). Os valores de absorvância (A) a 1725 cm^{-1} (carbonila de aldeído) e 1650 cm^{-1} (insaturações) foram divididos pelo valor de absorvância do pico de normalização a 2722 cm^{-1} para eliminar o efeito da espessura irregular dos filmes poliméricos (32, 69). O pico a 2722 cm^{-1} é relativo à vibração angular das moléculas CH e vibração axial das moléculas CH_3 , e não é sensível a degradação oxidativa do PP (69,70).

Para preparação dos filmes, utilizou-se uma prensa hidráulica térmica com a temperatura de 200 °C. Primeiramente, adicionou-se o material polimérico entre placas de aço e entre filmes de transparência (para evitar que o material grude no aço). Este material é colocado na prensa, esperando-se 1 minuto para seu derretimento, após isso, o material é prensado a 2 toneladas de pressão por cerca de 2 minutos. Após isso, retirou-se o filme da transparência e armazenou-se o mesmo.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Para avaliação da variação da temperatura de fusão, temperatura de cristalização e porcentagem de cristalização das misturas, foram realizadas corridas no DSC (DSC-60 Shimadzu, acoplado a um sistema de atmosfera controlada FC-60A Shimadzu e um analisador térmico TA-60 Shimadzu), em duplicata, para o material virgem e para cada mistura. Utilizou-se, em média, 6,00 mg de material em cadinho de alumínio, pesados em uma balança analítica AX-200 (Shimadzu). Para o material virgem, fez-se um filme prensado em uma prensa hidráulica com duas toneladas a 200 °C. Para as misturas, não houve a necessidade de prensagem de filme, sendo as amostras coletadas diretamente do volume misturado, para verificação, também, do efeito do processamento no material.

Realizaram-se as corridas nas seguintes especificações: a primeira corrida partindo da temperatura de 40 °C até 210 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se na temperatura final por 3 minutos para apagar a história térmica do polímero. O resfriamento foi realizado até a temperatura de 40 °C, a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min, e a amostra foi mantida um minuto nesta temperatura. A segunda corrida manteve as especificações da primeira corrida. Todas as medidas foram feitas em atmosfera de nitrogênio a 50 ml/min, em duplicata.

Utilizou-se a Equação 11 para cálculo da porcentagem de cristalinidade X_c , onde ΔH_m é a variação de entalpia de fusão, obtida pela área abaixo do pico de fusão endotérmico do DSC, e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão teórica para uma amostra de polímero 100 % cristalino. Montagna et. al. (67) utilizaram o valor de ΔH_m^0 para o PP de 209,00 J/g (49,95 cal/g), valor diferente do encontrado em Canevarolo Jr. (30), que é de $\Delta H_m^0 = 165,30$ J/g (39,50 cal/g). Porém, de acordo com Danusso e Gianotti, o valor de ΔH_m^0 varia de acordo com o método de determinação, sendo $\Delta H_m^0 = 188,28 \pm 29,28$ J/g ($45,00 \pm 7$ cal/g) um valor aceitável (68). Neste trabalho, utiliza-se $\Delta H_m^0 = 209,00$ J/g pois a literatura atual utiliza-se desse valor como mais confiável (67, 69).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (11)$$

4.2.5 Montagem de coleção de microrganismos do solo

Adicionaram-se os filmes de PP virgem (fabricados conforme procedimento do item 4.2.4), processado sem misturas, e processados com cada porcentagem das misturas com cloreto de alumínio, cloreto férrico e nitrato de prata, por 40 dias em solo obtido próximo a uma refinaria de petróleo no Paraná (coordenadas geográficas -25.568621, -49.370487), sendo os filmes poliméricos com 1,5 mm de espessura. A escolha do solo foi feita pois produz-se propano na refinaria. O propano é uma das matérias-primas do polipropileno, por isso espera-se que as bactérias já possuam certa afinidade com o polipropileno. O solo foi colocado em garrafas pet cortadas ao meio, cada uma com 30 furos de 5mm de diâmetro. Então, os filmes foram enterrados a uma altura de 5 cm e as garrafas pet foram colocadas em uma estufa de vidro a temperatura ambiente. A cada 4 dias, era colocado 10 mL de água em cada garrafa PET para manter a umidade do solo (43).

Após os 40 dias, o biofilme foi retirado por meio de uma espátula e ressuspenso em 1 mL de solução tampão salina 0,9 g/L (NaCl – Biotec – Grau PA). Em sequência, efetuaram-se diluições seriadas em meio Luria Bertani (LB) de composição NaCl 10 g/L, Triptona 10 g/L (Kasvi) e extrato de levedura 5 g/L (Kasvi), sendo 100 µL de suspensão do solo para 900 µL de meio LB (43). Plaquearam-se as amostras de biofilme em meio Luria-Bertani com Ágar (LA – Ágar Kasvi – concentração 20 g/L) a 30°C por 24 h, para isolamento e montagem da coleção de bactérias. Devido aos resultados de degradação polimérica (item 5 deste trabalho), duas coleções de bactérias foram montadas: as que formaram biofilme nas amostras de PP misturado com 2,00 %m de AlCl_3 (duas amostras plaqueadas em LA em duplicata), e também nas misturas de PP com 2,00 %m de AgNO_3 (duas amostras plaqueadas em LA em duplicata).

Após contagem das bactérias nas placas de Petri (Sessão 5.4.1), utilizaram-se palitos de dente esterilizados para coletarem-se as bactérias das placas. Os isolados bacterianos foram transferidos para tubos de centrifuga com fundo redondo, preenchidos com 10 mL de LB, onde ficaram 24 h no *shaker* Kuhner modelo Lab-Therm LT-X a 150 rpm e 30 °C, para crescimento. Então, utilizando-se da centrífuga Hermle Z326K a 12.000 rpm, por 5 min, à temperatura de 5 °C, as bactérias crescidas formaram precipitados. Posteriormente, transferiram-se os precipitados

para glicerol (99,5% - Sigma Aldrich), onde se armazena as bactérias a temperatura de -80 °C no freezer Revco ULT2186-3-D37.

4.2.6 Seleção das bactérias para ensaio de biodegradação

Efetiva-se a seleção das bactérias utilizando-se meio mineral com a seguinte composição: 30,00 g/L de NaNO_3 ; 5,0 g/L de MgSO_4 ; 5,0 g/L de KCl ; 0,1 g/L de FeSO_4 ; 0,1 g/L de CaCl_2 ; 0,1 g/L de MnSO_4 . Doravante, esta composição será chamada de MM. Desta solução, prepara-se o meio mineral em si, sendo que, para 1000 mL de meio mineral, são 100,00 mL de MM; 1,62 mL de solução tampão de KH_2PO_4 27,2 g/L; 2,54 mL de solução tampão de K_2HPO_4 45,6 g/L; 20 mL de solução de glucose 20 %m; 875,85 mL de água destilada; 0,02 g/mL de Agar (Kasvi). Todos os sais acima citados foram adquiridos da marca Biotec, em grau PA.

Preparam-se placas de Petri com MM e, com o auxílio de uma alça esterilizada, cada um dos 78 isolados é inoculado no meio. Incubou-se as placas inoculadas a 30 °C por 24 h em estufa.

4.2.7 Ensaio de Biodegradação

Para os ensaios de biodegradação, utilizou-se um mix dos isolados previamente selecionados, sendo MIX 1 o mix dos isolados do biofilme do polímero modificado com AlCl_3 e o MIX 2 dos isolados do biofilme do polímero modificado com AgNO_3 . Primeiramente, os mix cresceram em 100 mL de MM (item 4.2.6) por 24 h, sob agitação a 30°C e 150 rpm. Após isso, fez-se o ajuste da densidade óptica (DO) dos isolados em meio mineral, utilizando-se o espectrofotômetro Pró-Análise UV-1600, com cubetas descartáveis de poliestireno, ajustado com comprimento de onda $\lambda = 600$ nm. A absorbância padrão para início dos testes de biodegradação foi de 0,05.

Utilizou-se, para o ensaio de biodegradação, o iPP virgem, o iPP misturado com 2,00% de AlCl_3 e o iPP misturado com 2,00% de AgNO_3 , na forma de pó com diâmetro médio de aproximadamente 500 μm . O pó foi obtido através de um ralador e seu tamanho foi confirmado por microscopia óptica no Microscópio Olympus BX-51. Neste tamanho, os polímeros são classificados como microplásticos, pois são pedaços de polímero menores de 5 mm (71). A Tabela 1 apresenta as amostras que

foram utilizadas nos testes de biodegradação, e as respectivas condições do meio mineral e das bactérias. Utilizou-se o polímero virgem e as amostras de mistura mais degradadas (2,00 %m de ácido de Lewis) para efeito de comparação. A preparação do meio é idêntica a do item 4.6.2, exceto que, quando mencionado que é sem glucose, os 20 mL de glucose são substituídos por 20 mL de água destilada e sem agar, ou seja, os testes são realizados em meio líquido. Realizaram-se os ensaios em erlenmeyers com 100 mL de meio mineral, em shaker a 150 rpm e 30°C, por 35 dias. A quantidade de cada polímero utilizada consta na Tabela 1. As amostras de polímero foram esterilizadas em álcool etílico 96° GL (Reatec) por 24 horas há temperatura ambiente, não sendo retiradas do fluxo durante este período. Todos os itens utilizados no ensaio de biodegradação foram autoclavados na autoclave Phoenix AV-30 por 15 minutos a 121 °C.

Tabela 1 – Condições de Biodegradação dos diferentes tipos de iPP testados.

Mistura	Com Glucose?	Mix	Massa de mistura (g)
iPP Virgem	Sim	MIX 1	0,0406
iPP Virgem	Não	MIX 1	0,0254
iPP Virgem	Sim	MIX 2	0,0317
iPP Virgem	Não	MIX 2	0,0206
2,00 %m AlCl ₃	Sim	MIX 1	0,1241
2,00 %m AlCl ₃	Não	MIX 1	0,1093
2,00 %m AgNO ₃	Sim	MIX 2	0,1249
2,00 %m AgNO ₃	Não	MIX 2	0,0962

Fonte: o autor.

Para retirada do microplástico do meio, utilizou-se uma bomba de vácuo Fanem modelo DIA-PUMP com pré-filtro em fibra de vidro Merck-Milipore, ficando o polímero retido no pré-filtro.

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após teste de biodegradação, as amostras do polímero foram analisadas no SEM-FEG (*Scanning Electron Microscope – Field Emission Gun*; Microscopia eletrônica de varredura – Canhão de emissão de campo) da marca Tescan, modelo Mira 3, com voltagem de aceleração de 15,0 kV.

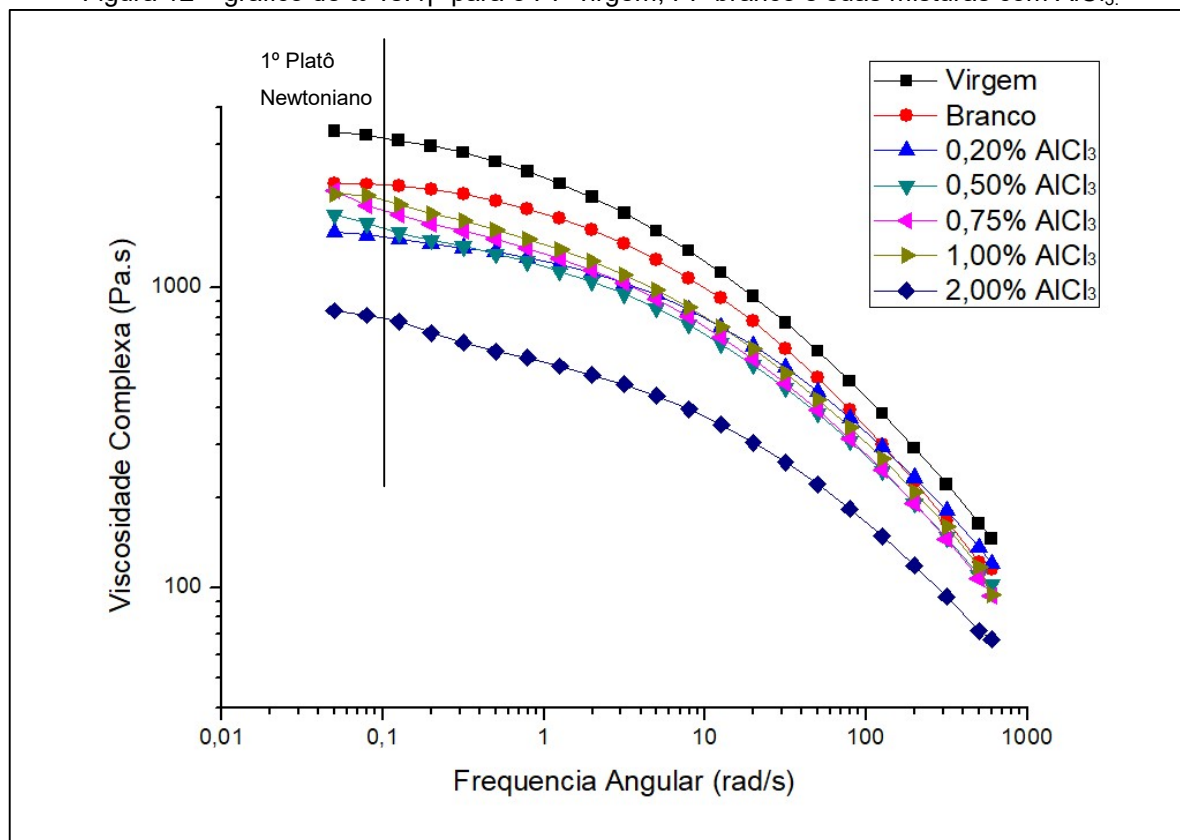
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 REOMETRIA

Com os dados de reometria, analisa-se a viscosidade complexa do material (η^* vs. ω) e o gráfico de G' vs. ω e G'' vs. ω , especialmente o ponto de cruzamento entre G' e G'' , para verificação de mudanças na massa molar do material, e, conseqüentemente, sua degradação. Sabe-se que, para polímeros pseudoplásticos fundidos, se a distribuição da massa molar (DMM) fica mais larga, a taxa de cisalhamento (ou frequência angular) em que ocorre a transição entre o platô newtoniano e a região de lei das potências diminui. Para DMM mais largas, a viscosidade decresce mais rapidamente que para DMM mais estreitas, ou seja, aumenta-se a pseudoplasticidade do material quanto maior a DMM, o que pode ser atribuído ao menor grau de emaranhamento entre as moléculas quando a DMM é mais larga. Ainda, a viscosidade depende da \overline{M}_w (massa molar ponderal média): Quanto maior a \overline{M}_w , maior a viscosidade. (47)

A Figura 12 mostra o gráfico de frequência angular (rad/s) vs. viscosidade complexa (Pa.s), ou ω vs. η^* , para o PP H301 virgem, branco, e as misturas entre PP H301 e AlCl_3 . Observa-se que, na comparação entre o PP Virgem e o PP Branco, houve uma redução na viscosidade complexa, então, qualitativamente, pode-se inferir que houve uma redução na \overline{M}_w com o processamento do PP em misturador interno (47). Nas misturas com sais, verifica-se, também, que houve uma redução na \overline{M}_w , pois houve redução na η^* . Porém, essa redução não foi proporcional a concentração de AlCl_3 utilizada, apesar de todas as concentrações causarem redução na \overline{M}_w , pois estão abaixo do PP branco.

Pela Equação 8 (página 24), também conhecida como equação de Mark-Houwink, pode-se calcular \overline{M}_w sabendo-se de η_0 , ou viscosidade zero, que é o valor limite da viscosidade quando esta começa a variar com a taxa de cisalhamento (48). Considerando-se η_0 como o valor de viscosidade complexa a frequência angular de 0,05 rad/s, e os valores de $K_2 = 3,98 \cdot 10^{-16}$ Pa.s.g/mol e $\alpha = 3,54$ (50), a Tabela 2 mostra os valores de \overline{M}_w calculados.

Figura 12 – gráfico de ω vs. η^* para o PP virgem, PP branco e suas misturas com AlCl_3 .

Fonte: o autor.

Tabela 2 – Valores de \overline{M}_w calculados pela equação de Mark-Houwink para o PPH301 virgem, branco e suas misturas com AlCl_3 .

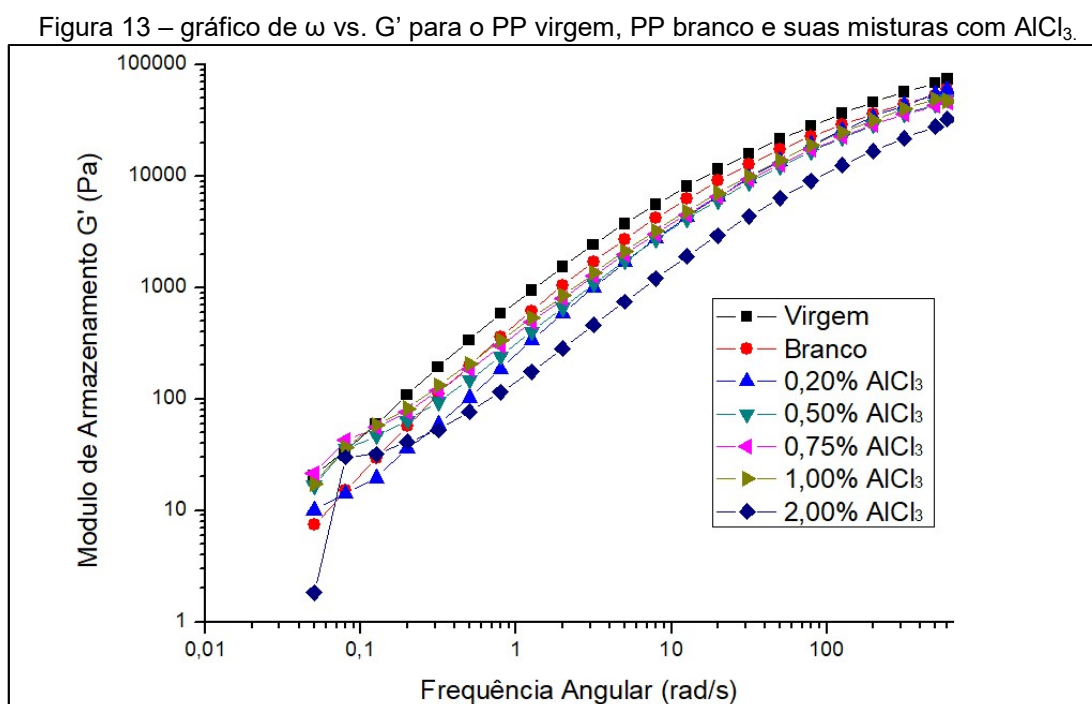
Amostra	η_0 (Pa.s)	\overline{M}_w (g/mol)
Virgem	3301,02	221493
Branco	2229,61	197746
0,20 % AlCl_3	1534,95	177954
0,50 % AlCl_3	1751,55	184715
0,75 % AlCl_3	2113,65	194785
1,00 % AlCl_3	2056,21	193275
2,00 % AlCl_3	840,98	150138

Fonte: o autor.

Observa-se, na Tabela 2, que o valor encontrado de massa molar ponderal média para o PP H301 virgem foi de $\overline{M}_w = 221493,41$ g/mol, valor que é 4,94 % menor que o valor encontrado na literatura para o PP H301, que é de $\overline{M}_w = 233.000$ g/mol, obtido por meio de cromatografia por exclusão de tamanho por Nachtigall et. al. (72). Como as técnicas são diferentes, os valores são diferentes. Percebe-se, também, que os valores de \overline{M}_w encontrados para a mistura e para o PP Branco

foram menores que os valores do PP virgem, evidenciando que ocorreu degradação termomecânica e termo-oxidativa no processo de mistura. Em conformidade com a análise qualitativa do gráfico de ω vs. η^* (Figura 12), verifica-se que a degradação ocorreu de forma não proporcional a porcentagem em peso de $AlCl_3$, e que a maior degradação ocorreu com a mistura de 2,00 %m de PP H301 com cloreto de alumínio.

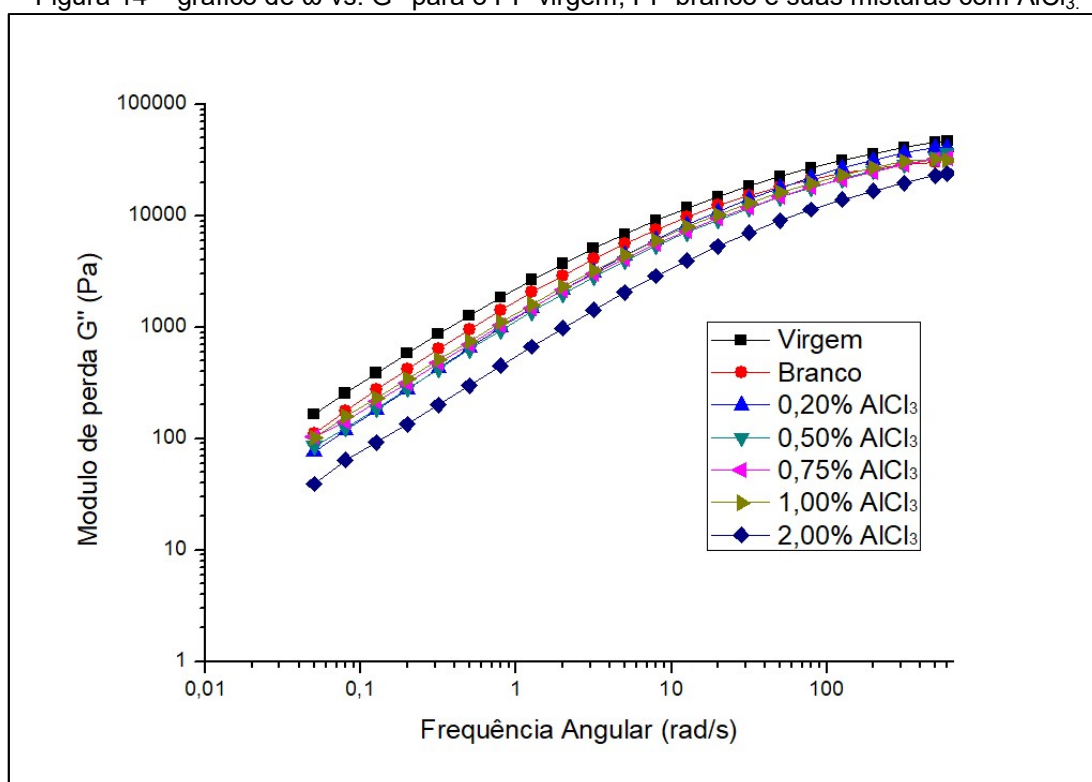
Apresenta-se, na Figura 13, o Gráfico do módulo de armazenamento G' vs. ω para o PP H301 virgem, PP Branco e suas misturas com o cloreto de alumínio. Percebe-se que, a baixas frequências angulares, as misturas com 0,50 %m; 0,75 %m; 1,00 %m e 2,00 %m (este último tem seu primeiro ponto fora da curva, e deve ser desconsiderado) apresentam G' maior que o da amostra em branco. Conforme estudado por Robertson et. al., em concentrações suficientes de aditivos, as partículas podem formar uma rede percolada com o polímero fundido, aumentando o reforço além do efeito hidrodinâmico, ou seja, aumentando a quantidade de energia armazenada pela matriz polimérica ($> G'$). Essa rede de partículas é quebrada progressivamente com o aumento da frequência angular, reduzindo-se, então, o módulo de armazenamento. Essa redução é chamada de efeito Payne, ou um processo de desaglomeração (73). A 0,20 %m este comportamento não é observado devido à pequena quantidade de $AlCl_3$, que não é capaz de formar a rede percolada.



Fonte: o autor.

Em baixas frequências angulares, o módulo de perda G'' é menor para as misturas de PP com cloreto de alumínio do que o para as amostras virgens ou em branco, conforme Figura 14. Porém, a altas frequências angulares, a tendência é que o G'' das misturas se aproxime do G'' dos materiais puros. Comportamento não observado apenas para a mistura com 2,00 %m de $AlCl_3$. Isso significa que, em baixas frequências angulares, os materiais menos degradados (maior \overline{M}_w) dissipam mais energia em sua componente viscosa e, a altas frequências angulares, os segmentos macromoleculares não conseguem se movimentar e responder tão rapidamente a frequência angular aplicada, aproximando-se de uma zona constante, chamada zona vítrea (47). Como na mistura a 2,00 %m o material está mais degradado, suas cadeias são menores, dissipando menos energia, pois há menos emaranhamentos entre as macromoléculas e o material é menos viscoso.

Figura 14 – gráfico de ω vs. G'' para o PP virgem, PP branco e suas misturas com $AlCl_3$.



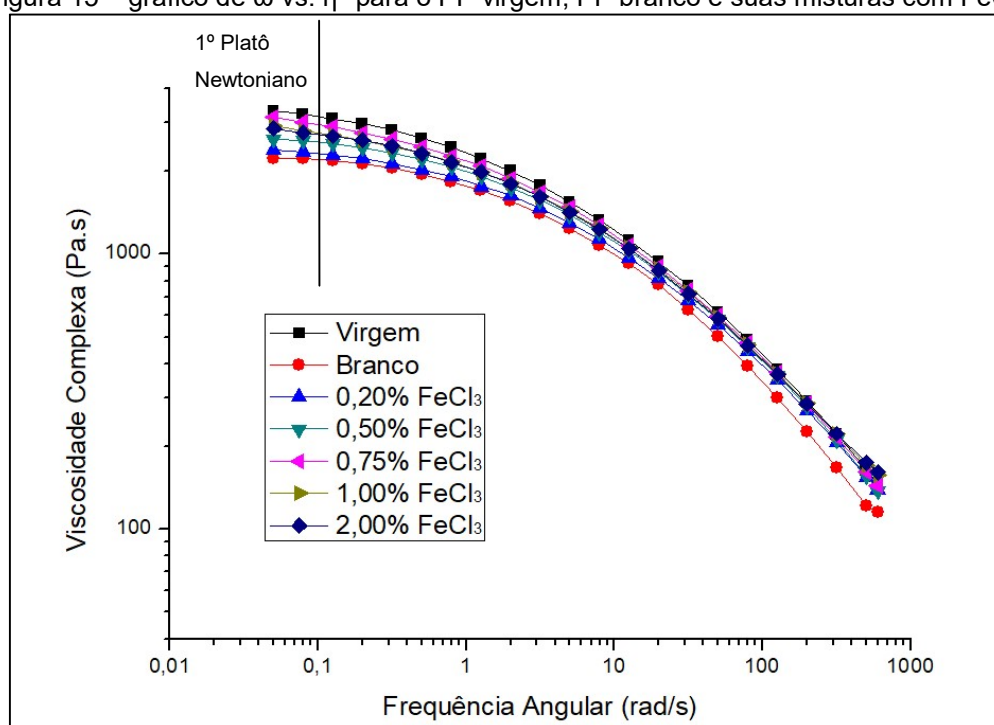
Fonte: o autor.

Realizou-se o mesmo estudo de reometria do $AlCl_3$ para o cloreto férrico ($FeCl_3$) como agente pró-degradante. A Figura 15 mostra o gráfico da frequência

angular vs. viscosidade complexa para a amostra PP Virgem, PP Branco, e as misturas com 0,20 %m; 0,50 %m; 0,75 %m; 1,00 %m e 2,00 %m de PP com FeCl_3 . Neste caso, pode-se verificar que, a baixas frequências angulares, todas as amostras ficaram com o seu primeiro platô newtoniano na região entre as amostras PP Virgem e PP Branco. Então, qualitativamente, pode-se inferir que a redução da massa molar provocada pelo FeCl_3 foi mínima em relação a amostra virgem. Estes dados podem ser conferidos quantitativamente na Tabela 3. Todas as amostras com mistura de PP e FeCl_3 tem a \overline{M}_w calculada pela equação de Mark-Houwink (47, 51) menores que a do PP Virgem, porém maiores que a do PP Branco. Isto evidencia que o AlCl_3 tem um efeito pró-degradante melhor que o FeCl_3 para uma degradação termomecânica e termo-oxidativa. O fato de estar acima da amostra em branco pode ocorrer devido a pequenas variações no processo de mistura no misturador interno.

As misturas com FeCl_3 não tiveram diminuição na sua viscosidade por causa das condições de processamento do polímero no misturados. Enquanto que a temperatura de processamento foi de $210 \pm 7^\circ\text{C}$, o ponto de fusão do FeCl_3 é de 308°C . Conseqüentemente, o cloreto férrico está em estado sólido durante o processamento, fazendo com que sua reatividade com o polímero seja muito pequena.

Figura 15 – gráfico de ω vs. η^* para o PP virgem, PP branco e suas misturas com FeCl_3 .



Fonte: o autor.

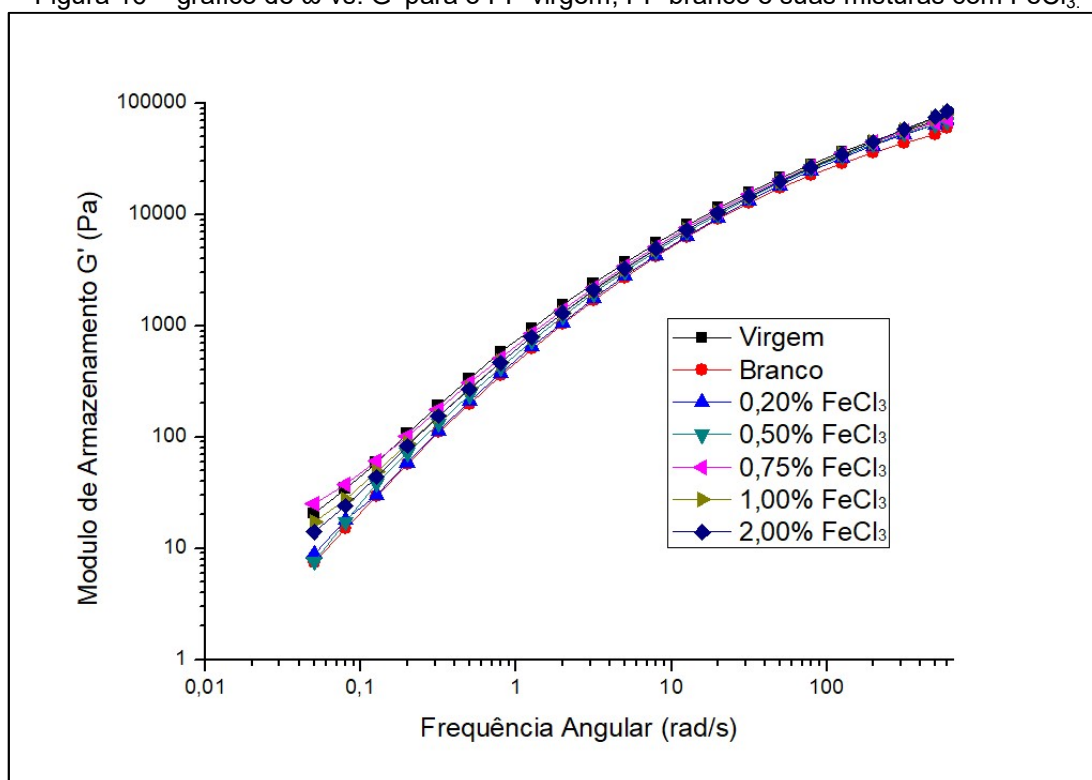
Tabela 3 – Valores de \overline{M}_w calculados pela equação de Mark-Houwink para o PPH301 virgem, branco e para misturas com FeCl₃

Amostra	η_0 (Pa.s)	\overline{M}_w (g/mol)
Virgem	3331,02	221493
Branco	2229,61	197746
0,20 % FeCl ₃	2391,07	201691
0,50 % FeCl ₃	2620,25	206974
0,75 % FeCl ₃	3151,14	218047
1,00 % FeCl ₃	2936,90	213752
2,00 % FeCl ₃	2861,39	212185

Fonte: o autor.

Não se observa, no gráfico de ω vs. G' (Figura 16), nenhum comportamento atípico nas misturas de FeCl₃ em comparação com o PP Virgem e PP Branco. Como não ocorreu nenhuma degradação termomecânica significativa, conforme apresentado pela Figura 16 e Tabela 3, não houve grande variação na capacidade do material em armazenar energia elástica durante o teste no reômetro.

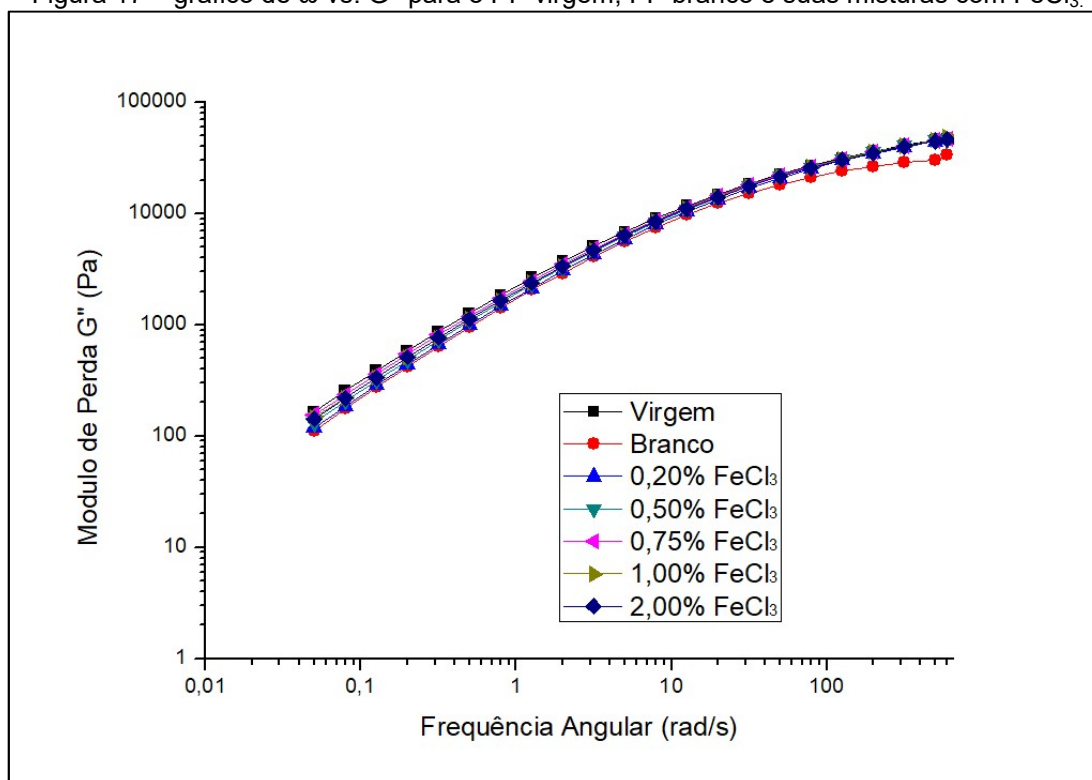
Figura 16 – gráfico de ω vs. G' para o PP virgem, PP branco e suas misturas com FeCl₃.



Fonte: o autor.

O mesmo comportamento obtido para o módulo de armazenamento é obtido, também, para o módulo de perda G'' , conforme exemplificado no gráfico ω vs. G'' , na Figura 17. Como todas as misturas não variaram a massa molar \overline{M}_w calculada do PP H301, as misturas tiveram comportamentos muito similares, ao contrário das misturas de PP com $AlCl_3$ (Figura 13). Ambos os gráficos estão na mesma escala.

Figura 17 – gráfico de ω vs. G'' para o PP virgem, PP branco e suas misturas com $FeCl_3$.

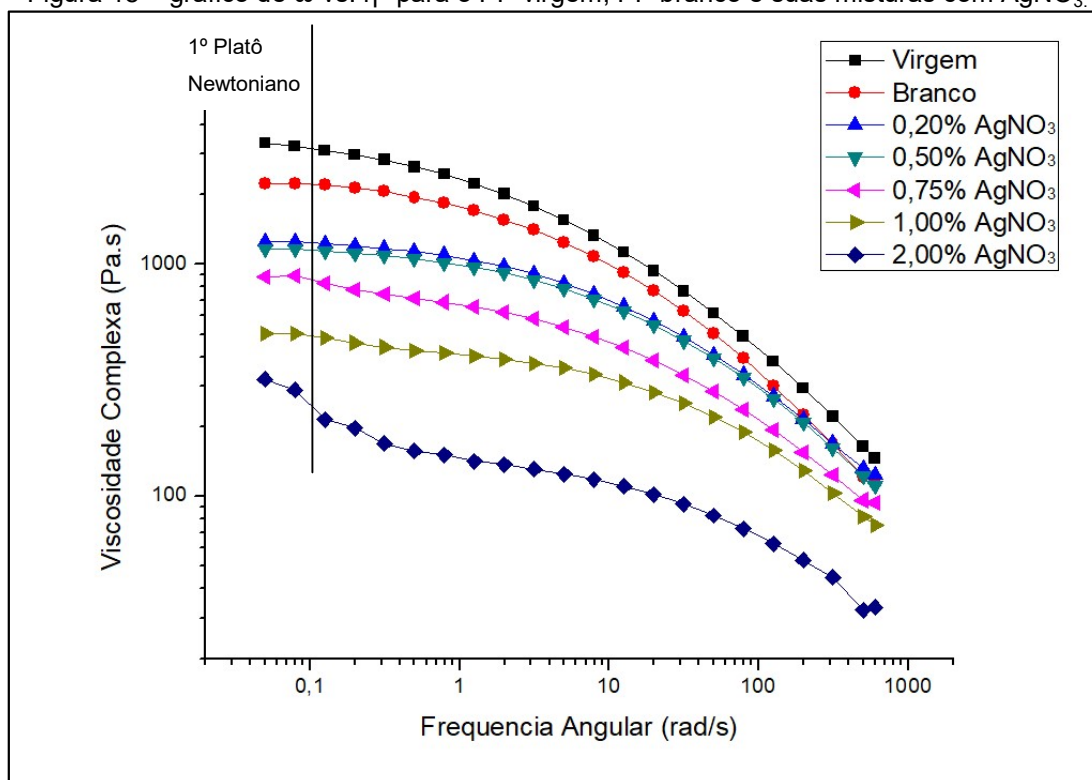


Fonte: o autor.

A Figura 18 mostra o gráfico da frequência angular vs. viscosidade complexa para a amostra PP Virgem, PP Branco, e as misturas com 0,20 %m; 0,50 %m; 0,75 %m; 1,00 %m e 2,00 %m de PP com $AgNO_3$. Percebe-se que, no primeiro platô newtoniano, a viscosidade diminui proporcionalmente com o aumento da concentração de nitrato de prata, ou seja, quanto maior a concentração de nitrato de prata, menor a viscosidade. Calculando-se a \overline{M}_w por meio da equação de Mark-Houwink, os resultados obtidos na Tabela 4 permitem que sejam comparados os dados com os resultados da Tabela 2 (misturas com $AlCl_3$). Percebe-se que a menor massa molar calculada foi obtida com 2,00 %m de $AgNO_3$ (114.269 g/mol) em

comparação a 2,00 %m de AlCl_3 (150.138 g/mol). Como as condições de processamento são as mesmas, pode-se concluir, então, que o AgNO_3 é um pró-degradante melhor que o AlCl_3 , pois, na mesma concentração, a \overline{M}_w é menor para a mistura com AgNO_3 .

Figura 18 – gráfico de ω vs. η^* para o PP virgem, PP branco e suas misturas com AgNO_3 .



Fonte: o autor.

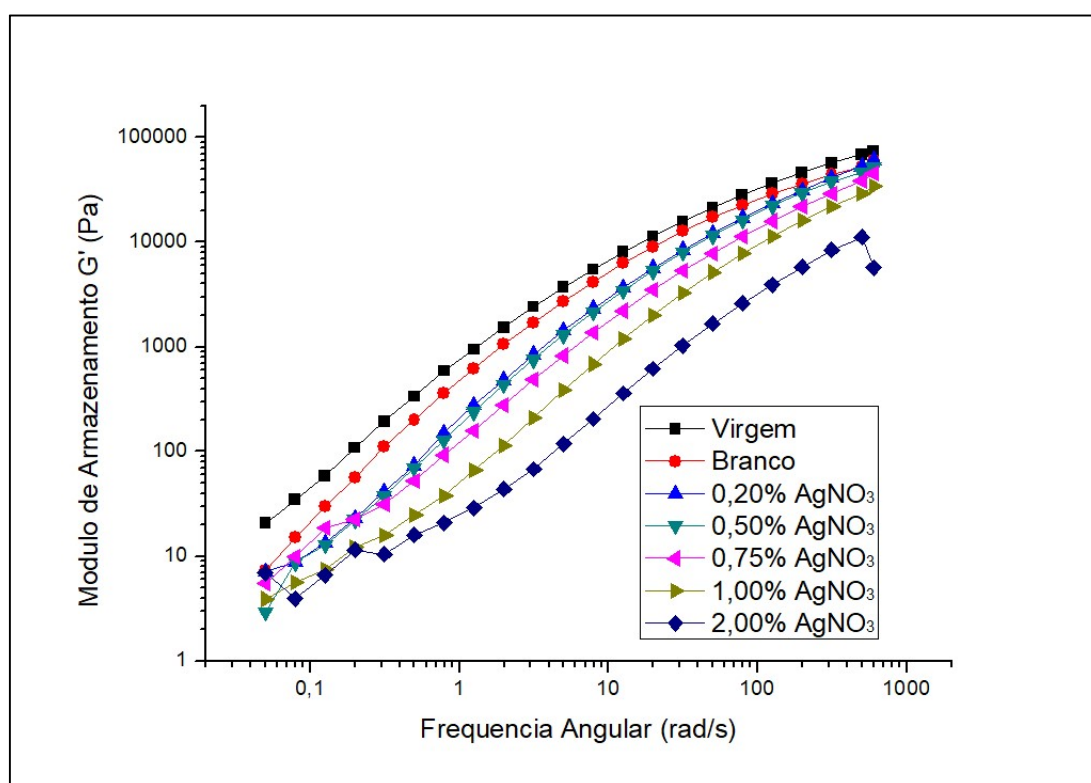
Tabela 4 – Valores de \overline{M}_w calculados pela equação de Mark-Houwink para o PPH301 virgem, branco e para misturas com AgNO_3 .

Amostra	η_0 (Pa.s)	\overline{M}_w (g/mol)
Virgem	3331,02	221493
Branco	2229,61	197746
0,20 % AgNO_3	1259,23	168274
0,50 % AgNO_3	1163,16	164544
0,75 % AgNO_3	883,92	152265
1,00 % AgNO_3	502,97	129846
2,00 % AgNO_3	319,95	114269

Fonte: o autor.

O mesmo comportamento observado para as misturas de iPP com AlCl_3 acontece nas misturas de AgNO_3 em relação ao módulo de armazenamento G' . A baixas frequências angulares, observa-se na Figura 19 o efeito Payne nas concentrações de 0,50 %m, 0,75 %m, 1,00 %m e 2,00 %m de AgNO_3 . A 0,20 %m, esse efeito não é notado devido a baixa concentração de AgNO_3 . A mistura de 2,00 %m teve uma alta redução de massa molar em comparação ao material virgem (48 % de redução), as cadeias poliméricas estão menores e sofrem menos emaranhamentos, então elas não têm a mesma capacidade de armazenar energia na componente elástica que as cadeias mais emaranhadas (47). Isso nos dá um menor valor de G' , como é mostrado na Figura 19.

Figura 19 – gráfico de ω vs. G' para o PP virgem, PP branco e suas misturas com AgNO_3

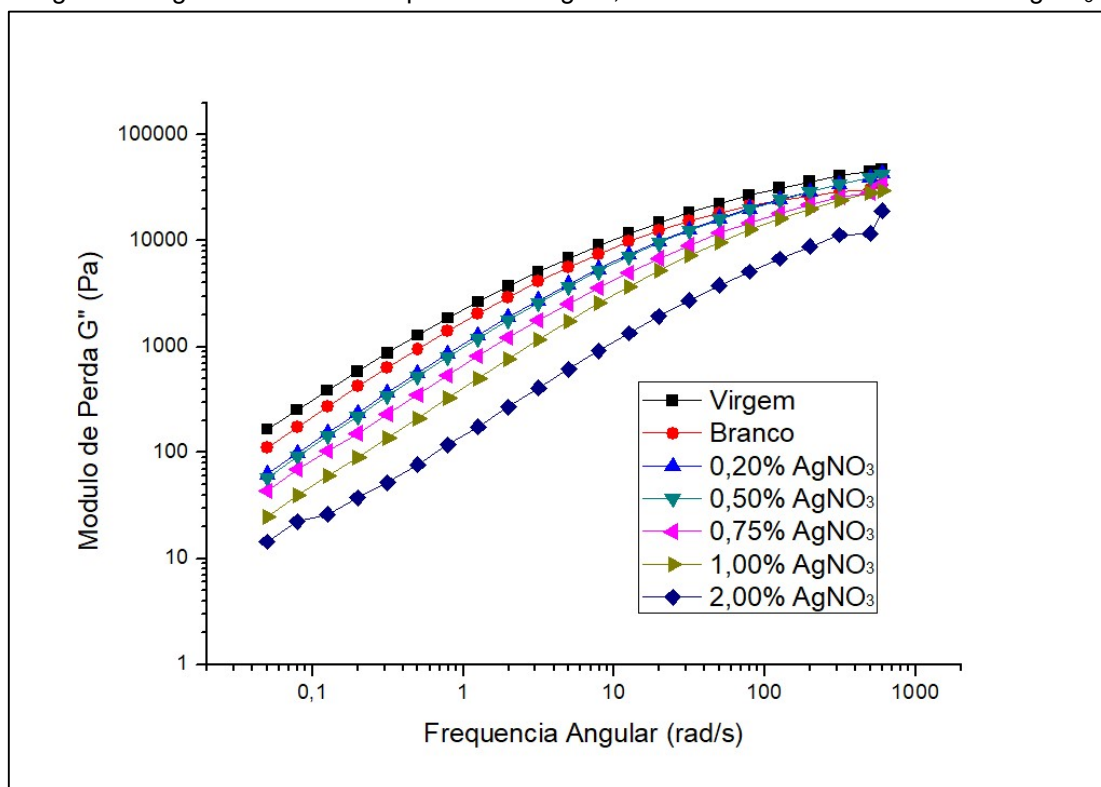


Fonte: o autor.

Em baixas frequências angulares, quanto maior a concentração de nitrato de prata menor o módulo de perda, conforme Figura 20. Em altas frequências angulares, a tendência é que as misturas menos degradadas se aproximem de uma mesma zona vítrea (47). Já a mistura mais degradada (2,00 %m AgNO_3) possui menos emaranhamentos, diminuindo sua capacidade de dissipar energia viscosa,

então possuindo G'' menor que as outras misturas, mesmo a altas frequências angulares.

Figura 20 – gráfico de ω vs. G'' para o PP virgem, PP branco e suas misturas com AgNO_3



Fonte: o autor.

Pode-se analisar qualitativamente o comportamento do polímero relacionando-se o ponto de cruzamento entre $G' = G''$ e sua massa molar/distribuição de massa molar. A Figura 21 nos mostra os gráficos de dispersão onde os pontos de cruzamento $G' = G''$ são plotados. Quanto maior a frequência angular, menor a massa molar e quanto maior o valor de cruzamento entre G' e G'' , mais estreita a curva de distribuição de massa molar (47, 54). Essa é uma maneira clara de perceber o resultado das Tabela 2, 3 e 4, onde a análise de η^* nos forneceu valores de massa molar.

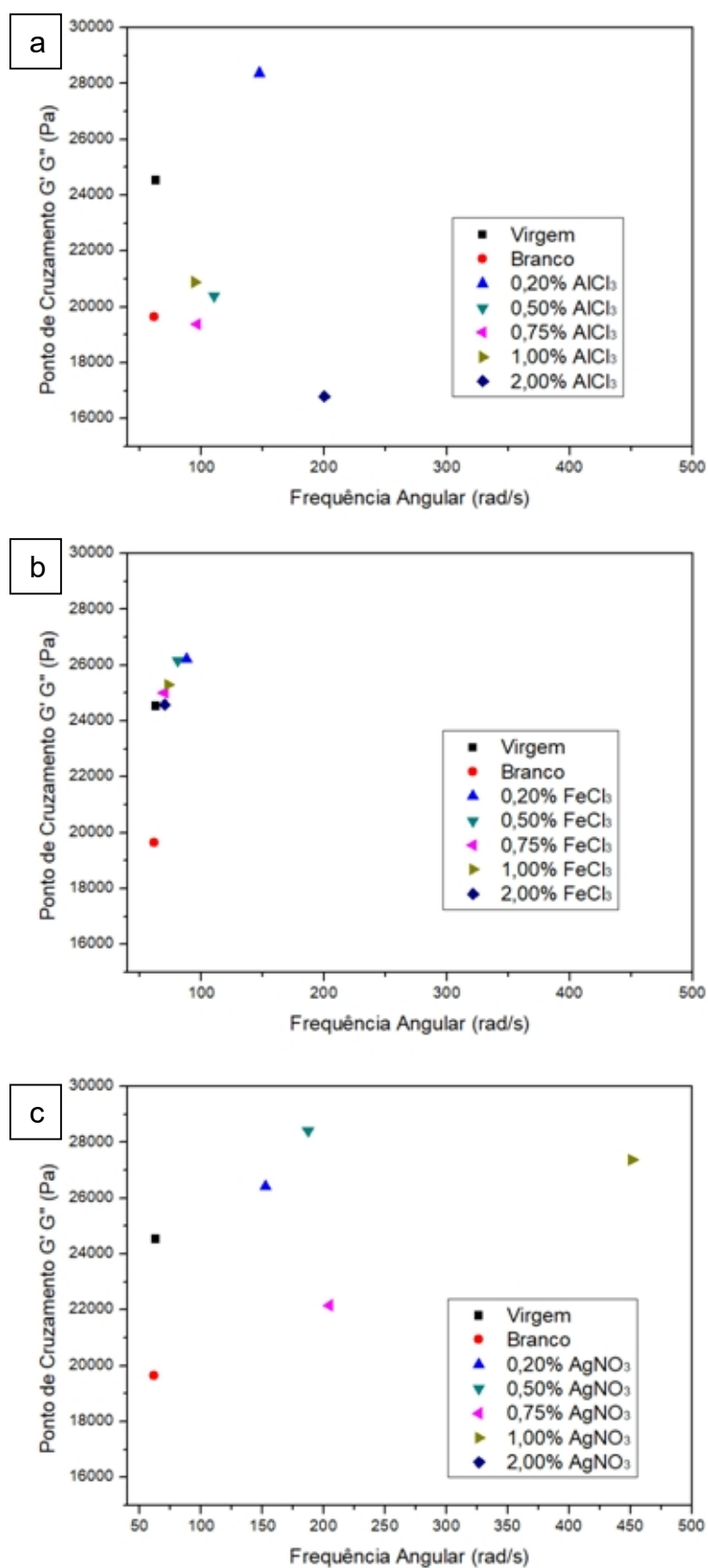
Na Figura 21.a, das misturas do iPP com AlCl_3 , percebe-se que as amostras de 0,20 %m e 2,00 %m tiveram as menores massas molares. Qualitativamente, também é possível perceber que a amostra de 0,20 %m de AlCl_3 obteve a distribuição de massa molar mais estreita. Isso pode explicar o comportamento a altas taxas de cisalhamento da η^* na Figura 12, onde a amostra a 0,20 %m chega a

ter η^* igual a da amostra PP Virgem ou PP Branco. Quanto mais estreita a DMM, menos pseudoplástico é o material, ou seja, a viscosidade decresce menos rapidamente com a frequência angular (ou taxa de cisalhamento) (47).

As misturas de iPP com FeCl_3 estão apresentadas na Figura 21.b. Observa-se que todos os pontos das misturas estão muito próximos entre si, exemplificando qualitativamente que não houve redução na massa molar de forma significativa entre as porcentagens de mistura. A distribuição de massa molar também não teve grandes variações.

A análise qualitativa do ponto de cruzamento $G'=G''$ (Figura 21.c) para as misturas de iPP com AgNO_3 nos faz perceber claramente que quanto maior a concentração de AgNO_3 , mais degradado está o material, pois o ponto de cruzamento acontece em regiões de maiores frequências angulares (47, 54). Na faixa de frequência angular estudada, não houve cruzamento entre G' e G'' para a mistura com 2,00 %m de AgNO_3 , por isso ela não aparece na Figura 21.c. Esse comportamento indica uma alta degradação comparando-se com o material virgem, mesmo resultado apontado pela análise viscosimétrica. Para as misturas de 0,20 %m, 0,50 %m e 1,00 %m não houve uma grande variação na DMM, pois o ponto de cruzamento encontra-se em uma mesma região no eixo Y (Pa).

Figura 21 – gráficos de frequência angular vs ponto cruzamento $G'=G''$ para o PP virgem, PP branco e suas misturas com a. $AlCl_3$; b. $FeCl_3$; c. $AgNO_3$.



Fonte: o autor.

5.2 INFRAVERMELHO

De acordo com o mecanismo proposto por Carrick (21) e confirmado por Sun et. al. (7), os ácidos de Lewis reagem com o polietileno primeiramente formando um carbocátion que ataca as cadeias poliméricas, resultando em macrocarbocátions. Esses macrocarbocátions atraem elétrons das cadeias, que sofrem cisão e formam ligações duplas. Não se encontrou na literatura as reações dos ácidos de Lewis com o polipropileno. Assume-se, então, que o mecanismo seja o mesmo pois tanto PE quanto PP são poliolefinas. Com essa informação, a espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada para analisar o índice de insaturação (II) no polipropileno processado com ou sem a adição dos ácidos de Lewis. A insaturação aparece no espectro de FTIR a 1650 cm^{-1} (33).

Como a câmara do misturador não está completamente preenchida com polímero, oxigênio também faz parte do sistema. Naturalmente, carbonila pode ser obtida durante a degradação do iPP pois radicais alcóxila e peróxido são formados na cadeia polimérica com a presença de oxigênio. Os radicais alcóxila sofrem um processo chamado de cisão- β , e os radicais peróxido sofrem clivagem. Se esses processos ocorrerem em um carbono da cadeia do iPP sem o radical metil ligado a ele, é formada carbonila de aldeído; se há o radical metil, é formada carbonila de cetona. A carbonila de aldeído aparece no espectro de FTIR a 1725 cm^{-1} e a carbonila de cetona a 1715 cm^{-1} (33).

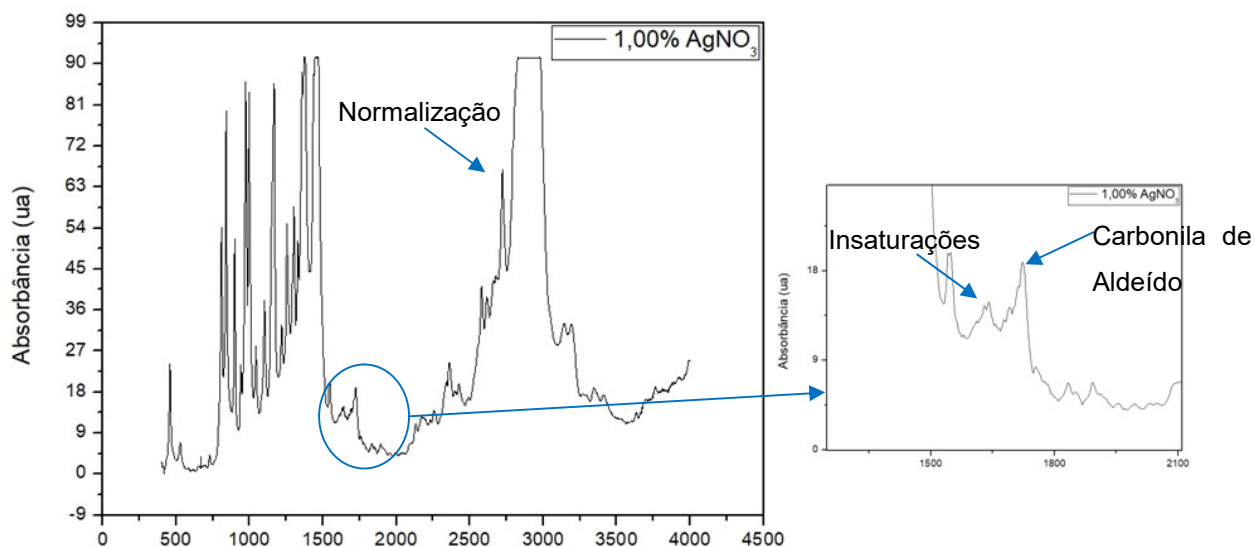
O espectro de FTIR apresentado na Figura 22 é o da amostra de iPP misturado com 1,00 %m de AgNO_3 . Esta amostra foi escolhida apenas como exemplo. No espectro, exemplificam-se os picos de insaturação (1650 cm^{-1}), carbonila de aldeído (1725 cm^{-1}) e o pico de normalização (2722 cm^{-1}).

A Figura 23 mostra os gráficos da concentração de ácido de Lewis (%m) vs. II para o iPP misturado com AlCl_3 , FeCl_3 e AgNO_3 . Pode-se notar que, para as amostras PP Branco e as misturadas com 0,20 %m, 0,50 %m, 0,75% m e 1,00% m de AlCl_3 (Figura 23.a), o índice de insaturação ficou entre 0,20 e 0,24, significando que a concentração de AlCl_3 não varia a formação de duplas ligações. Porém, para 2,00 %m de AlCl_3 , há um aumento no II para 0,32 (aproximadamente 44% de aumento). Esses resultados estão de acordo com a reometria, onde a degradação mais notável ocorreu a 2,00 %m de AlCl_3 , para as misturas com este ácido de Lewis.

A Figura 23.b nos mostra que o infravermelho não conseguiu detectar a formação de duplas ligações em 0,20 %m, 0,50% m e 0,75 %m de FeCl_3 , apesar de o I ser de 0,38 e 0,41 para 1,00 %m e 2,00 %m de FeCl_3 , respectivamente. Apesar de não ter sido mostrada nenhuma degradação nos resultados de reometria, as duplas ligações foram formadas, mas não o suficiente para degradar o material a ponto de diminuir sua massa molar.

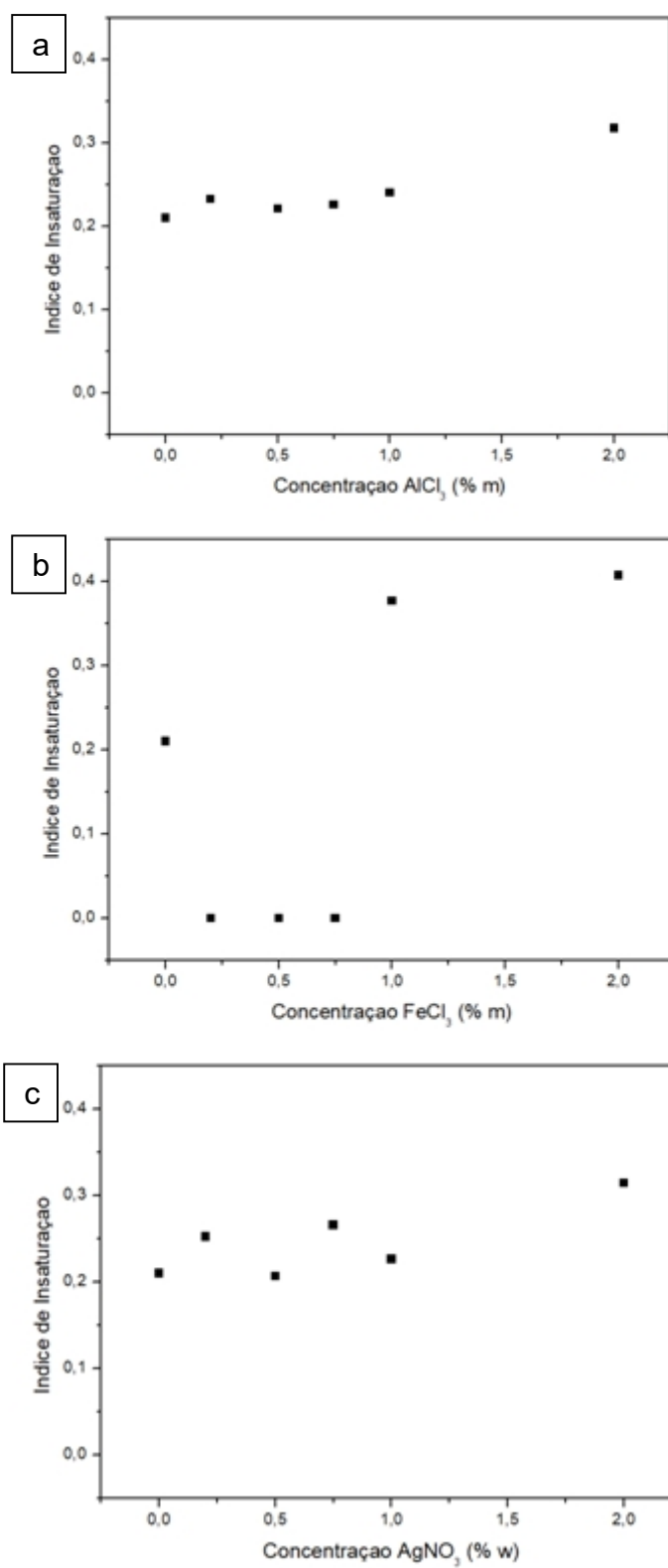
Finalmente, para as amostras de AgNO_3 , uma variação maior ocorreu no índice de insaturação, como pode ser percebido na Figura 23.c. Para 0,20 %m, 0,50% m, 0,75% m e 1,00 %m, o I foi de 0,25, 0,21, 0,27 e 0,23, respectivamente. Para 2,00 %m de AgNO_3 , o I foi de 0,31. Apesar do AgNO_3 ter sido o ácido de Lewis que causou a maior degradação no iPP, de acordo com os testes de reometria, o AgNO_3 não teve o maior índice de insaturação entre os ácidos de Lewis estudados.

Figura 22 – Espectro de FTIR da amostra de 1,00 %m de AgNO_3 , exemplificando os picos de normalização (2722 cm^{-1}), insaturações (1650 cm^{-1}) e carbonila de aldeído (1725 cm^{-1}).



Fonte: o autor.

Figura 23 - Gráficos de concentração de ácidos de Lewis (%m) vs. Índice de Insaturação (II) para o iPP misturado com a. AlCl_3 ; b. FeCl_3 ; c. AgNO_3 .

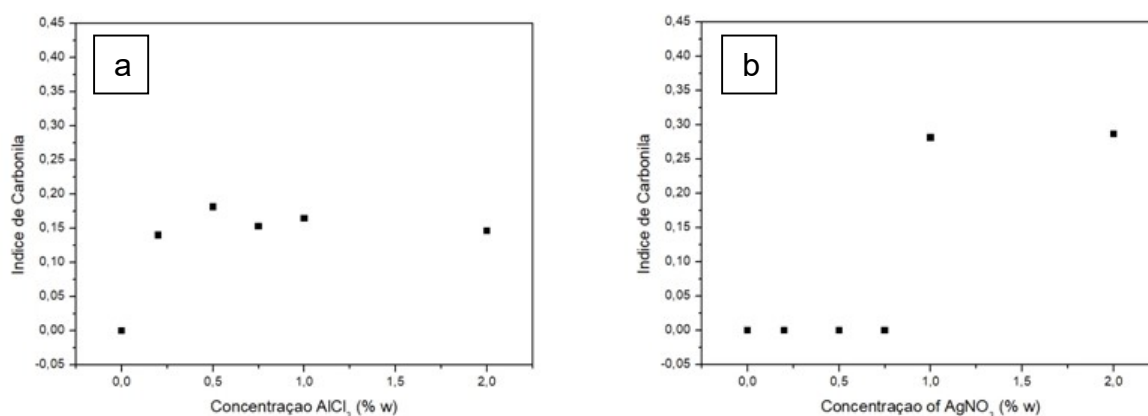


Fonte: o autor.

Não foram detectados traços de carbonila, utilizando-se a espectroscopia por infravermelho, nas misturas com FeCl_3 , provando novamente que o FeCl_3 não é um ácido de Lewis que favorece a degradação do iPP nas condições de processamento. Carbonila de aldeído foi obtida como subproduto nas misturas de iPP com AlCl_3 e AgNO_3 . O pico aparece a 1725 cm^{-1} (33, 69).

A Figura 24 apresenta os resultados dos índices de carbonila (IC). Nas misturas com AlCl_3 (Figura 24.a), o índice de carbonila mantém-se em uma média de 0,16. Pode ser concluído, então, que a concentração de AlCl_3 não afeta a formação de carbonila, apesar da sua presença faça com que carbonila seja obtida durante o processamento. Par o AgNO_3 , o pico de carbonila de aldeído apareceu apenas nas concentrações de 1,00 %m e 2,00% m, e o índice de carbonila é 0,28 e 0,29 respectivamente, conforme Figura 24.b. Comparando-se os resultados das concentrações de 2,00 %m de AlCl_3 e 2,00 %m de AgNO_3 , confirma-se que o AgNO_3 possui uma maior reatividade com o iPP, pois forma basicamente a mesma quantidade de insaturação, porém uma quantidade significativamente maior de carbonila de aldeído, que contribui para o abaixamento da \overline{M}_w conforme resultados de reometria.

Figura 24 - Gráficos de concentração de ácidos de Lewis (%m) vs. Índice de Carbonila (IC) para o iPP misturado com a. AlCl_3 ; b. AgNO_3 .



Fonte: o autor.

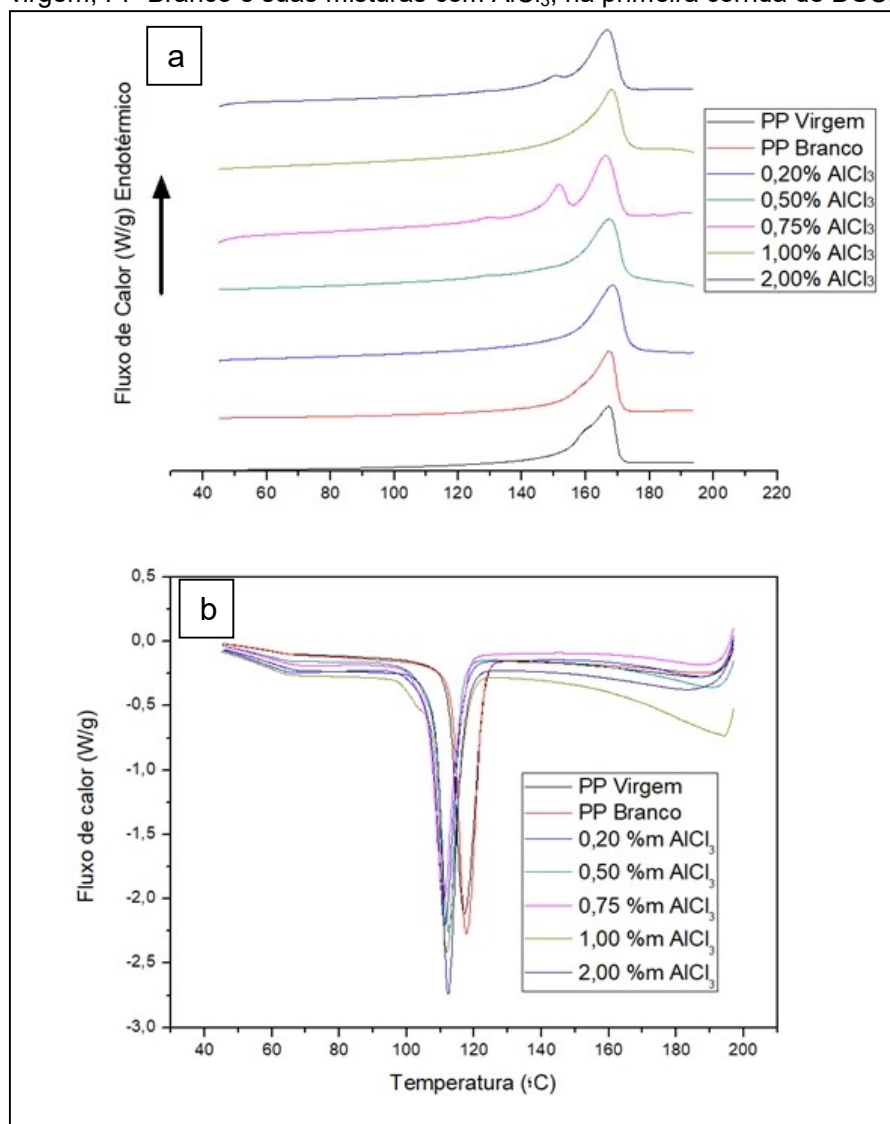
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 25 apresenta os termogramas de fusão (25.a) e de cristalização (25.b) do DSC para a primeira corrida, para as amostras de PP virgem, PP branco, e misturas com AlCl_3 . Nesta análise, pode-se verificar a influência do processamento nas amostras. Percebe-se que não há variação significativa no ponto de fusão. Porém, com 0,75 %m há um pico na temperatura de 151,77 °C, bem pronunciado. O mesmo pico ocorre menos pronunciadamente na mistura com 2,00 %m de AlCl_3 , na temperatura de 150,71 °C. O ponto de fusão do cloreto de alumínio utilizado é de 190 °C, então se descarta a ideia de que este pico seja do cloreto de alumínio. Uma hipótese é que o mesmo seja relativo à formação de fase β (hexagonal) do PP durante o processamento. O pico a 167,62 °C seria pertencente à fase α (monoclínica). Varga e Tóth, em seus estudos, indicam que o pico de fusão da fase β do PP no DSC aparece entre 420 K e 430 K (146,85 °C e 156,85 °C) (74, 75). Varga compara uma amostra de iPP com fase β onde a fusão começa a partir da temperatura de cristalização, com uma amostra que foi resfriada a temperatura ambiente e depois fundida. Na amostra fundida a partir da temperatura de cristalização isotérmica (127,85 °C), há a presença apenas do pico da fase β . Na amostra resfriada a temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento baixa (2,5 °C/min) há um pico endotérmico de fusão da fase β , um pico exotérmico de recristalização da fase β em fase α , e um pico endotérmico de fusão da fase α (75). Este comportamento não apareceu na Figura 25, pois a cristalização da mistura não foi isotérmica e se utiliza uma taxa de aquecimento maior (10 °C/min), esta última variável reportada por Varga (74). A presença de fase β , porém, só pode ser confirmada com o auxílio de outras técnicas, como difração de raios-X e microscopia óptica.

Outra explicação plausível para a presença de um segundo pico a 151,77 °C na amostra de PP com 0,75 %m de AlCl_3 seria o fenômeno de fusão-recristalização de cristais. Assim que alguns cristais menores são fundidos, o material polimérico ainda está orientado, então ele recristaliza para formar lamelas ligeiramente mais estáveis (mais grossas), com maior temperatura de fusão. Esse processo continua até que não haja a possibilidade de ganhar mais estabilidade na recristalização dentro da grande quantidade de lamelas existentes. Então, essas lamelas presentes

em grande quantidade devem se fundir sem permitir nova recristalização, obtendo-se a fusão completa do material. (76)

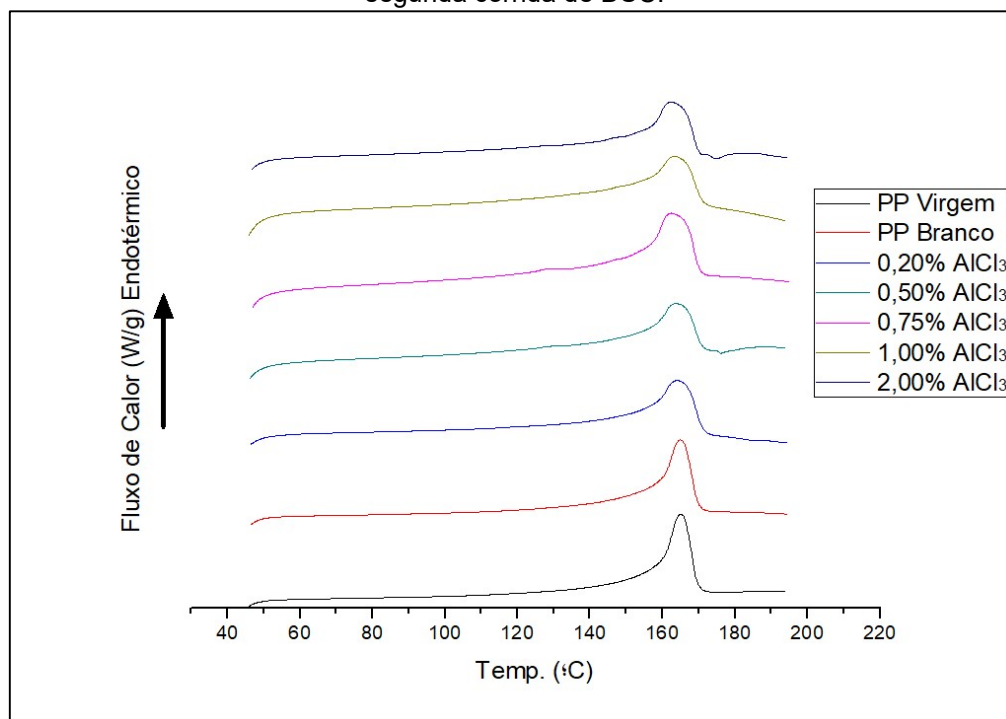
Figura 25 – a. termogramas de fusão e b. termogramas de cristalização, ambos para o PPH301 virgem, PP Branco e suas misturas com AlCl_3 , na primeira corrida de DSC;



Fonte: o autor.

Observa-se, na Figura 26, os termogramas de fusão para a segunda corrida do DSC com o PP Virgem, PP branco e as misturas com AlCl_3 . Observa-se que não há variação significativa na temperatura de fusão, e há um alargamento visível no pico do DSC, especialmente nas misturas com o cloreto de alumínio. Este alargamento pode aparecer devido à larga distribuição de cristais do polímero na presença do sal (que pode atuar como agente nucleante), e também devido ao fenômeno de fusão-recristalização. (77)

Figura 26 – termogramas de DSC para o PPH301 virgem, PP Branco e suas misturas com AlCl_3 , na segunda corrida de DSC.



Fonte: o autor.

A Tabela 5 apresenta os valores de temperatura de fusão (T_m) para a primeira e a segunda corrida do DSC; os valores de porcentagem de cristalinidade (X_c), também para a primeira e a segunda corrida do DSC; e os valores de temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de início de cristalização no resfriamento (T_{onset}) para o PP virgem, PP branco e para as misturas com 0,20 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % e 2,00 % em massa de Cloreto de Alumínio. Os valores de T_c e T_{onset} não tiveram variação significativa da primeira para a segunda corrida, então se utilizou os valores da primeira cristalização. Os valores da corrida 1, apresentados na Tabela 5, indicam os valores obtidos após o processamento do PP e suas misturas no processador interno, conforme item 4.2.1 deste trabalho. Percebe-se que a adição do AlCl_3 como agente pró-degradante não variou significativamente a T_m pós-processamento do PP. A segunda corrida no DSC deve ser feita pois a primeira corrida apaga a história térmica do polímero, isto é, elimina efeitos dos processos de aquecimento/resfriamento aos quais a amostra foi submetida e que podem alterar a cristalinidade da amostra. Após o primeiro aquecimento, todas as amostras são resfriadas da mesma maneira, podendo ser comparadas em condições idênticas (30).

Tabela 5 – Valores obtidos na análise de DSC de T_m , X_c , T_c e T_{onset} para o PP virgem, PP branco, e as misturas com 0,20 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % e 2,00 % em massa de cloreto de alumínio.

Amostra	T_m (°C) Corrida 1	T_m (°C) Corrida 2	X_c Corrida 1	X_c Corrida 2	T_c (°C)	T_{onset} (°C)
PP Virgem	167,62	165,35	43,93 %	47,96 %	117,40	123,53
PP Branco	167,60	164,76	43,66 %	49,50 %	117,46	122,80
0,20 % $AlCl_3$	167,68	163,16	59,08 %	57,84 %	111,33	116,34
0,50 % $AlCl_3$	167,91	164,33	56,17 %	47,48 %	112,19	116,19
0,75 % $AlCl_3$	167,62	164,08	49,42 %	57,13 %	111,61	115,95
1,00 % $AlCl_3$	167,82	162,91	55,34 %	55,52 %	111,45	117,29
2,00 % $AlCl_3$	166,54	162,20	51,58 %	54,65 %	112,33	116,91

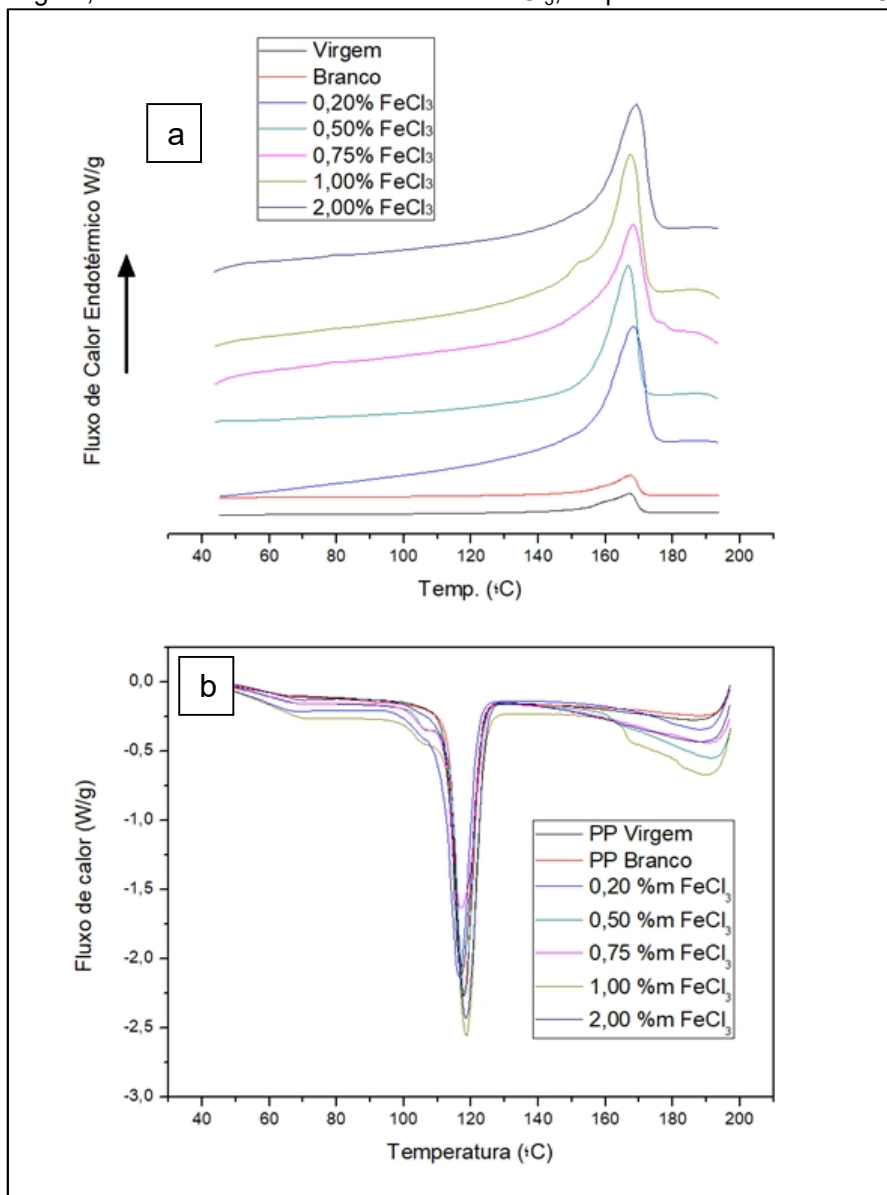
Fonte: o autor.

Na corrida 2, percebe-se uma pequena variação na temperatura de fusão do material com a adição do $AlCl_3$. Com 0,20 %m do sal, a variação foi maior que com 0,50 %m e 0,75 %m. A partir de 0,50 %m, quanto maior a concentração de sal, menor a temperatura de fusão. A variação, porém, não foi significativa e, de acordo com Natta et. al., a variação da temperatura de fusão é limitada (de 168 °C a 175 °C) para o PP com massas molares viscosimétricas médias entre 30.000 g/mol e 100.00 g/mol (78). Essa variação de T_m na segunda corrida indica que houve variação na massa molar do polímero, mas ela pode não ter sido significativa, e não foi proporcional a concentração do cloreto de alumínio. Então, percebe-se que ocorreu degradação no PP processado em misturador interno com $AlCl_3$.

Misturando-se o cloreto de alumínio com o PP, houve redução na T_c e na T_{onset} do material. Essa redução não é proporcional a estas concentrações de sal utilizadas, porém, na média, é uma redução de 5,65 °C para T_c e 6,63 °C para T_{onset} . temperatura de cristalização. No trabalho de Carvalho et. al. (69), observou-se um aumento da T_c no PPH603 da Braskem na presença do pró-oxidante comercial d2w[®].

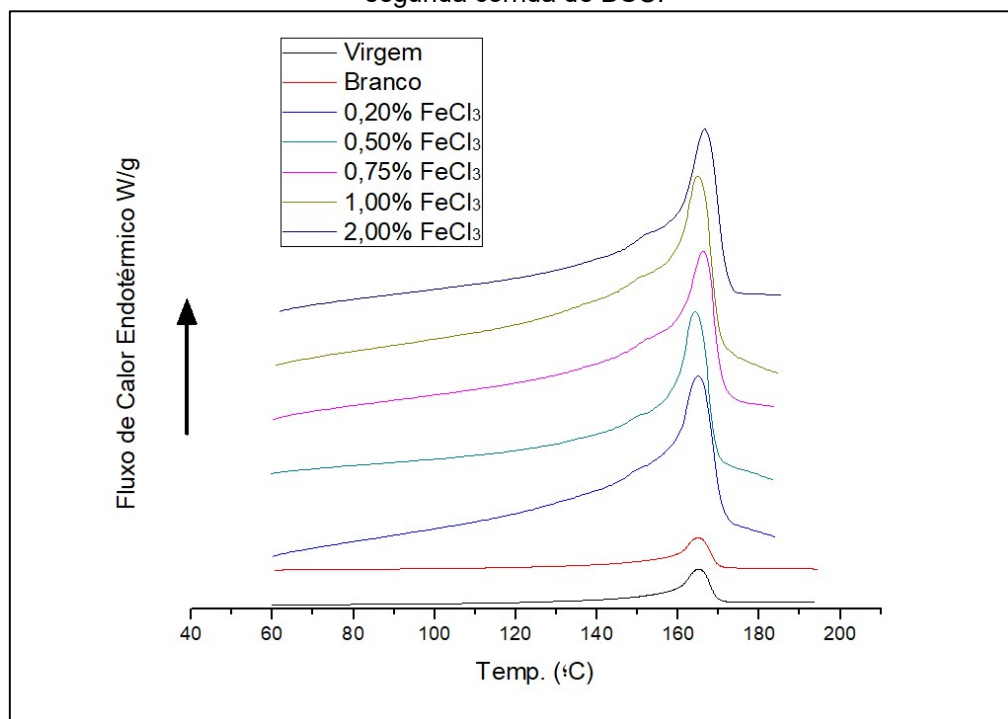
A Figuras 27 mostram os termogramas de fusão na primeira corrida do DSC (27.a) e os termogramas de cristalização (27.b), também na primeira corrida. Já a Figura 28 mostra os picos de fusão das misturas de iPP com $FeCl_3$ na segunda corrida do DSC. Nota-se que não houve diferença na temperatura de fusão, e que não houve um segundo pico na fusão do polímero. Apenas um leve desvio na curva a aproximadamente 152 °C na mistura de 1,00 %m $FeCl_3$, atribuído ao fenômeno de fusão-recristalização do polímero (76).

Figura 27 – a. termogramas de fusão e b. termogramas de cristalização, ambos para o PPH301 virgem, PP Branco e suas misturas com FeCl_3 , na primeira corrida de DSC;



Fonte: o autor.

Figura 28 – termogramas de DSC para o PPH301 virgem, PP Branco e suas misturas com FeCl_3 , na segunda corrida de DSC.



Fonte: o autor.

A Tabela 6 apresenta os valores de T_m , X_c , T_c e T_{onset} para o PP virgem, PP branco e para as misturas com 0,20 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % e 2,00 % em massa de cloreto férrico. Quanto aos valores de T_m , percebe-se que não há variações da ordem de 1 °C do PP virgem para as misturas, assim fornecendo a primeira indicação que não houve degradação no material nas misturas com FeCl_3 .

Tabela 6 – Valores obtidos na análise de DSC de T_m , X_c , T_c e T_{onset} para o PP virgem, PP branco, e as misturas com 0,20 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % e 2,00 % em massa de cloreto férrico.

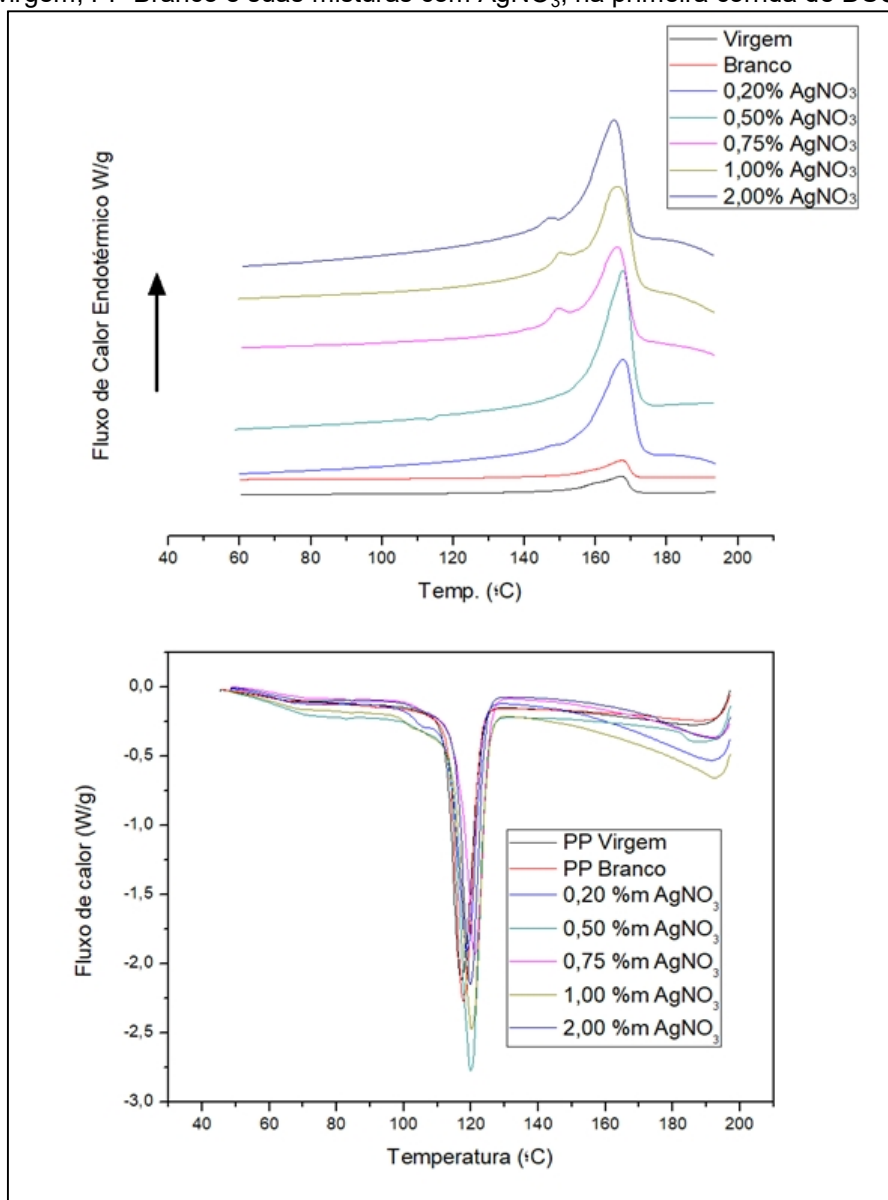
Amostra	T_m (°C)	T_m (°C)	X_c	X_c	T_c (°C)	T_{onset} (°C)
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 1	Corrida 2		
PP Virgem	167,62	165,35	43,93%	47,96%	117,40	123,53
PP Branco	167,60	164,76	43,66%	49,50%	117,46	122,80
0,20% FeCl_3	168,44	164,88	44,95%	54,67%	116,49	121,84
0,50% FeCl_3	167,15	164,23	46,26%	49,57%	117,49	122,53
0,75% FeCl_3	167,60	165,27	48,27%	54,19%	118,72	125,35
1,00% FeCl_3	167,39	164,76	50,73%	53,11%	118,86	124,03
2,00% FeCl_3	169,02	166,57	42,75%	48,60%	118,25	124,37

Fonte: o autor.

Para as misturas de 0,20 %m, 0,75 %m e 1,00 %m, houve aumento na porcentagem de cristalinidade X_c do material. Como, a princípio, não ocorreu degradação significativa no material, esse aumento da porcentagem de cristalinidade pode ser proveniente da atuação do FeCl_3 como agente nucleante no polímero, alterando a distribuição dos cristais no iPP, assim aumentando sua cristalinidade total. As temperaturas de T_c e T_{onset} não tiveram variações significativas na presença do FeCl_3 , sendo a maior variação de + 1,46 °C para a mistura de iPP com 1,00 %m de FeCl_3 . Esta diferença pode ser considerada dentro da margem de erro do calorímetro.

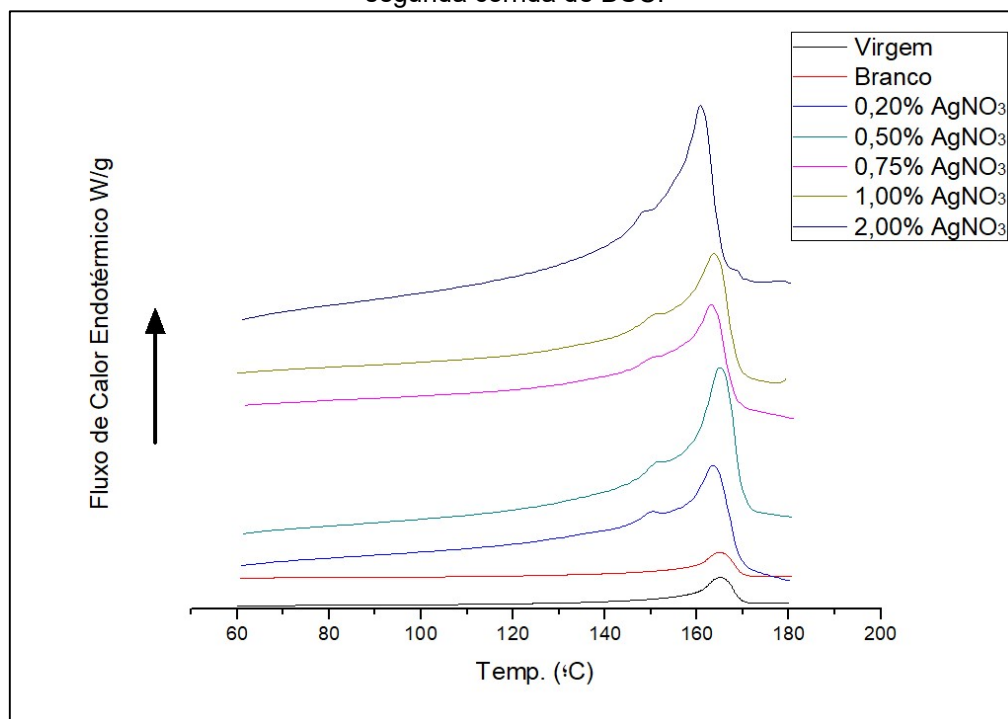
A Figura 29 mostra os picos de fusão das misturas de iPP com AgNO_3 na primeira corrida do DSC (29.a) e os picos de cristalização, também na primeira corrida (29.b). A Figura 30 mostram os picos de fusão na segunda corrida do DSC. Na primeira corrida (Figura 29), nota-se um desvio na curva, que pode ser interpretado como um pico, na faixa de 149 °C para as misturas de 0,75 %m e 1,00 %m; e 147 °C para a mistura de 2,00 %m de AgNO_3 . Esse pico pode ser, novamente, a formação de fase β (74,75) ou o fenômeno de fusão-recristalização (75). Na Figura 30 (segunda corrida do DSC), o mesmo pico ocorre na faixa de 149 °C para todas as misturas, porém, desta vez, menos pronunciado.

Figura 29 – a. termogramas de fusão e b. termogramas de cristalização, ambos para o PPH301 virgem, PP Branco e suas misturas com AgNO_3 , na primeira corrida de DSC;



Fonte: o autor.

Figura 30 – termogramas de DSC para o PPH301 virgem, PP Branco e suas misturas com AgNO_3 , na segunda corrida de DSC.



Fonte: o autor.

A Tabela 7 apresenta os valores de T_m , X_c , T_c e T_{onset} para o PP virgem, PP branco e para as misturas com 0,20 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % e 2,00 % em massa de nitrato de prata. Nos valores de T_m obtidos na corrida 2, observa-se uma diminuição da temperatura de fusão, não proporcional a concentração de AgNO_3 , porém significativa pois, a 2,00 %m de AgNO_3 ocorre uma diferença de $-3,80$ °C, indicando que pode ter havido degradação termo-oxidativa no material, porém não o suficiente para diminuir a massa molar para menos de 30.000 g/mol (78). A porcentagem de cristalinidade X_c não variou significativamente com a concentração de AgNO_3 na mistura, indicando que o ácido de Lewis não é um agente nucleante nestas concentrações.

Analisando-se a T_c do material, percebe-se um aumento nessa temperatura com a adição de AgNO_3 , não proporcional a concentração do mesmo. Em média, o aumento foi de 2,86 °C. Isso indica que a adição do nitrato de prata no iPP é favorável ao processamento do iPP por injeção, pois pode diminuir o seu tempo de resfriamento no molde (69). O Aumento na T_{onset} foi menor, sendo 1,19 °C em média, e pode ter ocorrido dentro da faixa de erro do calorímetro.

Tabela 7 – Valores obtidos na análise de DSC de T_m , X_c , T_c e T_{onset} para o PP virgem, PP branco, e as misturas com 0,20 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % e 2,00 % em massa de nitrato de prata.

Amostra	T_m (°C) Corrida 1	T_m (°C) Corrida 2	X_c Corrida 1	X_c Corrida 2	T_c (°C)	T_{onset} (°C)
PP Virgem	167,62	165,35	43,93%	47,96%	117,40	123,53
PP Branco	167,60	164,76	43,66%	49,50%	117,46	122,80
0,20% AgNO ₃	167,53	163,29	45,90%	49,18%	118,51	123,48
0,50% AgNO ₃	167,92	164,61	46,22%	49,05%	120,08	124,89
0,75% AgNO ₃	165,77	162,89	49,45%	43,70%	122,13	125,58
1,00% AgNO ₃	166,90	163,76	45,66%	47,32%	120,31	125,19
2,00% AgNO ₃	165,60	161,55	46,00%	50,01%	120,28	124,46

Fonte: o autor.

5.4 BIODEGRADAÇÃO

5.4.1 Seleção das bactérias com potencial de biodegradação do iPP

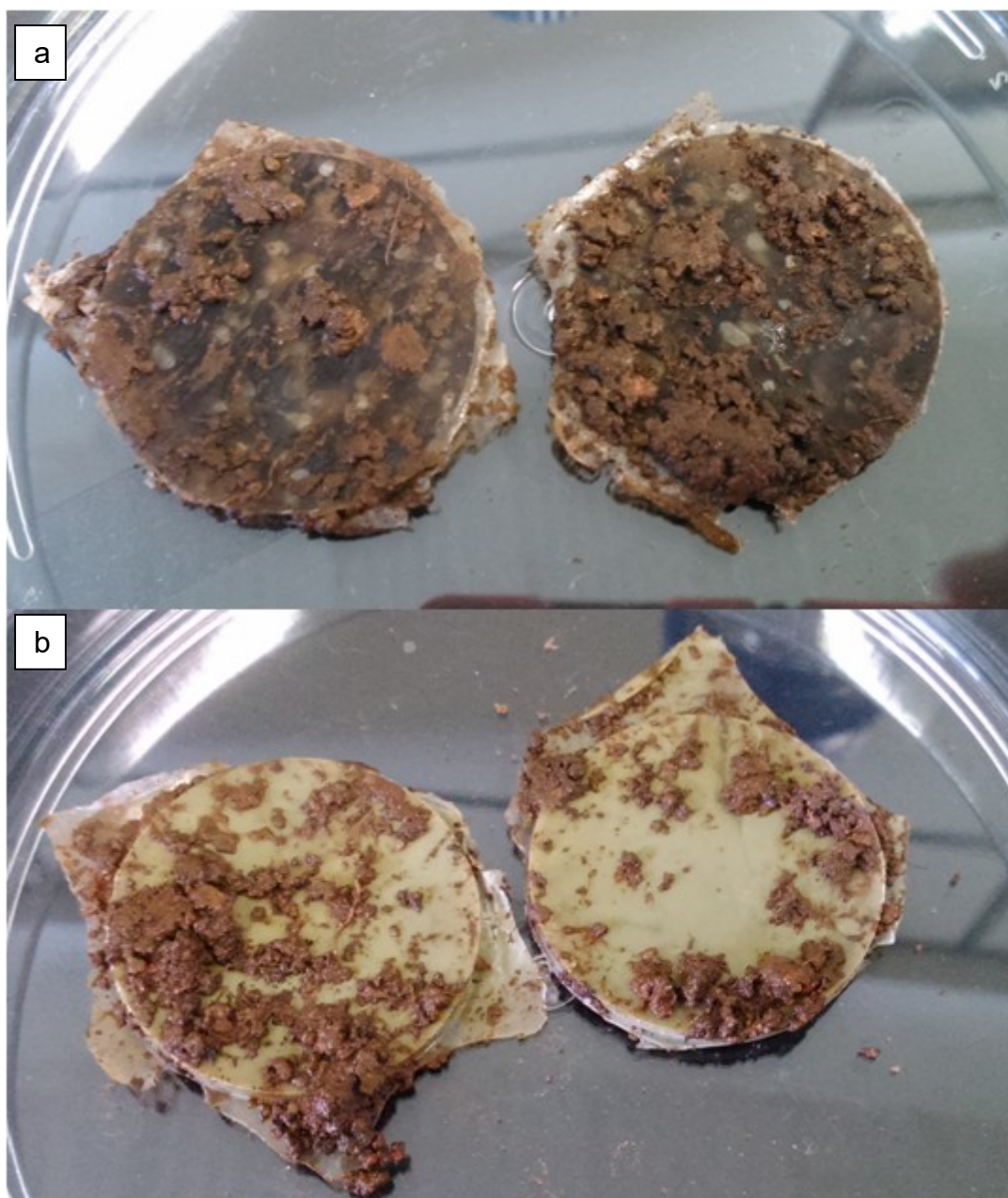
Sabe-se que cada solo de determinada região possui uma microbiota diferente, e tanto a competição entre as bactérias quanto o ambiente afetam a abundância, composição e as funções codificadas dos genes das comunidades bacterianas e fúngicas (63). Devido a este fato e aos resultados obtidos nos testes de degradação do iPP, escolheu-se analisar a biodegradação das misturas de iPP com 2,00 %m de AlCl₃ e 2,00 %m de AgNO₃ em solo obtido próximo a uma refinaria de petróleo. As amostras escolhidas foram as que mais degradaram e o solo foi escolhido por ser um solo próximo de onde a refinaria produz propano, que é uma das matérias primas do polipropileno. Então, as bactérias do *topsoil* podem já estar pré-selecionadas por afinidade a este tipo de material.

Seguindo-se os procedimentos do item 4.2.5 deste trabalho, após os 40 dias de enterro dos filmes no solo, verificou-se a formação de biofilme nas amostras de iPP com 2,00 %m de AlCl₃ e 2,00 %m de AgNO₃, conforme Figura 31. Percebe-se a adesão da terra nas amostras de polímero, indicando a formação de biofilme nos filmes poliméricos.

O biofilme do solo foi, então, retirado dos filmes poliméricos e adicionado a uma solução salina de 0,9 g/L, e foi diluído seriadamente para ser plaqueado em meio LB. Após o plaqueamento, utilizou-se a diluição de 10⁻² para a contagem das colônias de bactérias (Unidades Formadoras de Colônias – UFC) que cresceram no

meio. Cada filme polimérico foi plaqueado em uma placa de Petri em duplicata. A contagem das bactérias está disposta na Tabela 8.

Figura 31 - fotos dos filmes poliméricos após 40 dias enterrados em solo da refinaria a. IPP misturado com 2,00% m de AlCl_3 ; b. IPP misturado com 2,00% m de AgNO_3 .



Fonte: o autor.

Tabela 8 – Contagem de bactérias de biofilme de solo da refinaria nas amostras de filmes poliméricos de iPP, plaqueadas em meio LB

Filme Polimérico	Pró-degradante	Concentração de pró-degradante (%m)	Placa	Contagem de colônias de bactérias (UFC)
1	AlCl ₃	2,00	1	2,92.10 ²
1	AlCl ₃	2,00	2	3,36.10 ²
2	AlCl ₃	2,00	1	3,86.10 ²
2	AlCl ₃	2,00	2	4,13.10 ²
3	AgNO ₃	2,00	1	2,06.10 ²
3	AgNO ₃	2,00	2	1,78.10 ²
4	AgNO ₃	2,00	1	2,59.10 ²
4	AgNO ₃	2,00	2	2,48.10 ²

Fonte: o autor.

Após esse procedimento, montou-se a coleção em si conforme item 4.2.5 deste trabalho. No total, obteve-se uma coleção com 32 isolados bacterianos provenientes do biofilme do PP misturado com 2,00 %m de AlCl₃ e 46 isolados bacterianos provenientes do biofilme do PP misturado com 2,00 %m de AgNO₃, totalizando 78 bactérias. A seleção dessas bactérias para o teste de biodegradação em si foi feita conforme item 4.2.6 deste trabalho. Em estudo na literatura, normalmente o polímero é colocado na presença da bactéria selecionada em meio mineral, sendo o polímero a única fonte de carbono das bactérias (4, 54). Por isso, a seleção das bactérias foi feita utilizando-se o meio mineral (MM – neste caso com adição de glucose, pois não há outra fonte de carbono para as bactérias) que seria utilizado no ensaio de biodegradação. Das 78 bactérias, 6 cresceram no meio mineral, sendo 4 bactérias provenientes do biofilme do polímero modificado com AlCl₃ e 2 bactérias do biofilme do polímero modificado com AgNO₃. Então, essas bactérias foram utilizadas nos testes de biodegradação.

5.4.2 Ensaio de Biodegradação

Apresenta-se, na Tabela 9, os resultados da medição de densidade óptica (DO) nos meios em cada ensaio de biodegradação. Duas condições essenciais foram utilizadas no ensaio: 1^a - deixar o polímero como única fonte de carbono no meio mineral; 2^a – adicionar glucose no meio mineral para auxiliar o crescimento das bactérias. O MIX 1 é um mix dos 4 isolados bacterianos obtidos do biofilme do iPP

modificado com AlCl_3 e o MIX 2 é um mix dos 2 isolados bacterianos provenientes do biofilme do iPP modificado com AgNO_3 .

Alguns dados interessantes podem ser extraídos da análise da Tabela 9. Analisando-se o iPP Virgem, percebe-se que a glucose é um fator essencial para o crescimento das bactérias. A DO após 24 horas aumentou mais nos ensaios utilizando-se glucose do que nos ensaios sem glucose, tanto para o MIX 1 quanto para o MIX 2. Após os 35 dias, os resultados mantiveram-se praticamente constantes, com exceção do iPP Virgem+MIX 2 com glucose, no qual houve um aumento na DO após 35 dias se comparado com as 24 h. Porém o resultado final manteve-se muito próximo do iPP Virgem+Mix 1. Isso nos mostra que o iPP virgem pode ser fonte de carbono para as bactérias, mas não para manter um crescimento sustentável por um longo período. Como a massa molar do iPP virgem é maior do que a do iPP degradado, as cadeias poliméricas são maiores, dificultando o acesso das bactérias aos compostos de carbono de menor massa molar que são ideais para o crescimento das mesmas (5, 13, 41).

Tabela 9 – Resultados da medição de densidade óptica (DO) nos meios em cada ensaio de biodegradação

Mistura	Com Glucose?	Mix	Massa de polímero (g)	DO - Inicial	DO - 24 h	DO - 35 dias
iPP Virgem	Sim	MIX 1	0,0406	0,050	1,263	1,529
iPP Virgem	Não	MIX 1	0,0254	0,050	0,114	0,100
iPP Virgem	Sim	MIX 2	0,0317	0,050	0,838	1,460
iPP Virgem	Não	MIX 2	0,0206	0,050	0,300	0,287
2,00 %m AlCl_3	Sim	MIX 1	0,1241	0,050	1,873	1,433
2,00 %m AlCl_3	Não	MIX 1	0,1093	0,050	0,179	0,219
2,00 %m AgNO_3	Sim	MIX 2	0,1249	0,050	0,870	1,042
2,00 %m AgNO_3	Não	MIX 2	0,0962	0,050	0,057	0,066

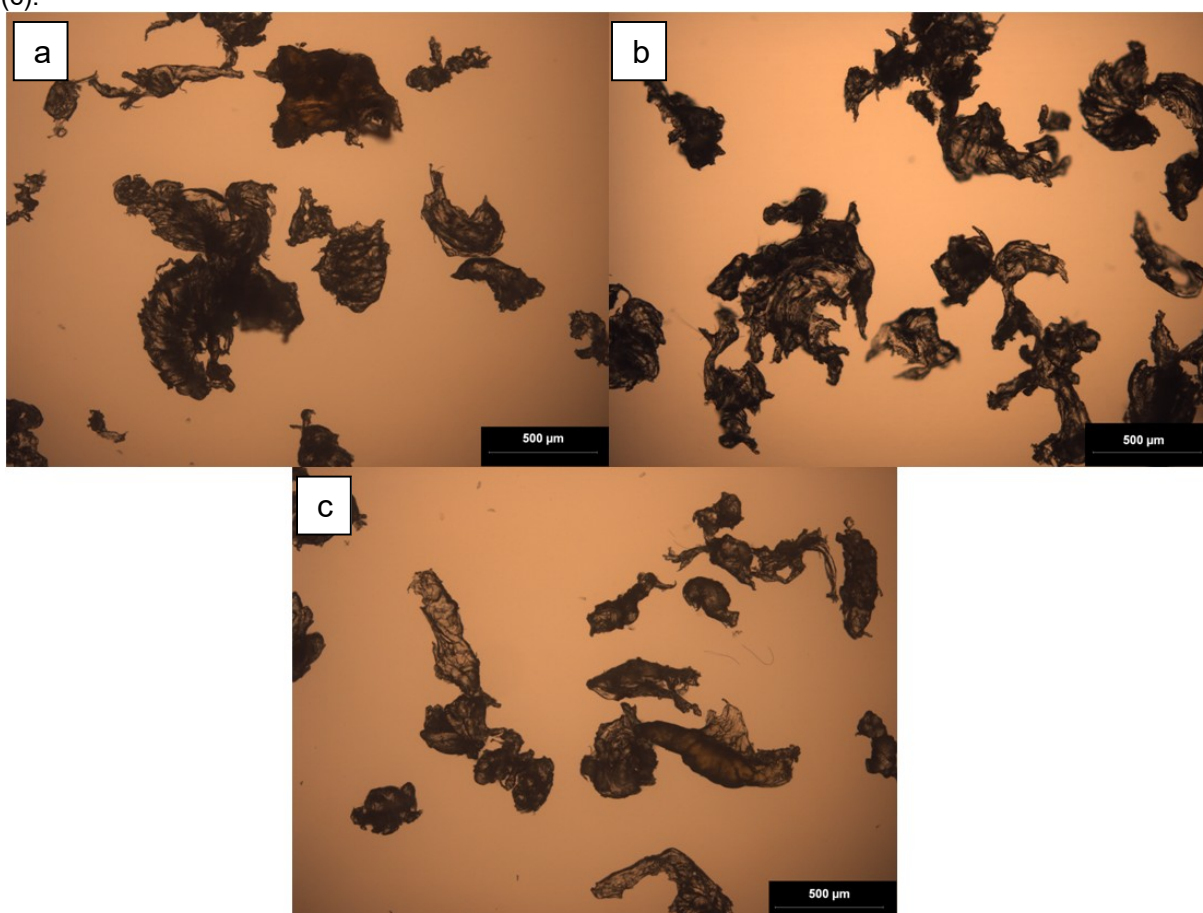
Fonte: o autor.

Analisando-se a densidade óptica para o iPP modificado com 2,00 %m de AlCl_3 e 2,00 %m de AgNO_3 , percebe-se o mesmo comportamento em relação ao iPP virgem, ou seja, onde existia glucose no meio, obteve-se um maior crescimento das bactérias. A única exceção é iPP com 2,00 %m de AgNO_3 sem glucose, no qual não houve crescimento considerável de bactérias. Isto se deve ao fato da prata ser prejudicial ao crescimento das mesmas (59, 60, 61). Então, apesar do polímero ter a maior condição de degradação (conforme análises reológicas, de DSC e

infravermelho), a prata presente no ácido de Lewis não fornece uma situação ideal para o crescimento sustentável das bactérias, mesmo elas sendo provenientes do biofilme formado no próprio polímero modificado com nitrato de prata.

O ensaio de biodegradação foi realizado com o polímero em forma de pó. A Figura 32 mostra o pó de iPP antes da biodegradação (29.a), depois da biodegradação na condição com glucose (29.b), e depois da biodegradação na condição sem glucose (29.c), com um aumento de 50 vezes. Percebe-se, que não houve alteração observável na superfície do polímero para este nível de aumento, indicando que, mesmo realizando-se o teste em meio líquido, o meio não alterou as características do polímero.

Figura 32 - Imagens de microscopia óptica do microplástico antes da biodegradação (a), depois da biodegradação na condição com glucose (b), e depois da biodegradação na condição sem glucose (c).

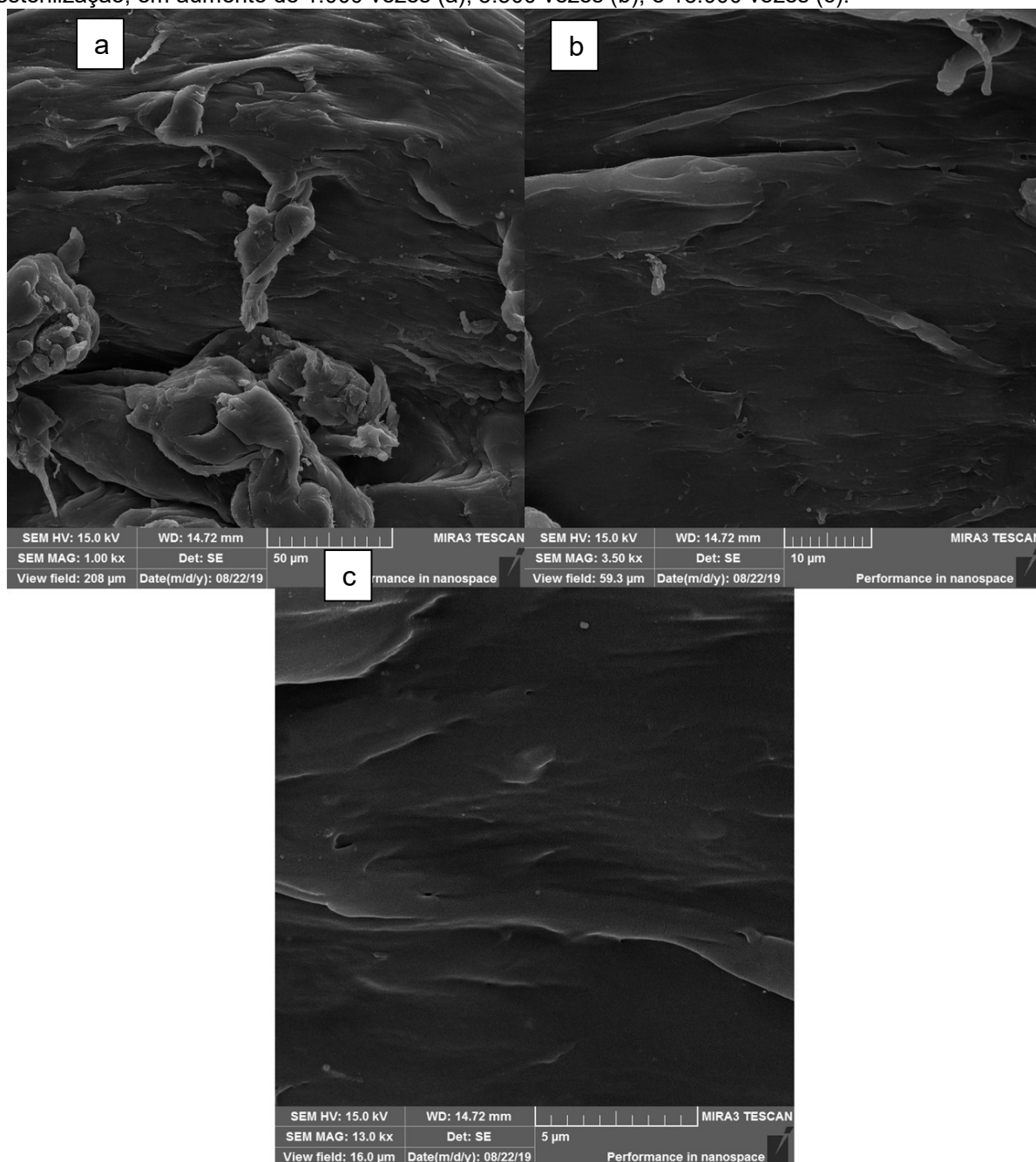


Fonte: o autor.

Para verificação da adesão e da morfologia das bactérias nos polímeros modificados, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra-se uma técnica eficaz. Primeiramente analisa-se a Figura 33, que mostra as imagens obtidas por

MEV da amostra do polímero virgem após o tratamento de esterilização das amostras (24 horas a temperatura ambiente em álcool etílico 96 °GL). Observa-se que não há nenhuma bactéria nas amostras. Esta forma de controle indica que a esterilização foi eficiente e que o polímero pode ser utilizado para os testes pois não há interferência de bactérias externas.

Figura 33 - imagens de MEV do microplástico iPP virgem antes dos testes de biodegradação, após esterilização, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).

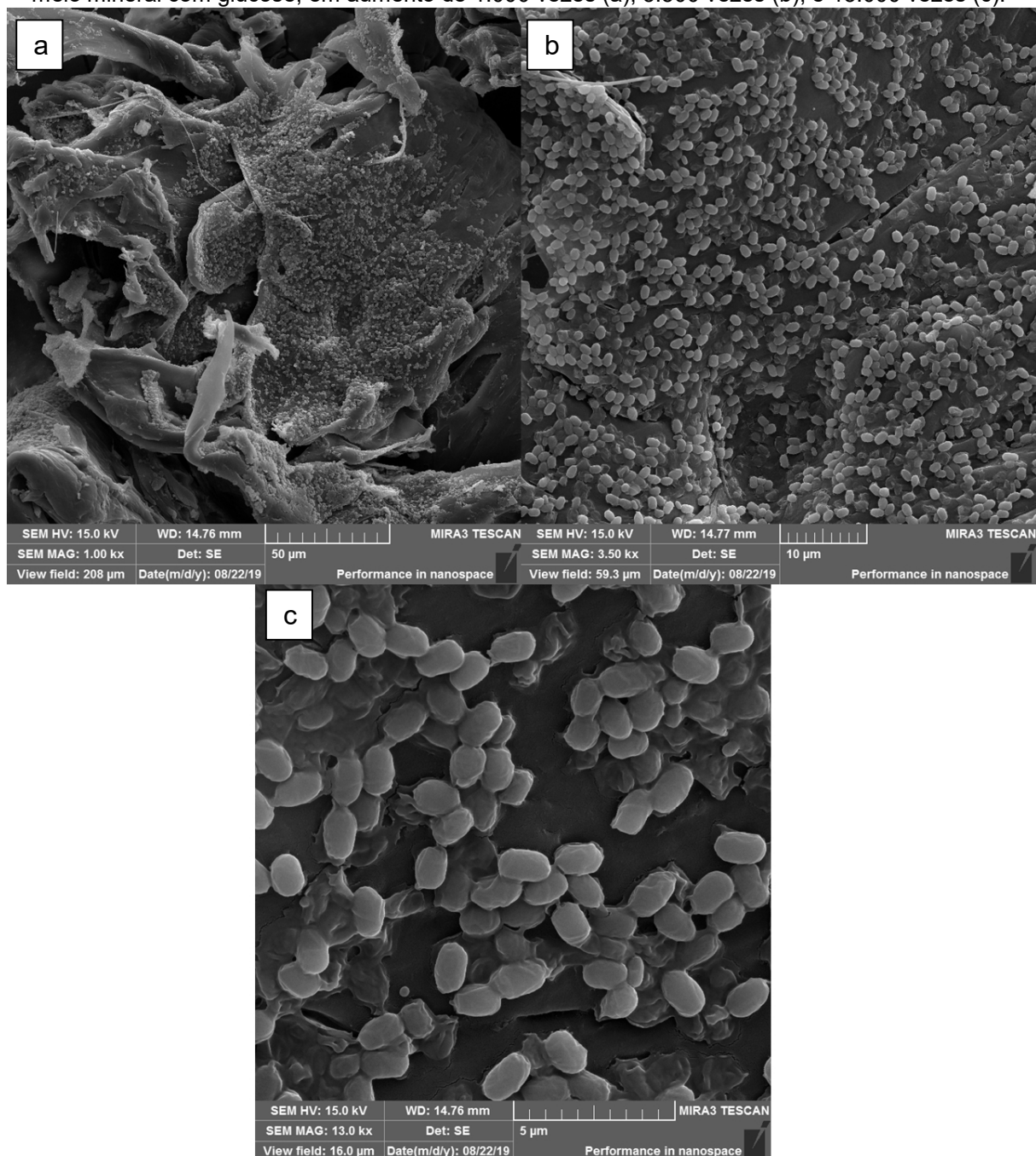


Fonte: o autor.

A Figura 34 mostra as imagens de MEV da amostra de iPP 2,00%_m de AlCl_3 após os 35 dias de biodegradação com glucose na presença do MIX 1 de bactérias. Percebe-se que houve uma adesão de bactérias no polímero e que, aparentemente, elas se encontram em uma morfologia onde não há má-formação da parede celular, indicando que estão saudáveis. No aumento de 13.000 vezes (Figura 34.c), percebe-se que, entre as bactérias, há uma camada aparentemente mais viscosa que pode indicar a formação de biofilme. Isso as ajuda a obterem uma morfologia melhor, pois o biofilme ajuda a disponibilizar água e nutrientes nas bactérias, e a eliminar resíduos (55).

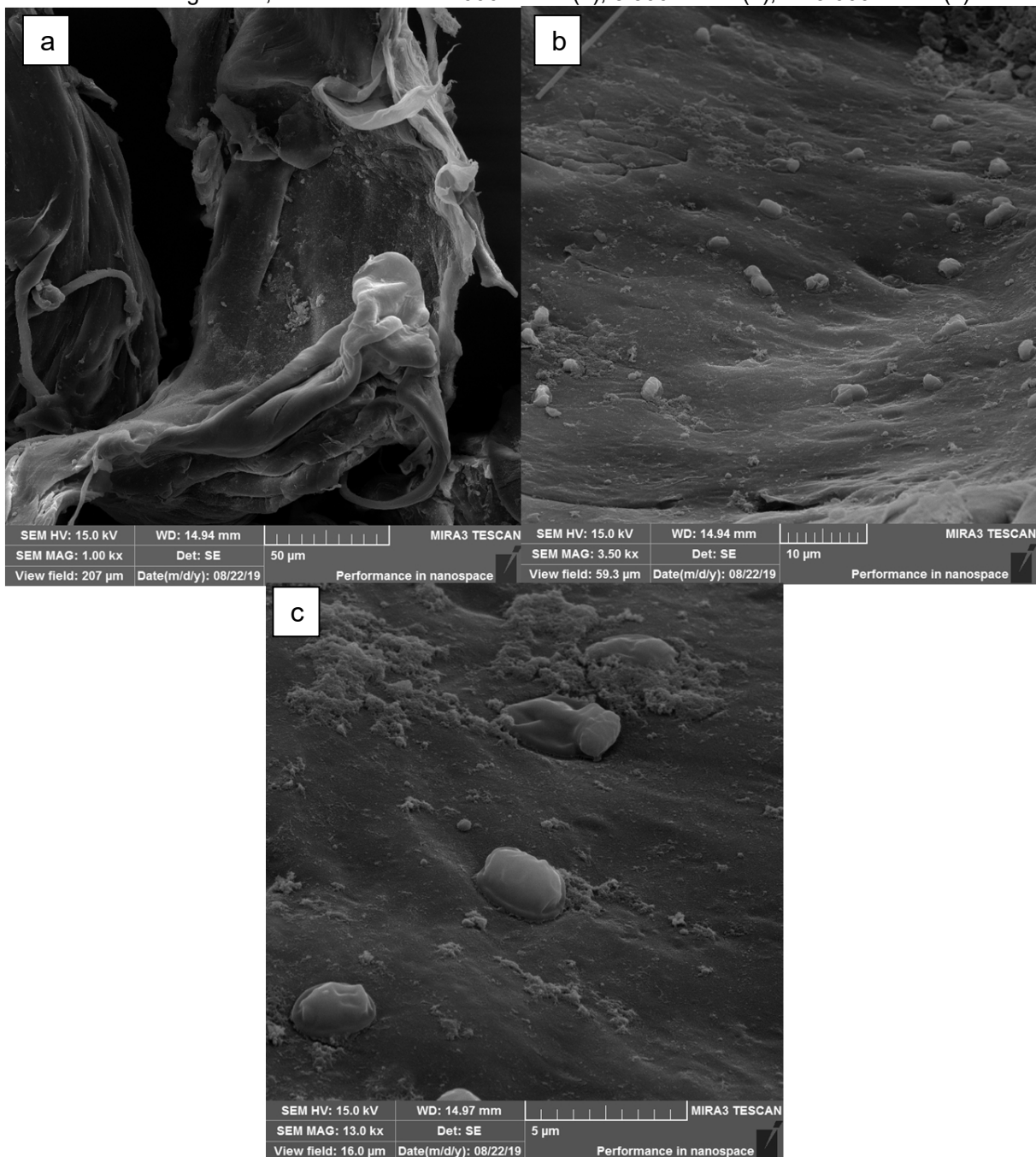
As imagens de MEV amostra de iPP 2,00%_m de AlCl_3 após os 35 dias de biodegradação sem glucose na presença do MIX 1 de bactérias são mostradas na Figura 35. A morfologia das bactérias é diferente, podendo ser percebido quebra na parede celular, e a quantidade de bactérias que se aderiram ao polímero é significativamente menor, deixando as bactérias isoladas e não sendo possível notar a formação de uma estrutura parecida com biofilme. Isso indica que a glucose é um composto que auxilia no metabolismo eficiente e portanto no crescimento das bactérias e formação de biofilmes (conforme evidenciado também na análise da densidade óptica) e que facilita com que elas sejam aderidas ao substrato, neste caso o iPP.

Figura 34 - imagens de MEV do microplástico iPP 2,00% AlCl_3 após os testes de biodegradação em meio mineral com glucose, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).



Fonte: o autor.

Figura 35 - imagens de MEV do microplástico iPP 2,00% AlCl_3 após os testes de biodegradação em meio mineral sem glicose, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).

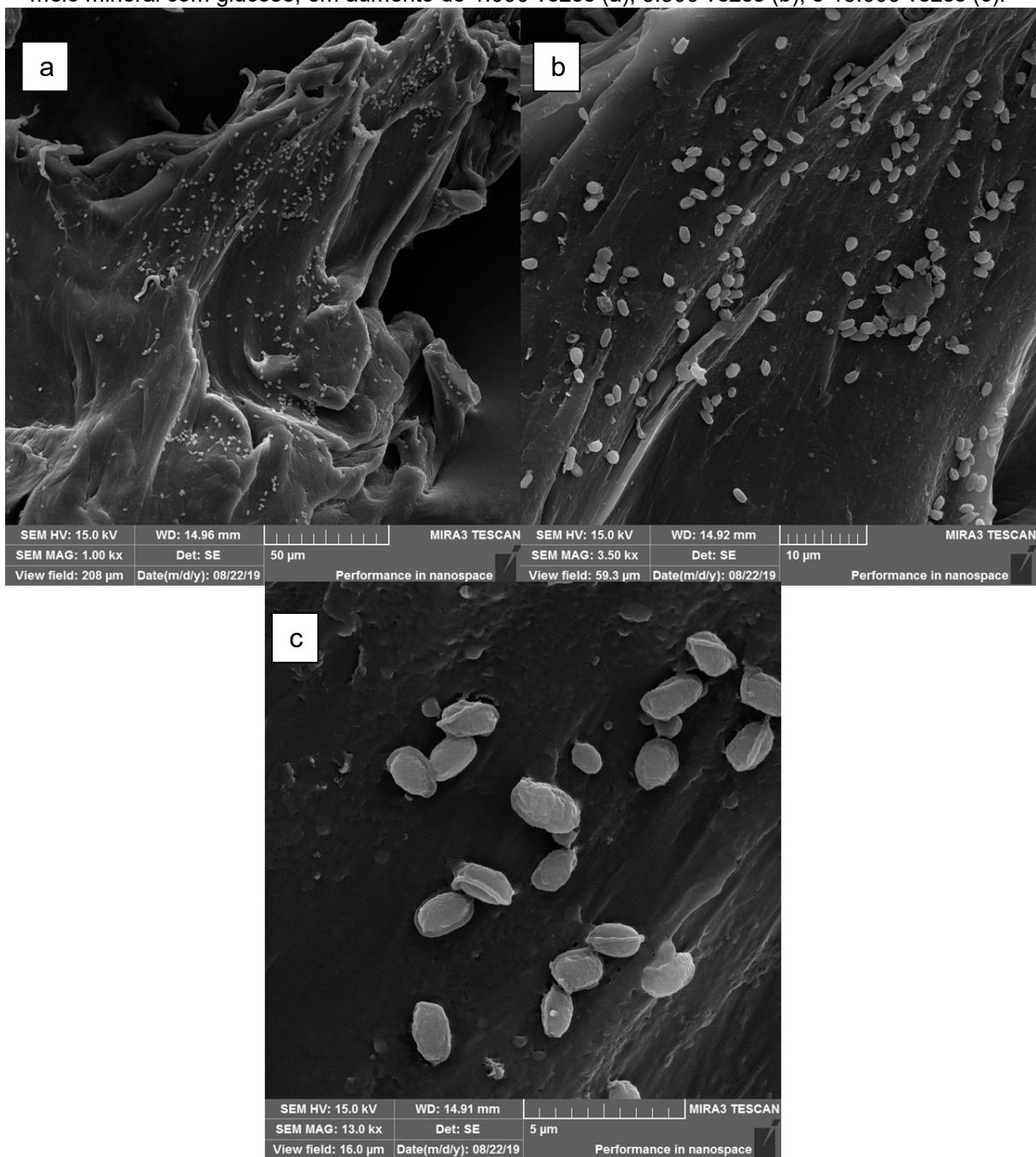


Fonte: o autor.

Partindo-se para a análise de MEV do polímero modificado com nitrato de prata, a Figura 36 mostra as imagens da amostra de iPP 2,00% m de $AgNO_3$ após os 35 dias de biodegradação com glucose na presença do MIX 2 de bactérias. Comparando-se com a Figura 34 (iPP 2,00% m $AlCl_3$ com glucose), percebe-se que a quantidade de bactérias aderidas ao polímero é menor devido a presença da prata. Na Figura 36.c, observa-se que a morfologia das bactérias é mais rugosa e forma-se um “anel” em volta das bactérias, indicando quebra da parede celular. Esta mesma rugosidade foi vista por Dorobantu *et. al.* em seu estudo da toxicidade de nanopartículas de prata contra bactérias (59). Não é visto formação da camada mais viscosa entre as bactérias, mesmo as que estão juntas, indicando que elas não tiveram a capacidade de formar biofilme.

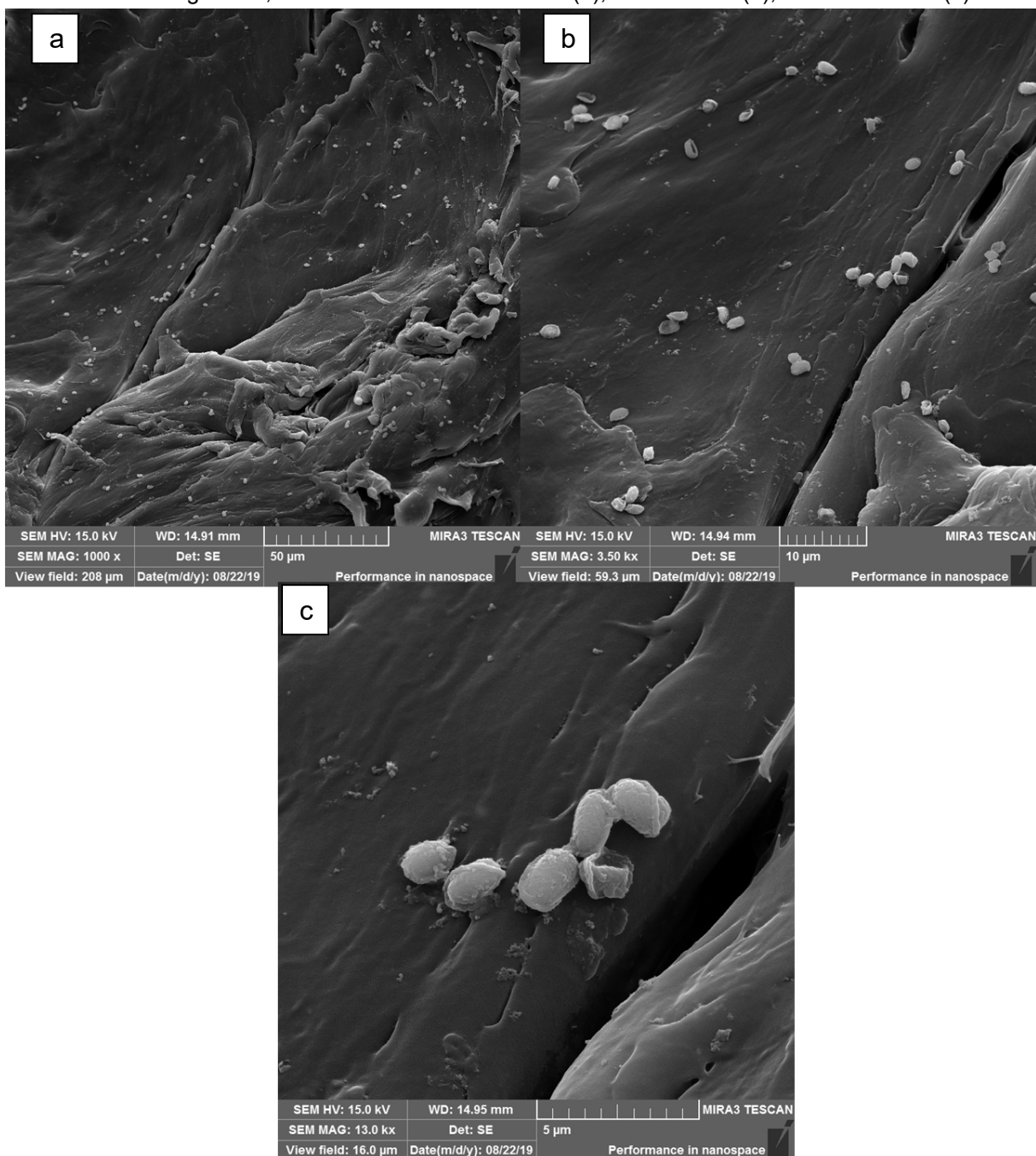
A Figura 37 mostra as imagens da amostra de iPP 2,00% m de $AgNO_3$ após os 35 dias de biodegradação sem glucose na presença do MIX 2 de bactérias. Conforme o esperado nota-se que a população das bactérias no substrato é menor, e a morfologia delas assemelha-se a dos testes com glucose, indicando quebra de parede celular.

Figura 36 - imagens de MEV do microplástico iPP 2,00% AgNO₃ após os testes de biodegradação em meio mineral com glucose, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).



Fonte: o autor.

Figura 37 - imagens de MEV do microplástico iPP 2,00% AgNO₃ após os testes de biodegradação em meio mineral sem glucose, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).

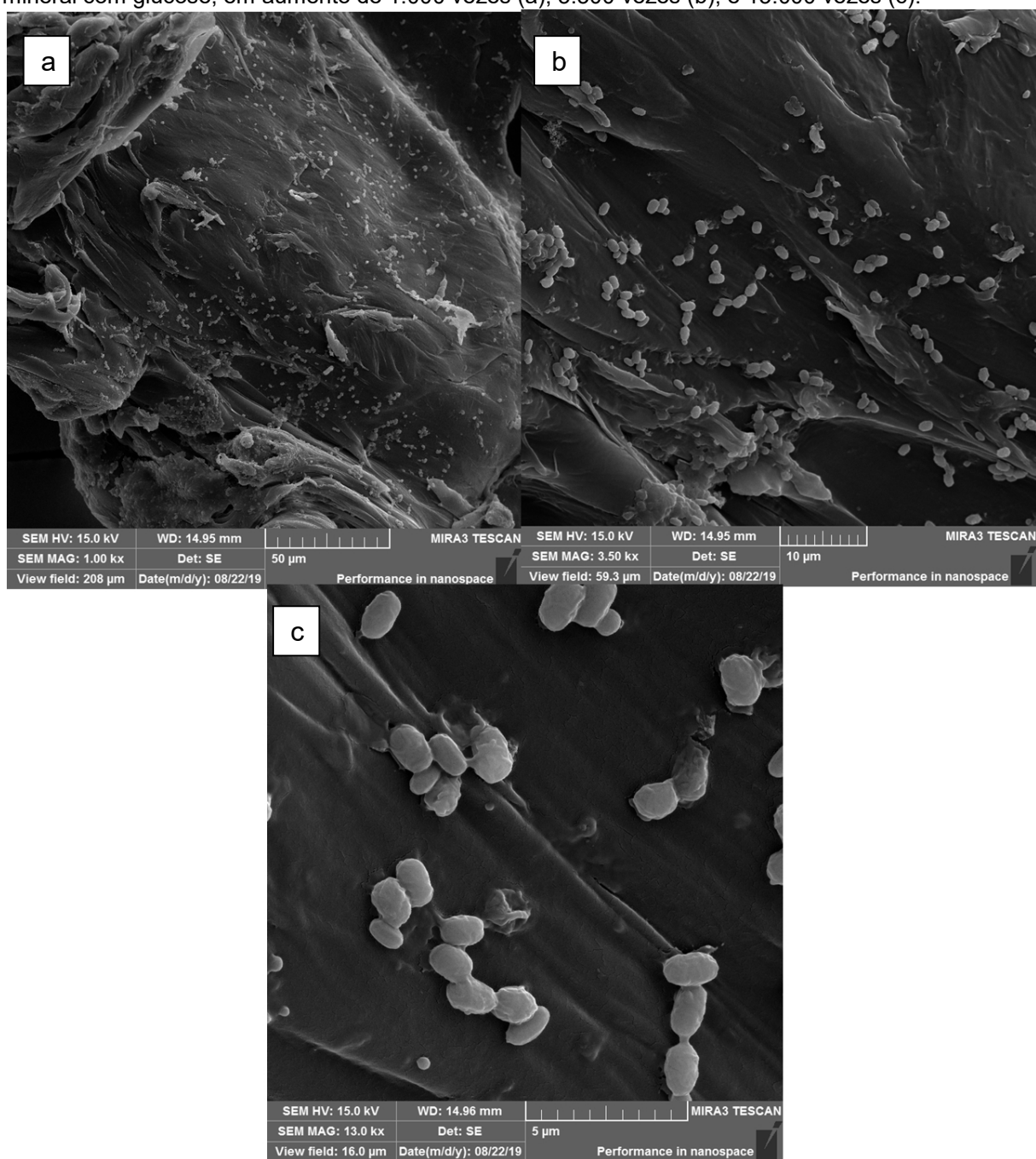


Fonte: o autor.

Imagens de MEV também foram obtidas para o polímero virgem, sendo a Figura 38 da amostra de iPP virgem após os 35 dias de biodegradação com glucose e a Figura 39 da amostra de iPP virgem após os 35 dias de biodegradação sem glucose, ambas na presença do MIX 1 de bactérias. Na Figura 38, percebe-se que há adesão de bactérias no substrato, porém numa menor quantidade do que os testes do polímero degradado com AlCl_3 (Figura 34) e numa quantidade similar aos testes do iPP previamente degradado com AgNO_3 . Isso indica que o polímero precisa necessariamente estar mais degradado para que as bactérias possam consumi-lo mais rapidamente como fonte de carbono, conforme estudos da literatura (5, 13, 41).

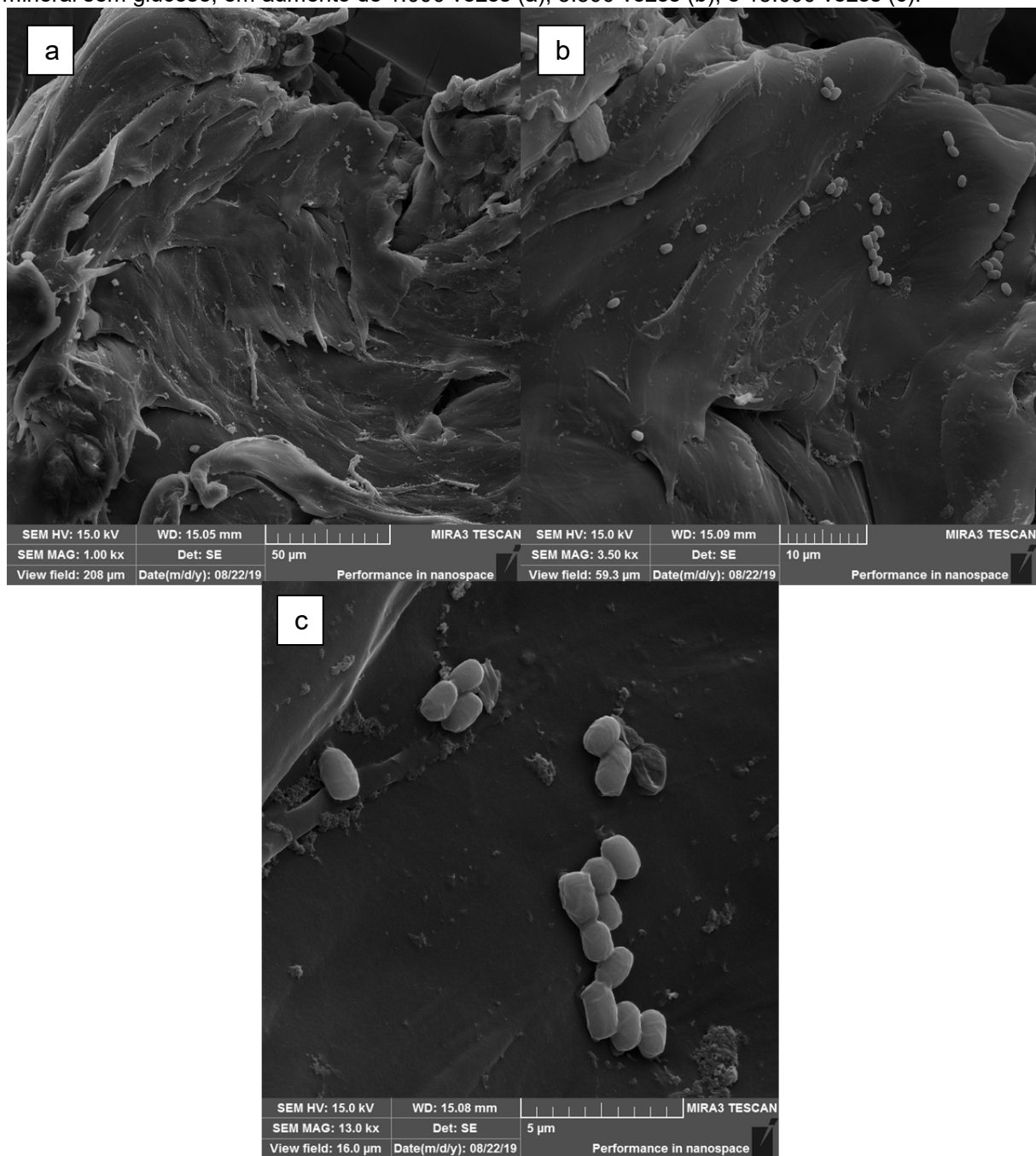
Comparando-se a Figura 38 com a Figura 39, também se percebe que a glucose é um componente importante para que as bactérias possam iniciar seu crescimento, pois no teste com o iPP virgem sem glucose (Figura 39), observa-se uma menor quantidade de bactérias aderidas ao substrato. A morfologia das bactérias de ambos os testes está melhor do que a dos testes com nitrato de prata, corroborando que a prata é realmente prejudicial para as bactérias.

Figura 38 - imagens de MEV do microplástico iPP virgem após os testes de biodegradação em meio mineral com glucose, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).



Fonte: o autor.

Figura 39 - imagens de MEV do microplástico iPP virgem após os testes de biodegradação em meio mineral sem glucose, em aumento de 1.000 vezes (a), 3.500 vezes (b), e 13.000 vezes (c).



Fonte: o autor.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos via reometria, pode-se concluir que as misturas com AgNO_3 apresentam uma degradação termomecânica e termo-oxidativa no PP H301 mais efetivas do que as misturas com AlCl_3 . Tanto as misturas de iPP com AgNO_3 quanto com AlCl_3 diminuíram a viscosidade complexa no primeiro patamar newtoniano e diminuíram a \overline{M}_w calculada pela equação de Mark-Houwink, porém o AgNO_3 provou-se um agente pró degradante mais eficiente pois reduz mais significativamente a massa molar do que o AlCl_3 , em uma mesma proporção e condições de processamento. O FeCl_3 foi um ácido de Lewis que não alterou a massa molar do iPP, pois seu ponto de fusão é mais alto que a temperatura de processamento, diminuindo sua reatividade com o polímero.

A espectroscopia por infravermelho mostra quais são os componentes formados durante a degradação do iPP em suas misturas. Na maior concentração de ácidos de Lewis neste trabalho (2,00% m), as misturas com AlCl_3 formam carbonila e instaurações na cadeia polimérica, enquanto que as misturas com AgNO_3 formam a mesma quantidade de insaturações mas quase se duplica a quantidade de carbonila formada pelas misturas com AlCl_3 . Então, o AgNO_3 mostra uma maior reatividade com o iPP do que o AlCl_3 , explicando-se, assim, o porquê do nitrato de prata ter degradado mais o material do que o cloreto de alumínio. O FeCl_3 formou insaturações na cadeia polimérica a 1,00 %m e 2,00% m de concentração, porém não foi o suficiente para degradar o iPP.

A análise de DSC indicou que a variação no ponto de fusão das amostras misturadas com AlCl_3 e AgNO_3 foi muito pequena, indicando que a degradação não é suficiente para variar muito a massa molar do PP a ponto de alterar esta propriedade. Porém, houve indicação do crescimento da porcentagem de cristalinidade com a adição do cloreto de alumínio, esta que pode ser consequência da redução de massa molar do PP, além de uma diminuição na temperatura de cristalização das amostras. O FeCl_3 pode ter atuado como agente nucleante, pois aumentou X_c das amostras. Já o AgNO_3 não alterou a X_c , porém aumentou a temperatura de cristalização do polímero.

Os testes de biodegradação mostraram que houve crescimento das bactérias (obtidas no solo próximo a refinaria de petróleo) em contato com o microplástico, sendo maior o crescimento nas condições onde havia glucose junto

ao meio mineral. Pode-se, então, sugerir a bioaugmentação como técnica para auxílio na biodegradação de polímeros. Por meio das análises de MEV percebe-se que a melhor morfologia e a maior quantidade de bactérias é obtida na biodegradação do iPP modificado com AlCl_3 . O polímero misturado com nitrato de prata foi prejudicial ao crescimento das bactérias e a sua morfologia, pois a prata é um agente antibacteriano. Já o polímero virgem não possui degradação o suficiente para que as bactérias possam utilizar-se das cadeias poliméricas como fonte de carbono, pois as cadeias estão muito grandes, por isso a população das bactérias é menor do que no polímero mais degradado.

REFERÊNCIAS

- 1 BERTIN, D.; LEBLANC, M.; MARQUE, S. R. A.; SIRI, D.; Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 95, p. 782-791, 2010.
- 2 ROY, P. K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHOUDHARY, V.; Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. **Express Polymer Letters**, EUA, v. 1, n. 4, p. 208-216, 2007.
- 3 MANDAL, D.K.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K.; KUMAR, A.; MADHU, G.; NANDO, G.; Biodegradation of pro-oxidant filled polypropylene films and evaluation of the ecotoxicological impact. **Journal of Polymers and the Environment**, EUA, v. 26, p. 1061-1071, 2018.
- 4 ABRUSCI, C.; PABLOS, J.L.; CORRALES, T.; LÓPEZ-MARÍN, J.; MARÍN, I.; CATALINA, F. Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stereates of calcium and iron as pro-oxidant additives. **International Biodeterioration & Biodegradation**, EUA, v. 65, p. 451-459, 2011.
- 5 REDDY, M.M.; DEIGHTON, M.; GUPTA, R.K.; BHATTACHARYA, S.N.; PARTHASARATHY, R. Biodegradation of Oxo-Biodegradable Polyethylene, **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, v. 111, p. 1426-1432, 2008.
- 6 CHIellini, E.; CORTI, A.; SWIFT, G.; Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 81, p. 341-351, 2003.
- 7 SUN, Y-J.; BAKER, W.E.; Polyolefin/Polystyrene In Situ Compatibilization Using Friedel-Crafts Alkylation. **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, v. 65, p. 1383-1393, 1997.
- 8 Carvalho V. L.; Safieddine, C.; Demarquette, N.; Pinheiro, L. A.; In situ compatibilization of a polyethylene, polypropylene, and polystyrene ternary blend through Friedel-Crafts alkylation. **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, n. 48295, 2019.
- 9 Lipponen S.; Nikänen, A.; Ruokolainen, J.; Seppälä, J. Lewis Acidic Polypropylene for Compatibilization of Polypropylene/Microsilica Composites. **Polymer Composites**, EUA, 2011.
- 10 Ozel, A.; Unal, H.; Mimaroglu, A. Study of the Mechanical Properties of Nano Silver Nitrate Filled Polypropylene Composites. **Macromolecular Symposia**, EUA, v. 379, 2018.
- 11 SUDIN, R.; SWAMY, N. Bamboo and wood fibre cement composites for sustainable infrastructure regeneration. **Journal of Materials Science**, Alemanha, v. 40, p. 6917-6924, 2006.

12 RACHINI, A.; MOUGIN, G.; DELALANDE, S.; CHARMEAU, J.-Y.; BARRÈS, C.; FLEURY, E. Hemp fibers/polypropylene composites by reactive compounding: improvement of physical properties promoted by selective coupling chemistry. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 97, p. 1988-1995, 2012.

13 LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, EUA, v. 73, p. 429-442, 2008.

14 JAKUBOWICZ, I.; Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 80, p. 39-43, 2000.

15 MONTAGNA, L. S.; FORTE, M. M. de C.; SANTANA, R. M. C.; Study on the Accelerated Biodegradation of PP Modified with an Organic Pro-Degradant Additive. **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, v. 131, n. 22, p. 41054/1 -41054/5, 2014.

16 Produção da Braskem no Brasil bate recorde no terceiro trimestre de 2016. Disponível em <<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/producao-da-braskem-no-brasil-bate-recorde-no-terceiro-trimestre-de-2016>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

17 Braskem tem lucro de R\$ 1,1 bilhão no 2º trimestre de 2017. Disponível em <<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-tem-lucro-de-r-11-bilhao-no-2-trimestre-de-2017>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

18 Braskem bate recorde de produção de polipropileno no Brasil. Disponível em <<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/Braskem-bate-recorde-de-producao-o-de-polipropileno-no-Brasil>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

19 Global Polyolefin Market Size to Reach \$348.31 Billion by 2025. Disponível em <<http://www.plasticsengineering.org/News/article.aspx?ItemNumber=27228>>. Acesso em 30 jul. 2018.

20 Apenas 13% dos resíduos sólidos urbanos no país vão para reciclagem. Disponível em <http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=29296:apenas-13-dos-residuos-urbanos-no-pais-vao-para-reciclagem&catid=1:dirur&directory=1>. Acesso em 30 jul. 2018

21 CARRICK, W. L.; Reactions of Polyolefins with Strong Lewis Acids. **Journal of Polymer Science**, EUA, V. 8, p. 215-223, 1970.

22 SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4. ed. Hoboken, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

23 XU, G.; CLANCY, T.C.; MATTICE, W.L.; KUMAR, S.K. Increase in the Chemical Potential of Syndiotactic Polypropylene upon Mixing with Atactic or Isotactic Polypropylene in the Melt. **Macromolecules**, EUA, v. 35, p. 3309-3311, 2002.

24 KEITH, H.D.; PADDEN, F.J.; WALTER, N.M.; WYCKOFF, H.W. Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene. **Journal of Applied Physics**, EUA, v.30, n.10, p. 1485-1488, 1959.

25 VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, EUA, v. 27, p. 2557-2579, 1992.

26 NATTA, G.; CORRADINI, P. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene; **Nuovo Cimento Supplemento**, Italia, v.15, n. 10, p. 40-51, 1960.

27 FILLON, B.; WITTMANN, J.C.; LOTZ, B.; THIERRY, A. Self-nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (α phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics**, EUA, v. 31, p. 1383-1393, 1993.

28 LOTZ, B.; WITTMANN, J.C.; LOVINGER, A.J. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 37, n. 22, p. 4979-4992, 1996.

29 BARCZEWSKI, M.; MATYKIEWICZ, D.; HOFFMAN, B. Effect of Quinacridone Pigments on Properties and Morphology of Injection Molded Isotactic Polypropylene. **International Journal of Polymer Science**, Egito, v. 2017, p. 1-8, 2017.

30 CANEVAROLO JR., S.V.; **Ciência dos Polímeros**; 2. ed. São Paulo: Artliber Editora LTDA., 2006.

31 RABELLO, M. S.; WHITE, J. R.; Fotodegradação do Polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Brasil, v. 7, n. 2, p. 47-57, 1997.

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

33 HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J-R.; ZWEIFEL, H.; Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 34, p. 279-293, 1991

34 BOLLAND, J. L.; GEE, G.; Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. II. The Kinetics of oxidation of unconjugated Olefins. **Transactions of the Faraday Society**, Inglaterra, v. 42, p. 236-243, 1946.

35 BERZIN F.; VERGNES, B.; DUFOSSÉ, P.; DELAMARE, L.; Modeling of Peroxide Initiated Controlled Degradation of Polypropylene in a Twin Screw Extruder. **Polymer Engineering and Science**, EUA, v. 40, n. 2, p. 344-356, 2000.

36 LIU, X.; GAO, C.; SANGWAN, P.; YU, L.; TONG, Z.; Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, v. 130, n. 4, p. 2282-2287, 2014.

37 PABLOS, J.L.; ABRUSCI, C.; MARÍN, I.; LÓPEZ-MARÍN, J.; CATALINA, F.; ESPÍ, E.; CORRALES, T. Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stereates as pro-oxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 95, p. 2057-2064, ago. 2010.

38 FONTANELLA, S.; BONHOMME, S.; BRUSSON, J-M.; PITTEI, S.; SAMUEL, G.; PICHO, G.; LACOSTE, J.; FROMAGEOT, D.; LEMAIRE, J.; DELORT, A-M.; Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 98, p. 875-884, 2013.

39 CONTAT-RODRIGO, L.; Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 98, p. 2117-2124, 2013.

40 EGGINS, H.O.W.; OXLEY, T.A. Biodeterioration and Biodegradation. **International Biodeterioration and Biodegradation**, EUA, v. 48, p. 12-15, 2001.

41 KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A.-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. **Chemosphere**, EUA, v. 64, p. 1243-1252, fev. 2006.

42 HAINES, J.R.; ALEXANDER, M.; Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes. **Applies Microbiology**, EUA, v. 28, n. 6, p. 1084-1085, out. 1974.

43 OHTAKE, Y.; KOBAYASHI, T.; ASABE, H.; MURAKAMI, N.; ONO, K.; Oxidative Degradation and Molecular Weight Change of LDPE Buried under Bioactive Soil for 32–37 Years. **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, v. 70, p. 1643-1659, 1998.

44 AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K.H.; An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, EUA, v. 36, p. 1015-1049, dez. 2010.

45 ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H.; Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, EUA, v. 45, p. 49-55, 2000.

46 ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T.; ARMSTRONG, F.A.; **Shriver and Atkins Inorganic Chemistry**; 5. ed. Grã Bretanha: Oxford University Press, 2010.

47 BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A.; **Reologia de polímeros fundidos**, 2. ed. São Carlos, SP, Brasil: Edefscar, 2005.

48 MEZGER, T. G.; **The Rheology Handbook**, 4. ed. Germany: Vicentz Network, 2014.

49 SONG, N.; ZHU, L.; YAN, X.; XU, Y.; XINHUA, X.; Effect of blend composition on the rheology property of polypropylene/poly (ethylene-1-octene) blends. **Journal of Materials Science**, EUA, v. 43, p. 3218-3222, 2008.

50 BARNES, H. A.; **A Handbook of Elementary Rheology**, 1. ed. Reino Unido: Cambria Printers, 2000, p. 142-145.

51 ECKSTEIN, A.; FRIEDRICH, C.; LOBBRECHT, A.; SPITZ, R.; MULLHAUPT, R.; Comparison of the viscoelastic properties of syndio- and isotactic polypropylenes. **Acta Polymerica**, Grã Bretanha, v. 48, p. 41-46, 1997.

52 ROJO, E.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; PEÑA, B.; Correlation between Conformational Parameters and Rheological Properties of Molten Syndiotactic Polypropylenes. **Macromolecular Rapid Communications**, EUA, v. 25, p. 1314-1318, 2004.

53 AUHL, D.; STADLER, F. J.; MÜNSTEDT, H.; Rheological properties of electron beam-irradiated polypropylenes with different molar masses. **Rheologica Acta**, Germany, v. 51, p. 979-989, 2012.

54 VOJSOVICOVÁ, M.; LIPTÁKOVÁ, T.; Of rheological parameters of polypropylene and polyethylene after exposure in aliphatic n-hexane. **Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo**, Rússia, v. 19, p. 183-188, 2012.

55 TORTORA, G. J.; FUNKE, N. R.; CASE, C.; **Microbiologia**, 12^a ed. Brasil: Artmed Editora LTDA., p. 156-157, 2017.

56 DENG, C.; LI, X.; XUE, X.; PASHLEY, R. M.; The effects of low levels of trivalent ions on a standard strain of *Escherichia coli* (ATCC 11775) in aqueous solutions. **Microbiology Open**, EUA, v. 7, e. 574, 2018.

57 WYATT, N. B.; GLOE, L. M.; BRADY, P. V.; HEWSON, J. C.; GRILLET, A. M.; HANKINS, M. G.; POHL, P. I.; Critical conditions for Ferric Chloride-Induced Flocculation of Freshwater Algae. **Biotechnology and Bioengineering**, EUA, v. 109, n. 2, p. 493-501, 2012.

58 MILANOWSKI, M.; MONEDEIRO, F.; ZLOCH, M.; RATIU, I-A.; POMASTOWSKI, P.; LIGOR, T.; MARTINIS, B. S. DE; BUSZEWSKI, B.; Profiling of VOCs released from different salivary bacteria treated with non-lethal concentrations of silver nitrate, **Analytical Biochemistry**, EUA, v. 576, p.36-44, 2019.

59 DOROBANTU, L. S.; FALLONE, C.; NOBLE, A. J.; VEINOT, J.; GUIBIN, M.; GOSS, G. G.; BURRELL, R. E.; Toxicity of silver nanoparticles against bacteria, yeast and algae. **Journal of Nanoparticle Research**, EUA, v. 17:172, 2015.

60 FENG, Q.; WU, J.; CHEN, G.; CUI, F.; KIM, T.; KIM, J.; A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, **Journal of Biomedical Materials Research**, EUA, v. 52, p. 662-668, 2000.

61 SUCHOMEL, P.; KVITEK, L.; PANACEK, A.; PRUCEK, R.; HRBAC, J.; VECEROVA, R.; ZBORIL, R.; Comparative study of antimicrobial activity of AgBr and Ag Nanoparticles (NPs), **PLOS One**, EUA, 2015.

62 PAUL, E. A.; **Soil Microbiology, Echology, and Biochemestry**, 3^a Ed, Oxford, Reino Unido: Elsevier Inc., 2007.

63 BAHRAM, M.; HILDEBRAND, F.; FORSLUND, S. K.; ANDERSON, J. F.; SOUDZILOVSKAIA, N. A.; BODEGOM, P. M.; BENGTSSON-PALME, J.; ANSLAN, S.; COELHO, L. P.; HAREND, H.; HUERTA-CEPAS, J.; MEDEMA, M. H.; MALTZ, M. R.; MUNDRA, S.; OLSSON, P. A.; PENT, M.; PÖLME, S.; SUNAGAWA, S.; RYBERG, M.; TEDERSOO, L.; BORK, P.; Structure and function of the global topsoil microbiome. **Nature**, Reino Unido, v. 560 (7717), p. 233-237, 2018.

64 MARTINY, J. B.; BOHANNAN, B. J.; BROWN, J. H.; COLWELL, R. K.; FUHRMAN, J. A.; GREEN, J. L.; HORNER-DEVINE, M. C.; KANE, M.; KRUMINS, J. A.; KUSKE, C. R.; MORIN, P. J.; NAEEM, S.; OVREÅS, L.; REYSENBACH, A. L.; SMITH, V. H.; STALEY, J. T.; Microbial biogeography: putting microorganisms on the map. **Nature Reviews Microbiology**, Reino Unido, v. 4, p. 102-112, 2006.

65 MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D.; Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 95, p. 1988-1993, 2010.

66 JIANG, W.; MASHAYEKHI, H.; XING, B.; Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. **Environmental Pollution**, EUA, v. 157, p. 1619-1625, 2009.

67 MONTAGNA, L. S.; CATTO, A. L.; FORTE, M. M. C.; CHIELLINI, E.; CORTI, A.; MORELLI, A.; SANTANA, R.M.C.; Comparative assessment of degradation in aqueous medium of polypropylene films doped with transition metal free (experimental) and transition metal containing (commercial) pro-oxidant/prodegradant additives after exposure to controlled UV radiation. **Polymer Degradation and Stability**, EUA, v. 120, p. 186-192, 2015.

68 DANUSSO, F.; GIANOTTI, G.; Fusion Entalphy and Entrophy of Isotactic Polypropylene. **European Polymer Journal**, Inglaterra, v. 4, p. 165-171, 1968.

69 CARVALHO, C. L.; SILVEIRA, A. F.; ROSA, D. DOS S.; A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. **SpringerPlus**, EUA, v. 2, p. 623/1 – 623/11, 2013.

70 WANG, X.; WENCAN, Y.; QUNLIAN, N.; GUO, Y.; DU, J.; A Real-Time Study on the Evolution of the Degradation of Polypropylene During Mixing Process. **Journal of Applied Polymer Science**, EUA, v. 121, p. 1220-1243, 2011.

71 PARK, S. Y.; KIM, C. G.; Biodegradation of micro-polyethylene particles by bacterial colonization of a mixed microbial consortium isolated from a landfill site. **Chemosphere**, EUA, v. 222, p. 527-533, 2019.

72 NACHTIGALL, S. M. B.; FELIX, A. H. O.; OJEDA, T.; MAULER, R. S.; Funcionalização do Polipropileno com Viniltriétoxisilano em solução e no estado fundido. **Polímeros**, Brasil, v. 8, n. 4, p. 69-76, 1998.

73 ROBERTSON, C. G.; LIN, C.J.; RACKATIS, M.; ROLAND, C. M.; Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers. **Macromolecules**, EUA, v. 41, p. 2727-2731, 2008.

74 VARGA, J.; Melting memory effect of the β -modification of Polypropylene. **Journal of Thermal Analysis**, EUA, v. 31, p. 165-172, 1986.

75 VARGA, J.; TÓTH, Annealing of the β -modification of Polypropylene. **Makromol. Chem., Macromolecular Symposia**, EUA, v.5, p. 213-223, 1986.

76 PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C.; **Handbook of Polymer Crystallization**, 1^a ed. EUA: John Wiley & Sons, Inc., p. 25, 2013.

77 FENG, L.; KAMAL, M. R.; Distributions of Crystal Size from DSC Melting Traces for Polyethylenes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Canadá, v. 82, p. 1239-1251, 2004.

78 NATTA, G.; PASQUON, I.; ZAMBELLI, A.; GATTI, G.; Dependence of the Melting Point of Isotactic Polypropylenes on their Molecular Weight and Degree of Stereospecificity of Different Catalytic Systems. **Macromolecular Chemistry and Physics**, EUA, v. 70, p. 191-205, 1964.

ANEXO A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

