Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rui Miguel Costa Oliveira

Avaliação da Biodegradabilidade de Nanocompósitos

outubro de 2013

Rui Miguel Costa Oliveira Avaliação da Biodegradabilidade de Nanocompósitos

UMinho | 2013

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rui Miguel Costa Oliveira

Avaliação da Biodegradabilidade de Nanocompósitos

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Ana Vera Machado
Doutor Manuel Oliveira

outubro de 2013

DECLARAÇÃO

Nome: Rui Miguel Costa Oliveira

Endereço eletrónico: a55673@alunos.uminho.pt

Título da tese de mestrado: Avaliação da Biodegradabilidade de Nanocompósitos

Orientador(es): Professora Doutora Ana Vera Machado e Doutor Manuel Oliveira

Ano de conclusão: 2013

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Quero agradecer em primeiro lugar aos meus pais, Rui Oliveira e Maria Costa, a quem dedico esta tese, pelo apoio e incentivo que sempre me deram e por todas as oportunidades que me proporcionaram e me permitiram chegar até este momento do meu percurso académico.

A todos os Familiares que sempre me apoiaram e me ajudaram a tomar as melhores decisões para que tudo isto fosse possível fica o meu profundo obrigado.

À Doutora Ana Vera Machado, agradeço a ajuda que me prestou neste trabalho, o incentivo que me transmitiu para escrever a tese e todo o conhecimento científico que partilhou comigo. Por todo o seu tempo dedicado a esta tese fica o meu profundo agradecimento.

Agradeço também ao Doutor Manuel Oliveira por sempre se mostrar disposto a ajudar desde o início deste projeto. Pelo conhecimento transmitido e por todo o tempo dispensado nas diversas etapas da tese fica o meu obrigado.

Às águas do noroeste, em especial ao Sr. João responsável pela ETAR de pico de ragalados o meu obrigado pelo tempo despendido aquando da necessidade de algum material para realização do ensaio de biodegradação.

À Marisa Pereira o meu profundo obrigado, pela dedicação, pelo incentivo, pela imensa paciência, por absolutamente me ter ajudado ao longo destes cinco anos, pelo apoio incondicional e por tudo que fez para que eu seja a pessoa que sou hoje. Obrigado por Tudo!

Aos meus colegas de curso pelo companheirismo e incentivo sempre presente ao longo do trabalho. Um obrigada especial ao Carlos Mota, Marcelo Costa e à Joana Veloso, pelo auxílio no trabalho, por me terem acompanhado e ajudado neste ultimo ano e pela amizade demonstrada.

A todos os colegas e amigos que partilharam comigo a experiência deste trabalho, fica o meu profundo agradecimento.

Resumo

Pelo facto de a quantidade de resíduos plásticos em aterros estar a aumentar, há necessidade de encontrar soluções para este problema. Uma forma de o minimizar é encontrar polímeros que possam substituir os plásticos convencionais. Os polímeros biodegradáveis são uma possibilidade, visto que têm habitualmente um tempo de vida bastante inferior aos demais plásticos comuns.

O objetivo foi estudar a biodegradabilidade de PLA com adição de diferentes nanoargilas. O método baseou-se na norma ISO 14851:1999 utilizando o sistema Oxitop, que permite calcular o consumo de O_2 e a partir deste a percentagem de biodegradabilidade. Esta foi também avaliada através da realização do ensaio de compostagem para comparar os resultados obtidos pelos dois métodos.

Após realização destes ensaios verificou-se que com a adição de 3% de nanoargila aumenta a percentagem de biodegradabilidade dos nanocompósitos de PLA, sendo 31 e 36% para as amostras de PLA+C15A e PLA+C30B, respetivamente. Na compostagem obtiveram-se valores superiores de biodegradabilidade comparativamente ao ensaio de BOD, com percentagens de 63% para o nanocompósito de PLA+C30B, 60% para o PLA+C15A e 35% para o PLA.

Nos ensaios de tração verificou-se um aumento do módulo de elasticidade com adição de qualquer uma das nanoargilas. Para a amostra de PLA+C30B este aumento foi superior onde o módulo passou dos 408 para os 500MPa comparativamente à amostra de PLA.

Comprovou-se que os materiais biodegradáveis podem ser a solução para aplicações em que são utilizados plásticos convencionais e fazer frente aos problemas de escassez de petróleo, bem como a crescente acumulação de resíduos em aterros. Verificou-se ainda que a adição de argilas permite uma pequena melhoria nas propriedades mecânicas e um aumento da percentagem de biodegradabilidade.

Abstract

Since the amount of plastic waste in landfills is increasing, it is necessary to find solutions to this problem. One way to minimize is to find polymers that can replace synthetic plastics. Biodegradable polymers are a possibility since they have a much lower lifetime than other common plastic.

The aim was to study the biodegradability of PLA with the addition of different nanoclays. This method was based in ISO 14851:1999 using Oxitop system that measures O_2 consumption, this value e then used to calculate the percentage of biodegradable. The biodegradability was also evaluated in a compost, to compare the results in both environments.

After carrying out these tests it was found that with the addition of 3% of nanoclay increases PLA e biodegradability of 31 and 36% in the samples of PLA+C15A and PLA+C30B. For composting higher values were obtained when compared to the biodegradability by test BOD, the percentages of 63% for the nanocomposite PLA+C30B, 60% for PLA+C15A and 35% for PLA.

An increase in modulus was observed with the addition of nanoclays in tensile tests. For the sample of PLA+C30B this increase was highest, where the module changed from 408 to 500 MPa compared to the sample of PLA.

It was shown that biodegradable materials may be the solution for applications where conventional plastics are used and tackle the problems of shortage of oil as well as the growing accumulation of waste in landfills. It was verified that the addition of clays increases the polymer mechanical properties and the biodegradability.

Índice

Agradecimentos *v*

Resumo *vii*

Abstract *ix*

Índice *xi*

Índice Figuras *xiii*

Índice Tabelas *xv*

Abreviaturas *xvii*

Capítulo 1: Introdução e objetivos *2*

1.1 Introdução **3**

1.2 Objetivos **3**

Capítulo 2: Estado da arte *6*

2.1 Plásticos **7**

2.2 Polímeros Biodegradáveis **7**

2.2.1 PLA (Poli Ácido Láctico) 8

2.3 Nanocompósitos **11**

2.4 Biodegradação **12**

2.5 Compostagem **14**

Capítulo 3: Parte Experimental *12*

3.1 Amostragem **17**

3.2 Materiais **18**

3.3 Preparação de nanocompósitos de PLA **19**

3.4 Preparação compósitos com fertilizante **20**

3.5 Ensaios de caraterização **21**

3.5.1 Biochemical Oxygen demand (BOD) - Carência bioquímica de oxigénio 21

3.5.2 Características do ensaio 23

3.5.3 Determinação da biodegradabilidade 23

3.6 Ensaio Tração 24

3.6.1 Preparação provetes 24

3.6.2 Características do ensaio 26

3.6.3 Cálculos a efetuar 26

3.7 Compostagem 27

3.7.1 Preparação de amostras 28

3.8 Cromatografia Permeação Gel (GPC) 30

3.8.1 Características do ensaio 31

3.8.2 Preparação de amostras 31

Capítulo 4: Resultados e Discussão 35

4.1 Nanocompósitos de PLA com diferentes argilas 35

4.2 Efeito da Massa molecular do PLA 47

4.3 Nanocompósitos com diferentes fertilizantes 55

Capítulo 5: Conclusão 52

Conclusão 59

Capítulo 6: Referências 55

Referências 63

Índice Figuras

Figura 1 - Processo biodegradação 8

Figura 2 - Polimerização do PLA 9

Figura 3 - Estereoquímica do PLA 10

Figura 4 - Estrutura de diferentes tipos de compósitos resultante da interacção de silicato lamelar com um polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado. 12

Figura 5 - Esquema processo compostagem 14

Figura 6 - Ensaios realizados e respectiva amostragem 17

Figura 7 - Equipamento utilizado na preparação nanocompósitos Haake 20

Figura 8 - Sistema Oxitop 22

Figura 9 - a) provete tração b) cortante provete tração 25

Figura 10 - Típico provete tração 25

Figura 11 - Caixa desenvolvida para o ensaio de compostagem 27

Figura 12 - Prensa hidráulica Moore 28

Figura 13 - Molde preparação placas compostagem 29

Figura 14 - Placa compostagem 29

Figura 15 - Composição equipamento GPC 30

Figura 16 - Movimento permeação partículas 31

Figura 17 - Tensão de rotura com desvio padrão para amostras grupo 1 35

Figura 18 - - Deformação rotura com desvio padrão para amostras grupo 1 36

Figura 19 - Módulo elasticidade para amostras grupo 1 36

Figura 20 - Biodegradabilidade para os nanocompósitos de PLA (amostras grupo 1) 38

Figura 21 - Evolução da massa das amostras de PLA, PLA+C15A, PLA+C30B e PLA+D43B na compostagem (amostra grupo 1) 39

Figura 22 - Percentagem de massa após 12 semanas compostagem (amostra grupo 1) 39

Figura 23 - Amostras PLA+C15A, PLA+C30B e PLA+D43B após 3 semanas compostagem (amostras grupo 1) 40

Figura 24 - Amostra PLA após 3 semanas (amostra grupo 1) 40

Figura 25 - Amostras no final das 12 semanas compostagem: a)PLA+C15A b)PLA+ C30B c) PLA+D43B (amostras grupo 1) 41

Figura 26 - Amostra PLA após 12 semanas compostagem (amostra grupo 1) 41

Figura 27 - Cromatograma para o PLA referência e após 12 semanas de compostagem (amostras grupo 1) 43

Figura 28 - Cromatograma para PLA+C15A ao longo das 12 semanas de compostagem (amostras grupo1) 44

Figura 29 - Cromatograma para PLA+C30B ao longo das 12 semanas de compostagem (amostra do grupo1 **45**

Figura 30 - Cromatograma para PLA+D43B ao longo das 12 semanas de compostagem (amostra do grupo 1) **46**

Figura 31 - Tensão Vs Deformação para as amostras PLA e PLA + C30B (amostras grupo 1 e 2) **47**

Figura 32 - Tensão rotura para as amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 1) e amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 2) **48**

Figura 33 - Deformação rotura para as amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 1) e amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 2) **48**

Figura 34 - Módulo elasticidade para as amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 1) e amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 2) **49**

Figura 35 - Biodegradabilidade para o PLA amostra grupo 1 vs PLA amostra grupo 2 **50**

Figura 36 - Resultado de Biodegradabilidade para PLA+C30B amostra grupo 1 vs PLA+C30B amostra grupo 2 **50**

Figura 37 - Evolução da massa das amostras PLA grupo 1 vs amostra grupo 2 **51**

Figura 38 - Evolução da massa das amostras PLA+C30B grupo 1 vs PLA+C30B grupo 2 **52**

Figura 39 - Cromatograma para o PLA inicial e PLA após 12 semanas compostagem (amostras grupo 1 e 2) **53**

Figura 40 - Cromatograma para o PLA+C30B inicial e PLA+C30B após 12 semanas compostagem (amostras grupo 1 e 2) **53**

Figura 41 - Biodegradabilidade dos Compostos 1 a 5 (amostras grupo 3) **55**

Figura 42 - Biodegradabilidade dos diversos Compostos (amostras grupo 3) **55**

Índice Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do PLA **10**

Tabela 2- Denominação das amostras **17**

Tabela 3 - Propriedades do PLA **18**

Tabela 4 - Estrutura nanoargilas **19**

Tabela 5 - Materiais analisados **20**

Abreviaturas

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

PLA – Ácido poliláctico

BOD – Biochemical Oxygen Demand (Carência Bioquímica de Oxigénio)

M_w – Massa molecular média

ThOD – Quantidade Teórica de Oxigénio

ATU – Aliltioureia

DEP – Departamento de Engenharia de Polímeros

C15A – Cloisite 15 A

C30B – Cloisite 30B

D43B – Dellite 30B

THF – Tetrahidrofurano

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

C – Carbono

H – Hidrogénio

Cl – Cloro

N – Azoto

S – Enxofre

P – Fósforo

Na – Sódio

O – Oxigénio

M_r – Massa molecular relativa

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Os plásticos são produzidos principalmente a partir da matéria-prima petróleo e em grande parte acabam como materiais não degradáveis após o seu tempo de vida útil. A sua eliminação por incineração contribui para a poluição e a sua deposição em aterros ou lixeiras torna-se limitada devido à sobrelotação das mesmas. Por tais razões há necessidade de pesquisa no sentido de desenvolver novos polímeros ecológicos que possam ser decompostos após utilização. Deste modo, decidiu-se investigar o PLA por este ter um ótimo potencial para a biodegradação e por algumas das suas boas propriedades tais como resistência mecânica, transparência e compostagem[1-6]. O PLA tem vindo a ser estudado principalmente na tentativa de substituição de materiais sintéticos na indústria alimentar, onde o tempo de vida útil é na grande maioria relativamente curto.

Nanotecnologia por definição, é a criação e posterior reutilização de estruturas com pelo menos uma dimensão na escala de comprimento manométrico (isto é, inferior a 100 nm) que cria novas propriedades e fenómenos que não são apresentados por qualquer molécula isolada. A Tecnologia de nanocompósitos é um desenvolvimento recente, em que nanopartículas são adicionadas a um polímero/matriz para reforçar e proporcionar características diferentes[7, 8].
Os nanocompósitos baseados em nanoargilas estratificadas têm atraído um grande interesse porque estas apresentam uma melhoria das propriedades físicas quando comparadas à matriz polimérica. Estas melhorais englobam um aumento da resistência mecânica, dureza, resistência ao calor e fogo e diminuição da permeabilidade gasosa[9-11].

1.2 Objetivos

A recente pesquisa de nanocompósitos biodegradáveis tem com o objetivo encontrar novos materiais que substituam os materiais sintéticos. O objetivo desta tese é avaliar a influência da adição de diferentes nanoargilas (Cloisite 15 A, Cloisite 300B e Dellite 43B) na biodegradabilidade e propriedades mecânicas do PLA. Para conseguir atingir o objetivo serão preparados os nanocompósitos com 3% de nanoargila e serão sujeitos a ensaios de biodegradação, compostagem e tração. Em paralelo serão analisados dois nanocompósitos de PlA´s com diferente massa molecular, com 3% de nanoargila C30B estudando o efeito da massa molecular do PLA na biodegradação dos nanocompósitos. Avaliar a biodegradabilidade de nanocompósitos com adição de diferentes fertilizantes.

Capítulo 2

Estado da arte

2.1 Plásticos

Até há pouco tempo era importante descobrir materiais cada vez mais resistentes e leves para utilização diária no mercado substituindo os típicos em madeira ou metal. Os plásticos, com grande variedade de aplicações, devido às suas propriedades, versatilidade de uso e preço, surgiram como substitutos naturais[12] . Porém, sendo materiais sintéticos, formados por macromoléculas são na sua maioria muito resistentes à degradação natural, o que associado a produtos com um curto ciclo de utilização levou a uma crescente acumulação de resíduos[13,14].
As poliolefinas, polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinilo) (PVC), apresentam-se como os polímeros mais utilizados desde 1940. Estes, apesar do avanço no processamento e produção, criaram dois grandes problemas: uso originários de uma fonte não-renovável (o petróleo) para obtenção da matéria-prima e o longo período de tempo que levam para se decomporem [15]. Sabe-se que muitos plásticos necessitam de mais de 100 anos para a degradação total, devido à sua elevada massa molecular e hidrofobicidade que dificultam a acção dos microrganismos e das suas enzimas na superfície do polímero[16,17]. A não degradação dos plásticos é a principal desvantagem da utilização deste tipo de materiais o que nos encaminha para a pesquisa e investigação de novos materiais que possam substituir os plásticos comuns, onde a principal vantagem dos mesmos será a sua biodegradação.

2.2 Polímeros Biodegradáveis

Devido aos factos já descritos existe a necessidade de encontrar soluções que possam reduzir a crescente acumulação de resíduos plásticos. Um das possibilidades reside na substituição dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis. Estes são materiais degradáveis pela acção de microrganismos (Figura 1), tais como fungos, bactérias e/ou algas, tendo como produtos resultantes da degradação: CO_2, H_20, CH_4, constituintes celulares e outros produtos, de acordo com o estabelecido na "American Standard for Testing and Methods"[18-25].
Descobertos há cerca de 100 anos, os polímeros biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos, possuem ainda uma pequena percentagem de produção no mercado internacional, o que é explicado pelo custo da matéria prima, reduzidas propriedades mecânicas e processos de síntese mais complexos e dispendiosos quando comparados com os polímeros originários do petróleo [26].

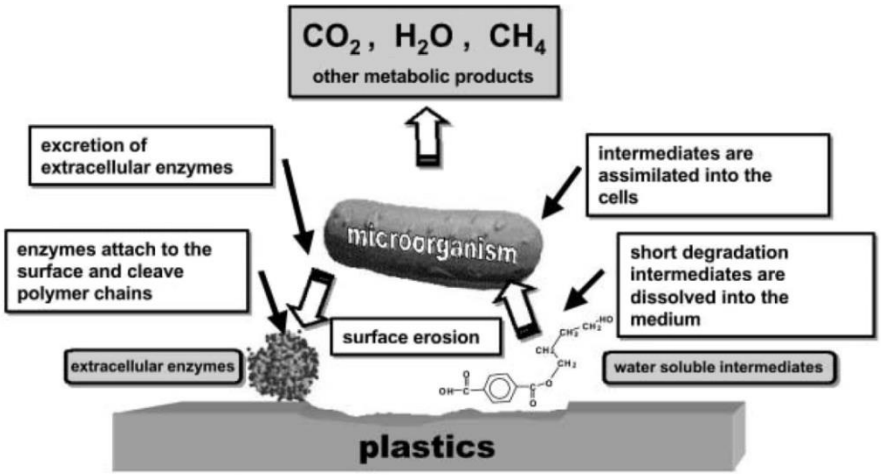


Figura 1 - Processo biodegradação[27]

2.2.1 PLA (Poli Ácido Láctico)

O PLA (ácido poliláctico) é um polímero biodegradável obtido através da polimerização controlada do monómero ácido láctico, resultante da fermentação da matéria-prima do açúcar, milho, etc. Este material, para além de ser reciclável, é versátil e compostável. A Figura 2 ilustra o processo de obtenção do monómero ácido láctico e respectiva polimerização para obtenção do PLA.

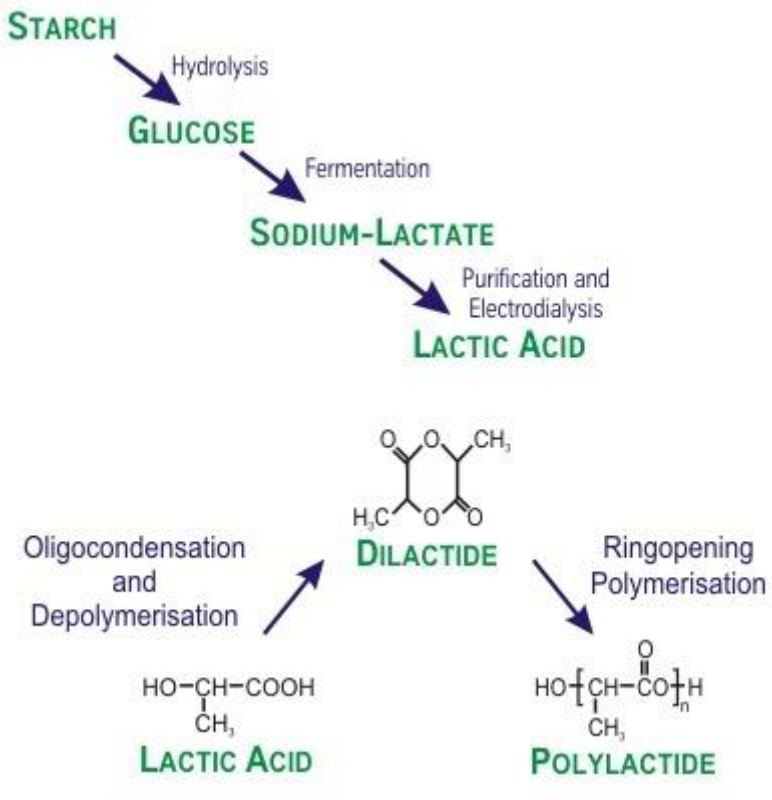


Figura 2 - Polimerização do PLA [28]

O PLA pode ser sintetizado a partir de dois monómeros: o ácido láctico e o lactídeo. Estes dois compostos apresentam carbonos quirais, sendo que o ácido láctico apresenta dois estereoisómeros, o L-ácido láctico e o D-ácido láctico (Figura 3). O lactídeo, que é o diéster cíclico do ácido láctico, apresenta quatro isómeros diferentes: o L-lactídeo (duas moléculas de L-ácido láctico), o D-lactídeo (duas moléculas de D-ácido láctico), uma mistura racémica de D-lactídeo e L-lactídeo é o meso–lactídeo (uma molécula de L-ácido láctico e uma molécula de D-ácido láctico).

Pela diferente combinação dos isómeros atrás referidos obtém-se PLLA, PDLA ou PLA que possuem propriedades únicas, tais como: diferentes tempos de degradação, percentagem de cristalinidade, módulo de elasticidade, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, etc.

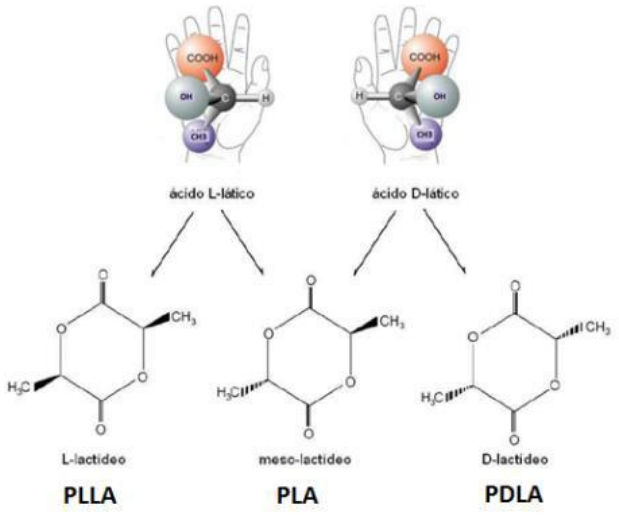


Figura 3 - Estereoquímica do PLA [29]

As propriedades do PLA podem variar consideravelmente, podendo este ser semicristalinos ou amorfos, dependendo da quantidade de poli(L-ácido láctico) e poli(D-ácido láctico) presente. Estudos demonstram que quando o PLA possui menos de 6% de D – ácido láctico, o material comporta-se como semicristalino e, quando esta percentagem aumenta, apresenta um carácter amorfo.

Quanto ao desempenho do PLA orientado (OPLA), também existem estudos no sentido de comparar este biomaterial com materiais sintéticos como o politereftalato de etileno (PET) e o poliestireno orientado (PSO) para embalagens de conservação de produtos frescos[29].

Tabela 1 - Propriedades do PLA [30]

Propriedade	Valor	Unidade
Módulo de Elasticidade	350-2800	MPa
Resistência à tração	10-60	Mpa
Alongamento	1,5-380	%
Resistência à flexão	0,89-1,03	Mpa
Resistência ao impacto	0,16-1,35	J/cm
Temperatura de fusão	150-160	ºC
Temperatura transição vítrea	45-65	ºC
Densidade	1210-1430	Kg/m^3

O PLA apresenta algumas fragilidades nas suas propriedades, o que pode por vezes ser um entrave na sua aplicação em produtos de uso quotidiano. A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades genéricas do PLA. Uma das formas de melhorar as propriedades do PLA é pela dispersão de nanopartículas na sua matriz, formando assim nanocompósitos de PLA.

2.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que pelo menos um dos seus componentes tem dimensões manométricas (< 100 nm). Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos materiais serve de matriz (polímero), na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (fase dispersa). Uma das vantagens dos nanocompósitos face aos compósitos tradicionais é o facto de se poder utilizar quantidades reduzidas de agentes de reforço, o que permite, em muitos casos, a obtenção de um excelente compromisso entre baixo custo e desempenho. Em virtude de apresentarem melhores propriedades como módulo de elasticidade, resistência ao impacto, resistência ao calor, barreira a gases e flamabilidade, os nanocompósitos poliméricos com argila têm atraído imensa atenção nos últimos anos[31].

Organicamente em camadas-silicatos, as nanoargilas modificadas tendem a tornar-se uma classe atraente de híbrido orgânico-inorgânicomateriais devido à sua potencial utilização numa elevada gama de aplicações. O termo genérico, silicatos em camada, refere-se às argilas naturais bem como silicatos em camada sintetizados tais como montmorilonite, laponite e hectorite.

Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interacção com polímeros orgânicos, interacção essa que é fundamental para que se obtenha uma boa dispersão do sistema, uma boa adesão reforço/matriz e a consequente otimização da transferência das propriedades do silicato[21]. Por isso, há um número elevado de investigadores que procura uma solução para esta questão, através do tratamento prévio da superfície das argilas com modificadores orgânicos, agentes químicos que atuam na interface argila/ polímero e que aumentam a compatibilidade entre ambas as fases do nanocompósito[33-35]. A produção de nanocompósitos polímero/argila pode ser realizada, via polimerização *in situ*, incorporação em solução e através da incorporação no estado fundido [32,33,35]. Em todos os casos o que se procura é uma boa distribuição das partículas de argila na matriz polimérica (Figura 4, onde se verifica uma boa dispersão no estado (c)), sendo o nível mais desejado aquele conhecido como esfoliação ou seja, as camadas de silicato encontram-se individualmente dispersas na matriz [37].

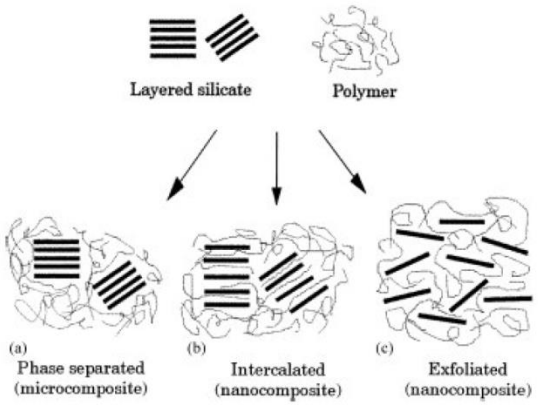


Figura 4 - Estrutura de diferentes tipos de compósitos resultante da interacção de silicato lamelar com um polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado. [37]

2.4 Biodegradação

Degradação é o conjunto de reacções que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de cadeias mais pequenas, promovendo alteração na estrutura química e redução da massa molecular. Geralmente implica deterioração das propriedades físicas do polímero. Para que ocorra biodegradação, é necessária que as moléculas resultantes da cisão das cadeias poliméricas sejam assimiladas e digeridas pelos microorganismos.

O processo de biodegradação de polímeros ocorre em etapas distintas, inicialmente os microrganismos aderem à superfície do polímero, etapa denominada de biodeteorização. Após esta etapa, ocorre a biofragmentação onde os microrganismos segregam enzimas, as quais são capazes de hidrolisar o polímero, ou seja, aceleram a quebra de ligações formando cadeias mais pequenas. As cadeias mais curtas conseguem passar através das membranas celulares e podem ser "consumidas" pelos microorganismos. Essa é considerada a última etapa denominada assimilação/mineralização, quando a biomassa é transformada em gás[38].

O processo de biodegradação pode ocorrer sob condições aeróbicas ou anaeróbicas, isto é, na presença ou ausência de oxigénio, obtendo-se diferentes produtos de acordo com as reacções seguintes[38]:

Condições aeróbias:

$$C_{Polímero} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{Resíduo}$$

Condições anaeróbias:

$$C_{Polímero} \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + C_{Resíduo}$$

A biodegradação depende de diversos factores entre eles, as características do polímero (mobilidade, tacticidade, cristalinidade, massa molecular, grupos funcionais e a presença ou não de aditivos) e do tipo de microrganismos presentes no processo de degradação.

Um dos factores importantes a ter em conta na biodegradação de polímeros, é a sua cristalinidade. Quanto maior for o seu grau de cristalinidade é maior tanto em número como em tamanhos das estruturas lamelares o que promove uma mais difícil/demorada degradação biodegradação do mesmo. Estas estruturas lamelares promovem uma maior interacção molecular que torna mais difícil a quebra de ligações entre moléculas levando a uma taxa de degradação mais demorada. Ao invés das estruturas cristalinas, as estruturas amorfas devido à sua configuração são aquelas onde a degradação é mais eficaz e portanto a degradação do material ocorre em menor tempo[38,40].

Para além da cristalinidade, a massa molecular do polímero é também um dos factores que influenciam a taxa de biodegradação. Simplificando, um polímero com uma massa molecular mais elevada faz com que se necessite de mais tempo para que sejam quebradas as cadeias mais longas, como tal quanto maior for a massa molecular de um polímero, mais baixa será a taxa de biodegradação[41].

2.5 Compostagem

Compostagem é um dos diversos processos de valorização de resíduos orgânicos, sólidos e semi-sólidos. Esta permite a decomposição da matéria orgânica através da acção de microrganismos em condições adequadas, nomeadamente de oxigénio, humidade e nutrientes, de que resulta a libertação de energia e a acumulação de calor. Num sistema de compostagem a temperatura ronda os 40ºC, sendo esta a ideal para a acção microbiana. Deste processo de tratamento de resíduos resulta a produção de um produto estável, designado por composto, isento de microrganismos patogénicos e sementes de plantas, que pode ser aplicado, com benefícios, ao solo, de acordo com a Figura 5.

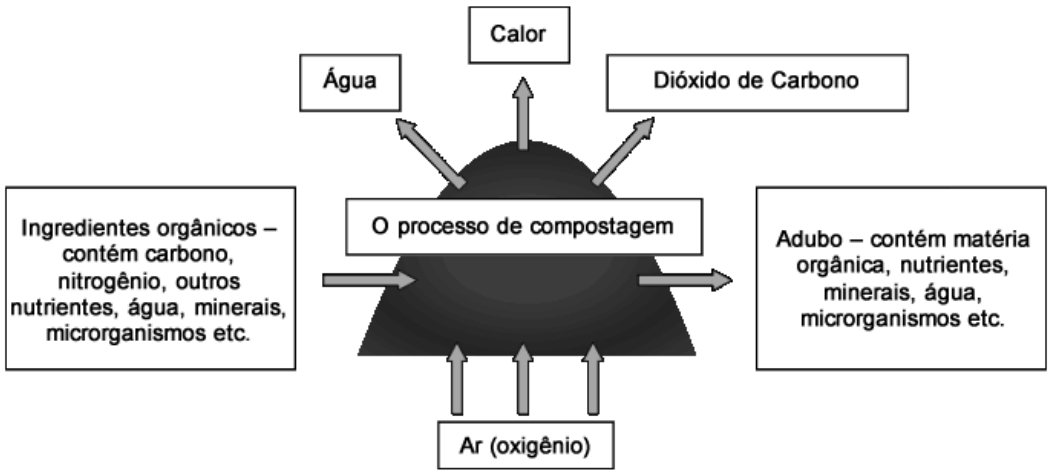


Figura 5 - Esquema processo compostagem[42]

O objetivo da compostagem bem como da maioria dos ensaios de valorização de resíduos prende-se ao facto de se poder depositar estes, em locais apropriados evitando assim que sejam lançados no meio ambiente. A valorização dos mesmos consegue-se através da criação de um produto de valor comercial, a partir dos produtos resultantes da degradação dos resíduos por acção dos microrganismos. Com isto tenta-se contrariar a crescente quantidade de deposição de resíduos em lixeiras e aterros das últimas décadas.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Amostragem

Para que as amostras sejam mais facilmente associadas elaborou-se a Tabela 2 onde se denominam 3 grupos e se descreve sucintamente a composição das amostras. Pode ver-se através da Figura 16 quais os ensaios realizados bem como as amostras testadas em cada ensaio.

Tabela 2- Denominação das amostras

Grupo	Descrição amostra
1	PLA com adição de 3% nanoargilas (C15A, C30B e D43B)
2	PLA elevada M_w extrudido com adição de 3% de nanoargila C30B
3	Nanocompósitos com diferentes fertilizantes

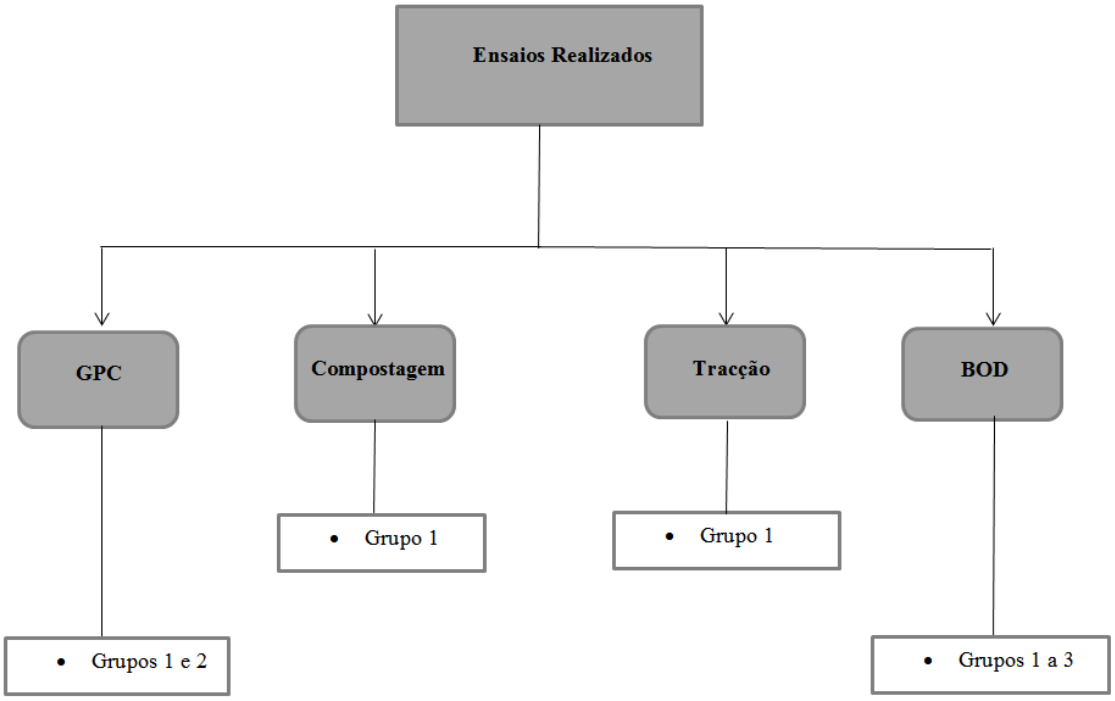


Figura 6 - Ensaios realizados e respectiva amostragem

Diferentes nanocompósitos foram preparados com o objetivo de estudar a biodegradabilidade do PLA e deste quando nanoargilas estão dispersas na sua matriz. Os materiais sintetizados, técnicas usadas na preparação das misturas, equipamentos bem como condições experimentais estudadas, serão descritas nesta secção. As técnicas de caracterização empregues no estudo dos nanocompósitos também serão descritas nesta secção.

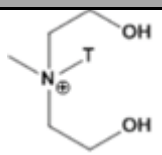
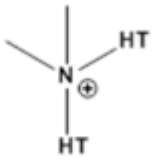
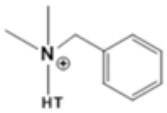
3.2 Materiais

PLA (3251D), grade comercial, da *NaturalWorks LLC (EUA*) foi usado como matriz, ao qual foram adicionadas 3 argilas diferentes: Montmorillonite (MMT)Cloisite 15 A e Cloisite 30B, Southern Clay Products (EUA), Dellite 43B , Laviosa Mineria (Itália). As principais propriedades do PLA e argilas encontram-se descritas na tabela 3 e 4, respetivamente. Os nanocompósitos agora descritos foram designados por amostras Grupo1, para mais fácil associação quando forem apresentados os resultados da sua caraterização, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 3 - Propriedades do PLA

Propriedades Físicas	
Densidade (g/cm^3)	1.24
Viscosidade Relativa (adimensional)	2.5
Temperatura de Fusão (ºC)	160-170
Temperatura transição Vítrea (ºC)	55-65
Cor	Transparente
Propriedades Mecânicas	
Tensão cedência (MPa)	48
Deformação cedência (%)	2.5
Resistência Impacto (J/m)	16
Resistência Flexão (MPa)	83

Tabela 4 - Estrutura nanoargilas[43]

Nome Comercial	Estrutura	Extensão da modificação (meq/100g argila)	Percentagem de Mistura	Percentagem de massa por ignição	Denominação
Cloisite 30B		**90**	**<2**	**30**	**C30B**
Cloisite 15A		**125**	**<2**	**43**	**C15A**
Dellite 43B			**3(máx)**	**32-35**	**D43B**

3.3 Preparação de nanocompósitos de PLA

Antes da preparação dos nanocompósitos foi necessário colocar o PLA e as nanoargilas na estufa a vacou a uma temperatura de 60ºC durante 24h para se encontrarem secos. Estes nanocompósito foram colocados na estufa sob vácuo de modo a reduzir os níveis de humidade com o objetivo de impedir a formação de aglomerados que poderiam afetar todos os resultados posteriormente obtidos. Nanocompósitos de PLA com 3% de C15A, C30B e D43B foram preparados no *Haake Rheomix 600 OS*, Figura 7 com capacidade de volume de 69 cm^3 , equipado com 2 rotores rodando em sentidos opostos com uma quantidade de amostra de 60,4 g. Foram preparadas dois tipos de amostra, uma onde apenas se incorporou PLA (60,4g) e outra onde se colocou 58,59g de PLA e 1,81g de nanoargila, perfazendo assim os 60,4g total de amostra. A velocidade de rotação dos rotores foi de 100 rpm, em que a duração do ensaio definiu-se para 13 minutos a uma temperatura de 190ºC. A seguinte sequência foi adoptada para a preparação das misturas: primeiro foi colocado PLA durante 3 minutos de modo a garantir a sua fusão e em seguida foram adicionadas as nanoargilas, deixando-se a mistura decorrer durante 10 minutos.



Figura 7 - Equipamento utilizado na preparação nanocompósitos Haake

3.4 Preparação compósitos com fertilizante

A biodegradação de compósitos contendo fertilizantes foi também estudada neste trabalho. Os respetivos compósitos, descritos na Tabela 5, foram preparados num misturador Haake a uma velocidade de rotação de 50 rpm, 10 minutos de duração de mistura a 140 ºC para os 3 primeiros compostos e 90ºC para o último. Para além dos enunciados pela Tabela 5 foram analisados mais 5 materiais: Compostos 602, 702, 802, 604 e 704 dos quais não se dispõem de informação acerca da sua preparação nem composição. A estes compósitos foi-lhes atribuída a designação de amostras do Grupo 3, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 5 - Materiais analisados

Designação do composto	Composição
Composto 1	Montmorillonite/Fertilizante
Composto 2	Montmorillonite/Amido/Fertilizante
Composto 3	Montmorillonite/Amido/LDPE/Fertilizante
Composto 4	Montmorillonite/Amido/PCL/Fertilizante

3.5 Ensaios de caraterização

3.5.1 Biochemical Oxygen demand (BOD) - Carência bioquímica de oxigénio

O ensaio de biodegradabilidade em meio líquido, BOD, permite determinar com relativa facilidade e rapidez a percentagem de composto em estudo que se degrada por acção de microorganismos. Este é importante na medida em que cada vez mais se encontram enormes quantidades de materiais plásticos depositados em aterros e/ou lixeiras sendo que estes numa grande parte dos casos têm um tempo de vida útil reduzido, devendo sempre que possível ser substituídos por materiais biodegradáveis. Com o ensaios de BOD pretende mostrar-se possíveis materiais que podem vir a ser utilizados para produtos do uso quotidiano e que permitam assim reduzir o impacto ambiental após a sua utilização.

3.5.1.1 Sistema Oxitop

Para a realização dos ensaios de BOD foi utilizado o sistema Oxitop que consiste num respirómetro fechado. Este baseia-se no seguinte princípio: os microrganismos na sua atividade consumem oxigénio e libertam dióxido de carbono que é capturado por pellets de hidróxido de sódio, criando deste modo vacou no interior da garrafa, que é directamente medido em mg/mL de carência química de oxigénio (BOD), convertendo a quantidade de oxigénio necessário para a actividade dos microorganismos em percentagem de biodegradabilidade. Este sistema consiste num "frasco de vidro" e um dispositivo que funciona como tampa do "frasco", tal como mostra a Figura 8. Este é capaz de medir a pressão provocada pelo consumo de Oxigénio e consequente produção de dióxido de carbono.

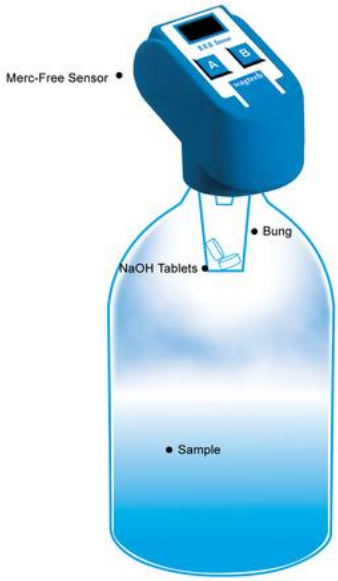


Figura 8 - Sistema Oxitop

Este ensaio decorre em meio aquoso, em condições ambientais aeróbias de acordo com a norma ISO 14851:1999 (Determinação da biodegradabilidade de materiais plásticos em meio aquoso) que especifica um método para determinação da BOD num respirómetro fechado. Os materiais em estudo antes de colocados no respetivo frasco de ensaio foram moídos para que se criasse uma suspensão do material. Soluções minerais foram usadas de modo a proporcionar condições de sobrevivência e crescimento aos microorganismos.

3.5.1.2 Preparação de soluções

O meio mineral é previamente preparado e constituído por 3 diferentes soluções. Adiciona-se cada frasco de vidro 50 ml de meio mineral que contem 40ml/L da solução A (28.25g/L KH_2PO_4, 146.08 g/L K_2HPO_4), 30mL/L da solução B (3.36 g/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 28.64 g/L NH_4Cl) e 30mL/L da solução C (3.06 g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.7 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.4 g/L $ZnSO_4$). Foi necessário preparar também uma solução denominada de inibidor de nitrificação, allylthiourea (ATU) com uma concentração de 10mg/L.

Para além das soluções acima enunciadas é também adicionado 2mL de inoculum em cada ensaio, proveniente de lamas activadas da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) das Águas do Noroeste.

3.5.2 Características do ensaio

O ensaio de BOD tem como principal fundamento de cálculo para determinação da percentagem de biodegradabilidade, a quantidade teórica de oxigénio (ThOD) necessária para degradação do composto em análise. Em cada frasco será colocada cerca de 62.5 mg do material em estudo. O ensaio tem a duração de aproximadamente 35 dias, em que o sistema Oxitop permite memorizar a cada 24 horas de ensaio, um valor em mg/L de O_2 consumido, tendo a capacidade de armazenamento de 5 dias, sendo zerado após este período. De modo a reduzir o erro associado às medições, os ensaios foram realizados em duplicado e triplicado quando possível. Esta percentagem é a priori corrigida pelo ensaio em branco que se realiza nas mesmas condições que os demais, mas com a particularidade de não se colocar quantidade de material a testar neste ensaio. À medida que se obtém os valores de O_2 consumido na actividade microbiana, numa folha de cálculo em excel são feitos todos os cálculos necessários para se determinar a percentagem de amostra que é biodegradável.

3.5.3 Determinação da biodegradabilidade

Para se determinar a percentagem de biodegradabilidade é necessário realizar alguns cálculos prévios. Esta percentagem é calculada com base na quantidade teórica de oxigénio (ThOD). Para este cálculo é essencial conhecer-se a estrutura molecular da unidade repetitiva e utilizar a equação abaixo:

$$ThOD = \frac{16[2C + 0{,}5(H - Cl - 3N) + 3S + 2{,}5P + 0{,}5Na - O]}{Mr}$$

Legenda equação: C - Carbono, H - Hidrogénio, Cl – Cloro, N - Azoto, S - Enxofre, P - Fósforo, Na - Sódio, O – Oxigénio, M_r – Massa molecular relativa

A cada conjunto de amostras realiza-se um ensaio a branco que permite saber qual a CBO resultante da actividade dos microorganismos. O que se faz é a subtração entre a CBO da amostra com a CBO do ensaio a branco, obtendo assim apenas a quantidade de oxigénio que foi utilizada na degradação da amostra. Posteriormente e como se tem sempre 2 amostras para cada material fez-se uma média, obtendo-se a CBO média. A cada 5 dias de ensaio retiram-se os 5 valores correspondentes e adicionam-se aos valores já registados obtendo-se assim uma CBO acumulada desde o inicio do ensaio. Com isto consegue-se calcular a percentagem de biodegradabilidade da amostra (BOD) através da razão:

$$BOD\ (\%) = \frac{BOD}{ThOD} \times 100$$

Para mais fácil análise elaboram-se gráficos onde se representa a evolução da biodegradação em função do tempo de ensaio decorrido.

3.6 Ensaio Tração

3.6.1 Preparação provetes

Provetes com a geometria apresentada na Figura 10 foram preparados para testar no ensaio de tração. Inicialmente preparam-se placas por compressão com as dimensões aproximadas de 184x118x1 mm, utilizando um molde retangular. A Prensa utilizada na preparação desta placa foi uma prensa hidráulica *Moore* que se encontra no departamento de engenharia de Polímeros. Das placas com um cortante preparam-se provetes de tração, com a geometria que pode ser comprovada pela Figura 10. Realizaram-se ensaios em alguns provetes para verificar o comportamento destes provetes, mas não foi possível observar uma tendência nos resultados pois a espessura era muito reduzida.

De modo a contornar este problema preparou-se uma placa com espessura de aproximadamente 1.5 mm. Tentou-se com o cortante (Figura 9b)) retirar da placa provetes que parecessem com os testados em ensaios deste tipo, mas tal não foi possível, ao prensar o cortante contra a placa, os provetes apresentavam fissuras e muitos deles encontravam-se partidos.

Para contrariar tais adversidades cortou-se a mesma placa em placas retangulares com dimensões de 10x60 mm. Para tal marcou-se e cortou-se na serra de fita. Após as placas retangulares estarem todas cortadas, foram marcadas e posteriormente esmeriladas até ficarem com a forma idêntica à de um provete de tração. Esta foi a forma mais eficaz para que se conseguisse ter um provete sem fissuras e com ageometria desejada, forma ilustrada na Figura 9 a).

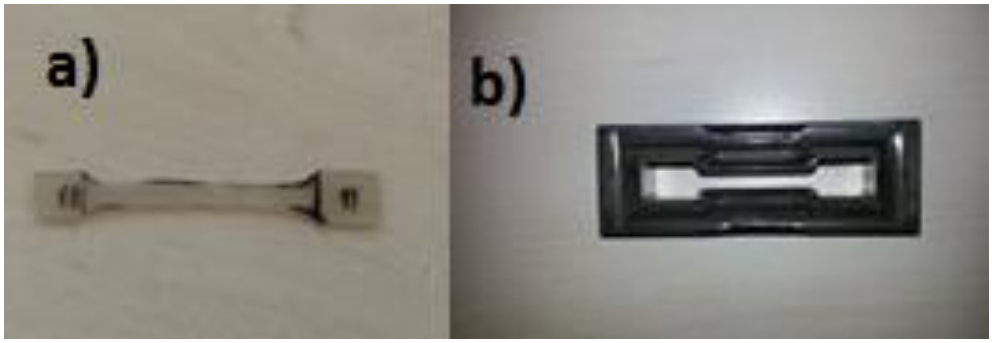


Figura 9 - a) provete tração b) cortante provete tração

O ensaio de tração consiste em aplicar ao material um esforço axial, obrigando-o a alongar até à rutura. O corpo de prova é fixado nas duas extremidades pelas amarras e é então tracionado gradualmente registando-se o valor da força. O ensaio termina assim que se atinja a rotura do material.

Os provetes têm na sua grande maioria a foram de provetes retangulares com uma zona de menor área de secção transversal, designada de "pescoço" para que a deformação seja induzida nessa mesma zona, tal como podemos constatar na Figura 10. O facto de termos uma zona de área de secção transversal permite a priori afirmar que a rotura do provete não irá o correr na zona das amarras.

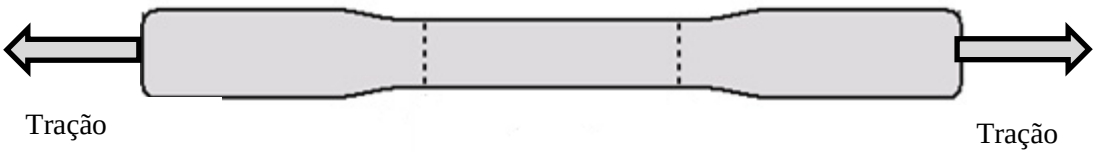


Figura 10 - Típico provete tração

3.6.2 Características do ensaio

O ensaio de tração realizou-se na máquina universal de tração, *ZWICK/ROELL Z005*, do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

O ensaio realizou-se a uma velocidade de 50 mm/min, em que as amarras encontravam distanciadas em 40mm. O local do ensaio encontrava-se a uma temperatura de 25ºC e humidade relativa de entre 50-60%. Os provetes ensaiados em tração foram apenas os de PLA com adição de 3% de argilas C15A, C30B e D43B de modo a compreender qual a influencia destas no comportamento mecânico do PLA e também de entre os nanocompósitos, qual o que melhor comportamento apresenta.

3.6.3 Cálculos a efetuar

Após a realização do ensaio, obtém-se como resultado os valores de força a plicados ao provete, bem como o deslocamento que este sofreu. Com base nestes valores obtidos pode-se calcular os valores de tensão e deformação respetivamente:

$$\boldsymbol{Tens\tilde{a}o} = \frac{\boldsymbol{For\c{c}a}}{\boldsymbol{\acute{A}rea\ sec\c{c}\tilde{a}o\ transversal}}$$

$$\boldsymbol{Deforma\c{c}\tilde{a}o} = \left(\frac{\boldsymbol{Deslocamento}}{\boldsymbol{lo}}\right) \times \mathbf{100}$$

Em relação aos valores de tensão calculados, estes estão dependentes da força em cada a instante de medição do equipamento bem como da área de secção transversal da zona do "pescoço" do provete.

Quanto à deformação calculada, esta apenas varia com o deslocamento que o provete sofre quando tracionado, pois o l_0 é a distância entre amarras que é igual no cálculo de todos os provetes.

Com o cálculo destes dois valores ao longo do esforço aplicado ao provete, pode-se construir um gráfico tensão vs deformação que nos permite definir o comportamento do provete em estudo, bem como calcular o módulo de elasticidade.

3.7 Compostagem

A compostagem é um processo biológico de decomposição de matéria orgânica. Neste tipo de ensaio o composto é normalmente "adicionado" ao solo para que sirva de alimento aos seres vivos que ai habitam.

Para se caracterizar as amostras de compostagem colocou-se as amostras numa caixa (Figura 11), que foi pensada e desenvolvida na universidade com alguma colaboração minha. Para garantir boas condições à ocorrência da degradação acelerada foram controlados os parâmetros de temperatura.

O composto preparado consistiu numa mistura de materiais como substrato vegetal, lamas activadas entre outras matérias orgânicas. A caixa com uma área de 150 cm^2 foi isolada termicamente e a temperatura do meio foi mantida a ±40ºC, com a ajuda de duas resistências colocadas na "prateleira" que por condução aquecem as duas metades da caixa. A leitura e oscilação de temperatura são controladas por um conjunto de termopar e termostato. A preparação e realização para a compostagem teve como base a Norma ASTM D6400 – Especificações para compostagem aeróbica de plásticos.



Figura 11 - Caixa desenvolvida para o ensaio de compostagem

3.7.1 Preparação de amostras

Para o ensaio de compostagem foram preparadas 20 placas de cada material (Figura 14) com as dimensões 25x55x1 mm na prensa hidráulica Moore de acordo com a Figura 12, o molde utilizado para esta preparação é o que se encontra ilustrado na Figura 13. Neste ensaio foram analisadas apenas as amostras de PLA e nanoargilas para tentar posteriormente tentar relacionar a percentagem de biodegradabilidade com a percentagem de perda de massa de cada nanocompósito. As 80 amostras foram previamente pesadas e só então colocadas na caixa de compostagem, 5 placas de cada material foram retiradas de 3 em 3 semanas. Estas foram secas para retirar a humidade e após este processo pesadas para avaliar a perda de massa.



Figura 12 - Prensa hidráulica Moore

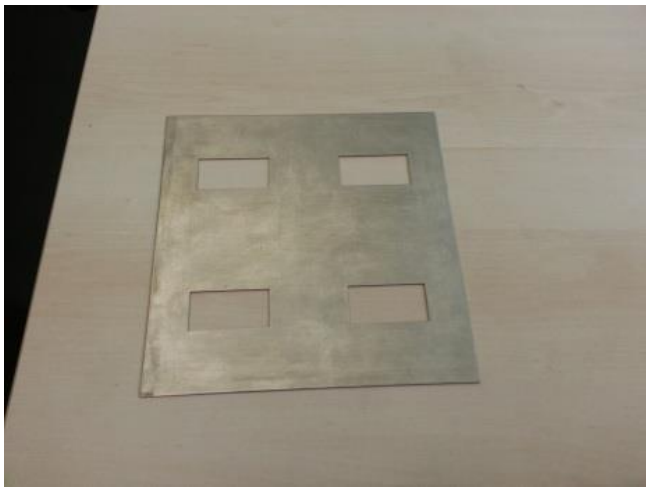


Figura 13 - Molde preparação placas compostagem



Figura 14 - Placa compostagem

3.8 Cromatografia Permeação Gel (GPC)

As técnicas de cromatografia consistem na separação de substâncias de uma fase móvel, ao longo de uma fase estacionária (leito cromatográfico). Dependendo da afinidade com a fase estacionária, as substâncias da fase móvel movem-se mais rápido ou mais devagar. A Figura 15 ilustra a composição típica de um equipamento de cromatografia de permeação gel.

Neste trabalho utilizou-se cromatografia de exclusão por tamanho, em que a fase estacionária contém poros de tamanho variados, e a separação ocorre devido à exclusão ou permeação das partículas na fase estacionária

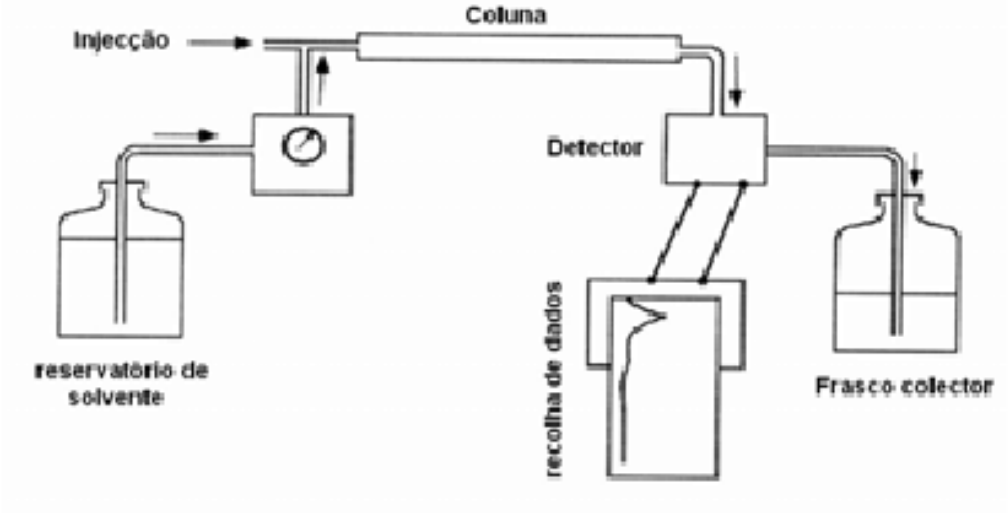


Figura 15 - Composição equipamento GPC[44]

A porosidade da coluna do GPC é que permite obter a diferença no tempo de resposta no leitor. Neste capítulo as mais pequenas têm um tempo de residência na coluna superior comparativamente às moléculas maiores. Isto deve-se a que as moléculas mais pequenas são impedidas de penetrar no poro celular enquanto as moléculas maiores conseguem atravessar mais rapidamente, de acordo com a Figura 16.

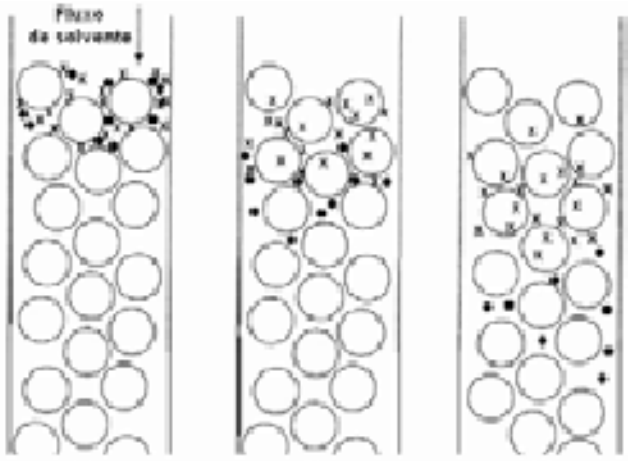


Figura 16 - Movimento permeação partículas[44]

3.8.1 Características do ensaio

Para o ensaio de GPC utilizou-se como base solvente Tetrahidrofurano (THF), taxa de fluxo 1 mL/min com uma temperatura do injector de 25ºC e temperatura do detector de 35ºC.

3.8.2 Preparação de amostras

Para preparação das amostras pesou-se cerca de 0,5 g de amostra, colocou-se de seguida em balões de 100 mL e completou-se com THF. Após isto colocou-se o balão num agitador ultrasónico com uma temperatura do banho maria de 30-35 ºC até total dissolução das partículas. Com a solução preparada e com a ajuda de uma seringa e de um filtro colocaram-se as amostras num frasco de 3 mL para se colocar no equipamento para posterior injeção.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caraterização das várias amostras. Para mais fácil apresentação e discussão dos resultados dividiu-se este capítulo em subcapítulos:

- Nanocompósitos de PLA com diferentes argilas
- Efeito da Massa molecular do PLA
- Nanocompósitos com diferentes fertilizantes

4.1 Nanocompósitos de PLA com diferentes argilas

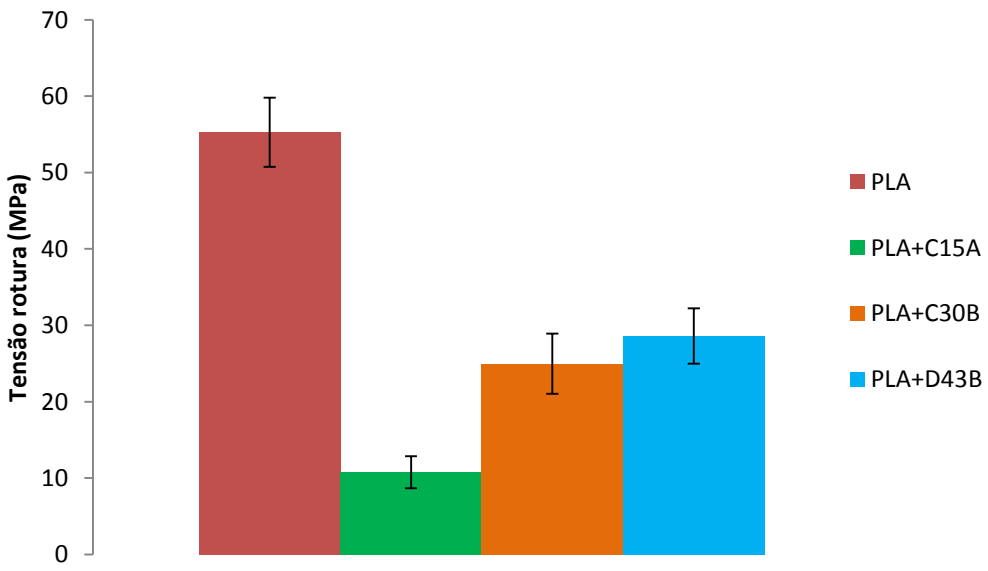


Figura 17 - Tensão de rotura com desvio padrão para amostras grupo 1

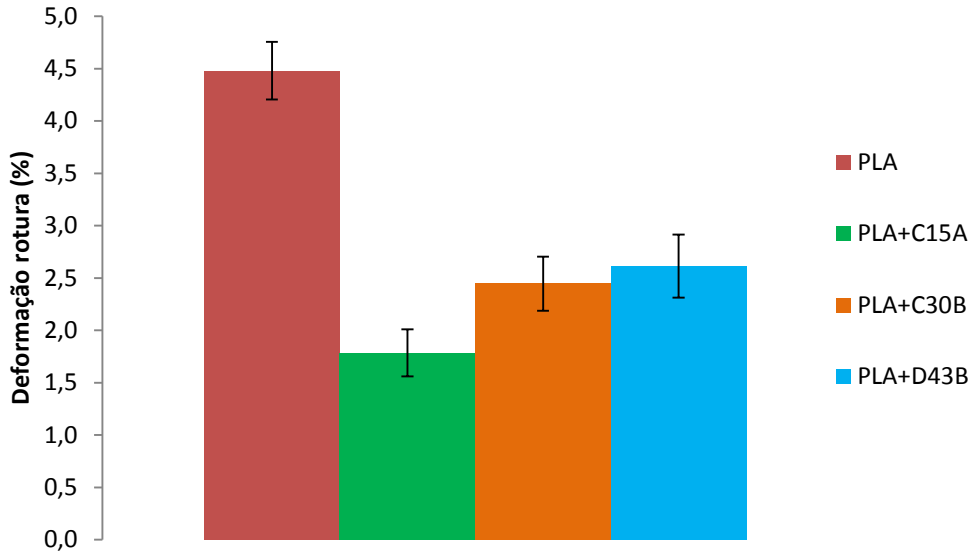


Figura 18 - - Deformação rotura com desvio padrão para amostras grupo 1

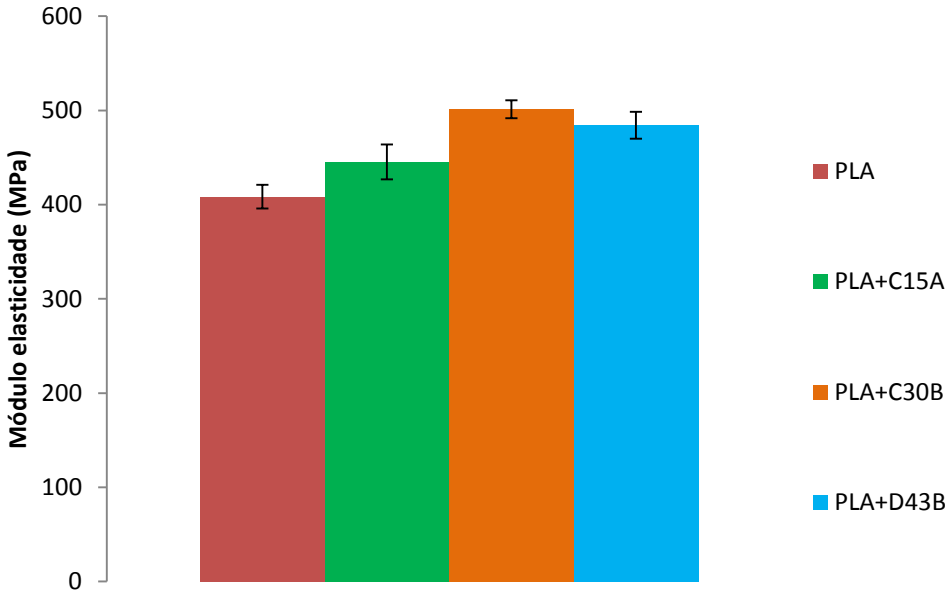


Figura 19 - Módulo elasticidade para amostras grupo 1

De acordo com as Figuras 17 a 19, o módulo de elasticidade das amostras aumenta quando se incorporam nanoargilas (*PLA* 400 e PLA+*C30B* 500 MPa) o que é positivo, apesar de se observar o efeito inverso quando se analisa a tensão de rotura (*PLA* 55 e PLA+*C30B* 25 MPa) e deformação de rotura (*PLA* 4.5, PLA+*C30B* 2.5%). Um dos factores que poderá estar a provocar a diferença entre os valores tensão de rotura e deformação de rotura obtidos para o PLA e nanocompósitos é o grau de intercalação da argila no PLA, pois podem existir zonas de concentração de carga onde não há completa adesão à matriz que é um ponto de possível fissura do provete. Erika Nieddu et al. estudou o efeito da adição de nanoargila C30B nas propriedades mecânicas concluindo que há um aumento do módulo de elasticidade, diminuição da tensão e deformação de rotura comparativamente com o PLA inicial[45].

Pela análise dos resultados obtidos pode afirmar-se que quando se adiciona nanoargila ao PLA o comportamento frágil das amostras é acentuado, ou seja as propriedades mecânicas melhoram quando há adição de nanoargila. Este tipo de análise é correto caso o objetivo de comportamento desejado para produção de uma peça seja frágil, onde o importante é que o material resista a tensões elevadas e a sua deformação seja muito baixa, por exemplo para produção de copos descartáveis.

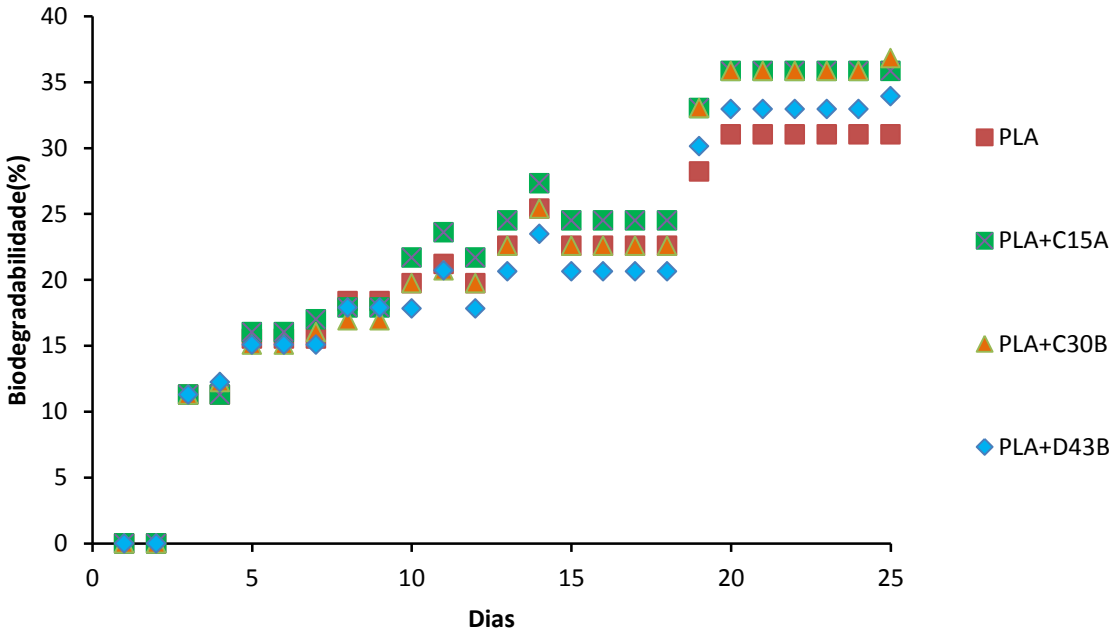


Figura 20 - Biodegradabilidade para os nanocompósitos de PLA (amostras grupo 1)

A Figura 20 representa os resultados do ensaio de BOD das amostras do grupo 1, *PLA* e PLA com 3% de três diferentes nanoargilas (*C15A*, *C30B* e *D43B*) ao longo do tempo. Analisando os valores obtidos pode-se constatar que em qualquer dos casos com a adição de argilas a percentagem de biodegradação dos nanocompósitos aumenta. Verificou-se que a mistura que apresenta maior percentagem de biodegradação é a que contem a nanoargilas *C30B (*36,8 %), este valor é superior aos 35,9 % do nanocompósito com *C15A* que por sua vez tem uma percentagem superior aos 33,9 da amostra com nanoargila *D43B* e por fim o *PLA* (31%). Em suma, com a incorporação de 3% de nanoargilas aumenta-se a biodegradabilidade do nanocompósito em 5% o que pode potenciar a utilização destes na produção de peças.

Para mais fácil análise dos resultados de compostagem é necessário esclarecer que quando se refere a "percentagem de massa" significa que é a percentagem de massa no momento da pesagem, comparativamente à massa inicial da placa.

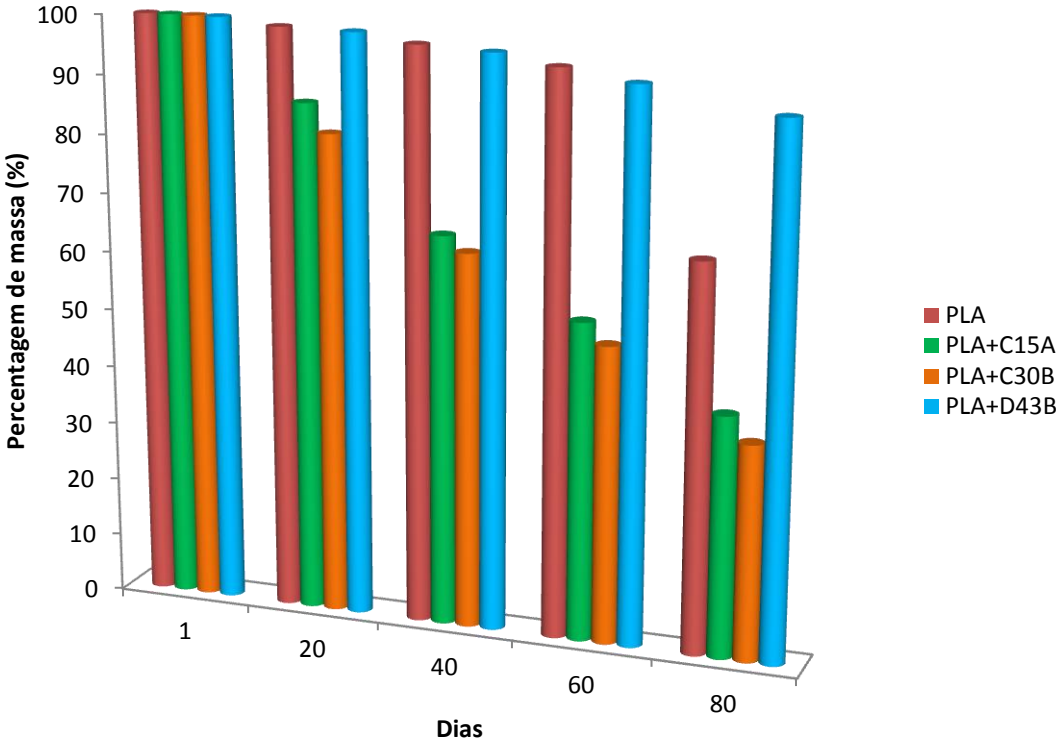


Figura 21 - Evolução da massa das amostras de PLA, PLA+C15A, PLA+C30B e PLA+D43B na compostagem (amostra grupo 1)

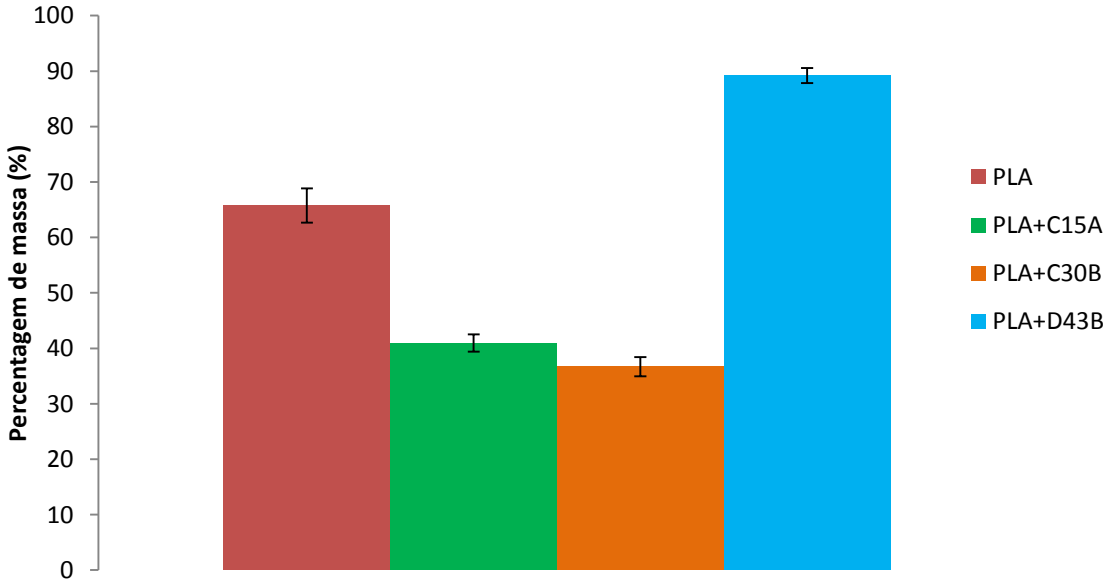


Figura 22 - Percentagem de massa após 12 semanas compostagem (amostra grupo 1)



Figura 23 - Amostras PLA+C15A, PLA+C30B e PLA+D43B após 3 semanas compostagem (amostras grupo 1)



Figura 24 - Amostra PLA após 3 semanas (amostra grupo 1)

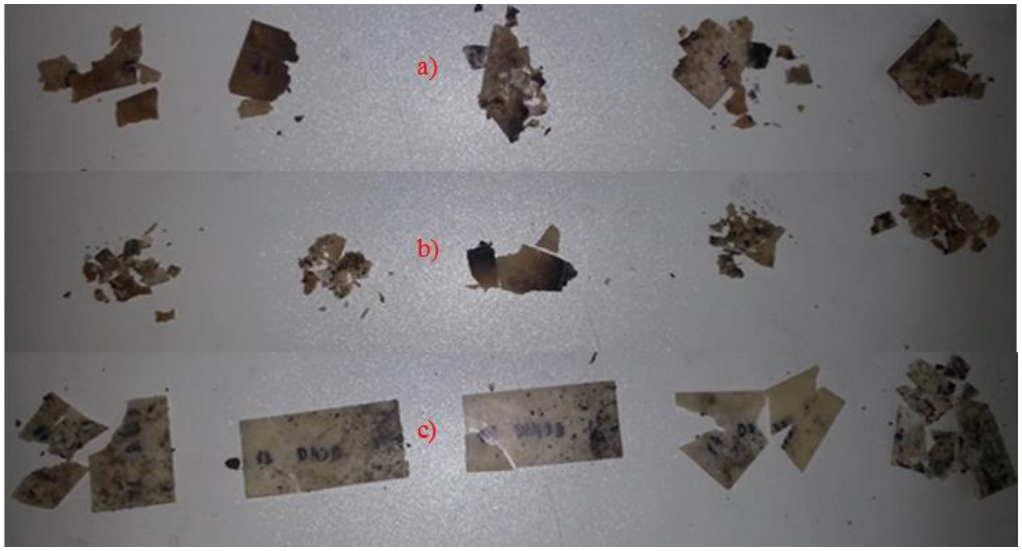


Figura 25 - Amostras no final das 12 semanas compostagem: a)PLA+C15A b)PLA+ C30B c) PLA+D43B (amostras grupo 1)



Figura 26 - Amostra PLA após 12 semanas compostagem (amostra grupo 1)

Com a adição de qualquer uma das nanoargilas, a percentagem de massa ao fim das 12 semanas é inferior relativamente à do *PLA*, devido à presença de grupos hidroxilos presentes na argila C30B, nas camadas de silicatos[46]. Para a amostra PLA+*D43B* (Figura 21) apenas houve perda de massa em 11% da massa inicial, ao invés das amostras de PLA com nanoargila *C15A* e *C30B* onde se pode verificar que a existência de uma grande perda de massa que chega aos 60% no PLA+ *C15A* e aos 65% no PLA+*C30B*, de acordo com a Figura 22. Quanto ao *PLA* o valor de biodegradação no ensaio BOD foi cerca de 31% que pode também ser confrontado com o resultado de compostagem, onde o valor da percentagem de massa após o ensaio ser de 66% ou seja, perdeu 34% de massa durante o tempo de ensaio (Figura 21).

De referir que para as amostras analisadas o desvio padrão foi de 1,92% para o *PLA*, 1,56% para a amostra PLA+*C15A*, 1,72% para a PLA+*C30B* e 1,35% na PLA+*D43B* o que permite afirmar que este é um ensaio representativo na biodegradação de nanocompósitos.

Fazendo agora uma análise qualitativa das placas quando estas são retiradas da compostagem pode comprovar-se que após 3 semanas as amostras de PLA com nanoargila *C15A* e *C30B* já apresentam maior degradação que as restantes (Figuras 23 e 24). Observando agora as Figuras 25 e 26 prova-se que após as 12 semanas de compostagem as amostras PLA+*C15A* e PLA+*C30B* são de longe as que maior perda de massa apresentam, para além que a amostra de *PLA* (Figura 26) aparenta ter mais fragmentos do que a amostra PLA+*D43B*, resultantes da cisão de cadeias por acção microbiana. Esta análise qualitativa comprova os resultados obtidos através do cálculo da perda de massa da amostragem.

Apesar de todas as placas se encontrarem nas mesmas condições, o facto de haver pequenas fissuras nas placas, faz com que estes sejam pontos favoráveis à degradação. Contudo e apesar de a degradação das amostras não ser proporcional em todas elas, verificou-se que o erro associado a este ensaio é relativamente baixo, portanto pode considerar-se um ensaio representativo de entre os ensaios de biodegradação.

Neste ensaio foram analisadas as amostras após compostagem com objetivo de se verificar qual o nível de degradação. No entanto, devido a limitações técnicas só foi possível efectuar análise qualitativa dos resultados.

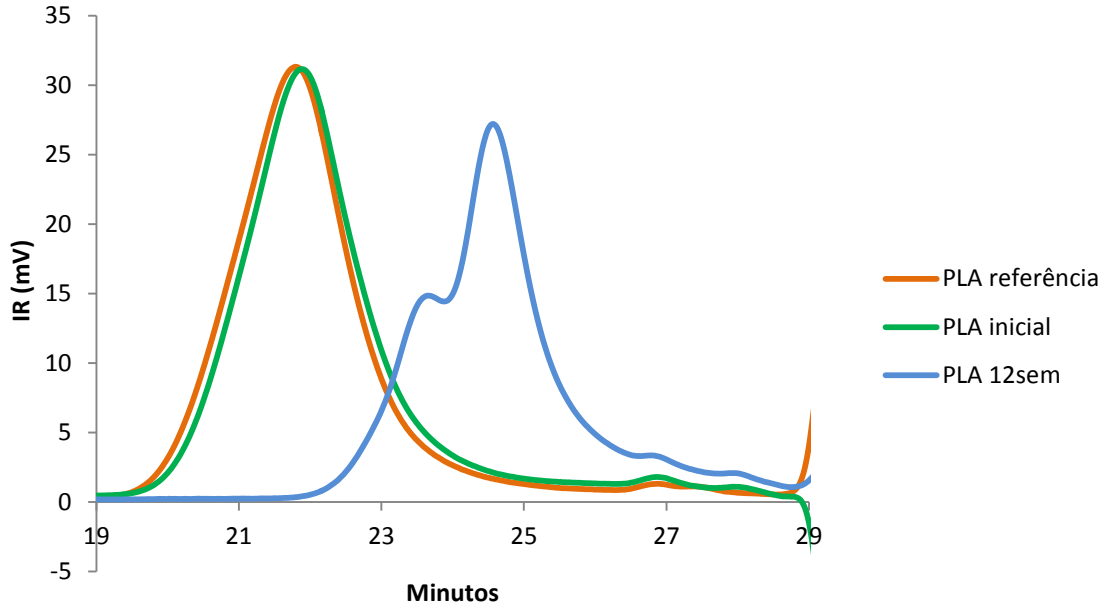


Figura 27 - Cromatograma para o PLA referência e após 12 semanas de compostagem (amostras grupo 1)

Os resultados das amostras representadas na Figura 27 correspondem: *PLA* em grânulo (PLA referência), após processamento no Haake (PLA inicial) e após 12 semanas de compostagem (PLA 12 sem). Como se pode verificar pelo cromatograma observa-se uma diminuição da massa molecular, o que mostra que o processamento do PLA no Haake provoca uma ligeira degradação deste, levando à cisão de cadeias.

Após 12 semanas de compostagem é possível observar a presença de duas distribuições de massa tal como demonstra a Figura 27.Estes resultados mostram que houve cisão de cadeias como resultado da hidrólise e acção microbiana é claramente notória, fazendo diminuir bastante a massa molecular do *PLA*.

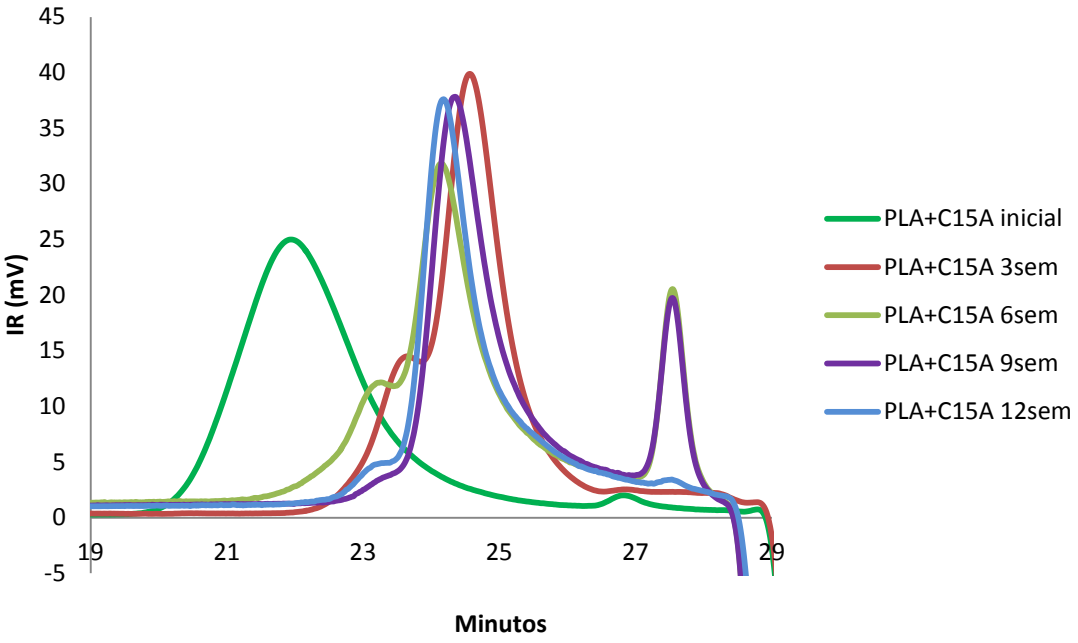


Figura 28 - Cromatograma para PLA+C15A ao longo das 12 semanas de compostagem (amostras grupo1)

Analisando a Figura 28 pode observar-se que para o nanocompósitos de PLA+*C15A* em qualquer das amostras das diferentes semanas existe uma menor diferença entre as cadeias maiores e mais pequenas, o que poderá indicar que a polidispersividade é mais baixa do que a inicial. O facto de se retirar material na preparação das amostras de GPC, a partir de qualquer ponto das placas de compostagem, leva a que se possa estar a afetar os resultados como é o caso da amostra das *6 sem* que se esperaria não apresentar cadeias maiores que a amostra de 3 semanas pois esteve em compostagem mais tempo. Ao longo do tempo verifica-se que as cadeias moleculares maiores desaparecem, tal pode verificar-se pelas curvas ao minuto 23, onde a partir das 9 semanas o sinal eléctrico é atenuado.

Com isto pretende-se comprovar que ao longo do ensaio de compostagem existe cisão das cadeias diminuindo assim a massa molecular.

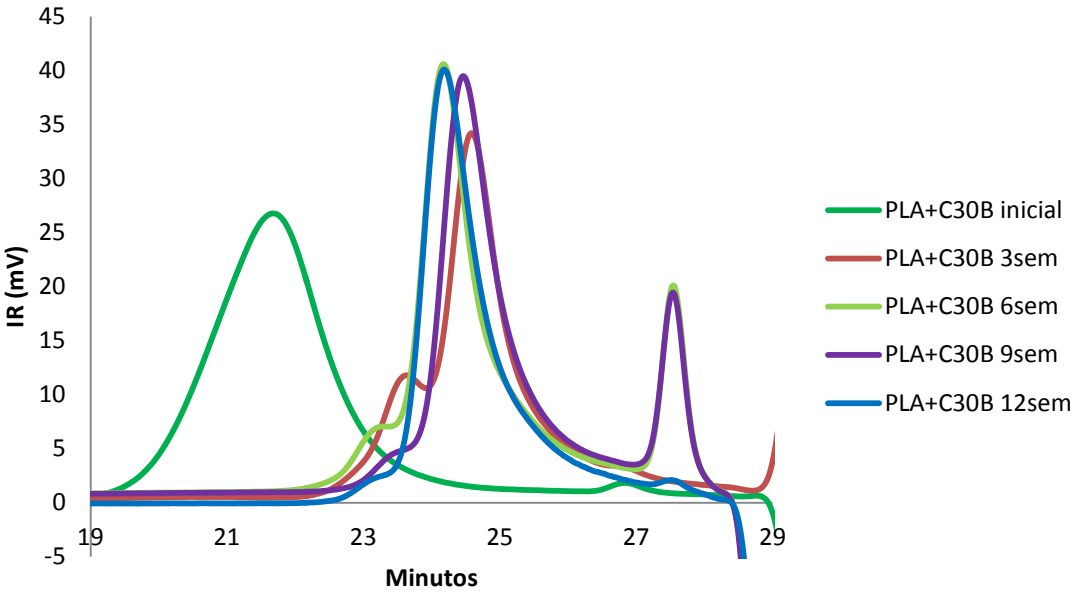


Figura 29 - Cromatograma para PLA+C30B ao longo das 12 semanas de compostagem (amostra do grupo1

O mesmo tipo de análise feito anteriormente pode ser feito na análise da amostra PLA+*C30B* onde qualquer das amostras apresenta uma polidispersividade mais baixa que a inicial, ver Figura 29. No cromatograma desta amostra vê-se claramente que da amostra de *3 semanas* para a de *12 semanas* existe uma gradual eliminação da distribuição de massas moleculares maiores (minuto 23). A assimilação das cadeias mais pequenas bem como a cisão de cadeias maiores permite obter-se uma polidispersividade cada vez mais pequena.

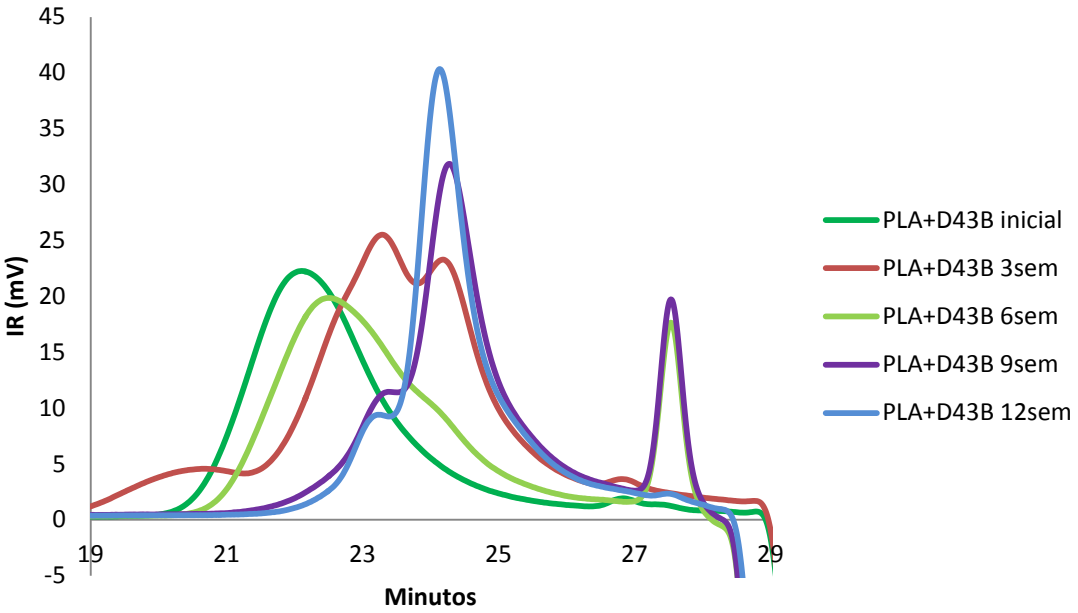


Figura 30 - Cromatograma para PLA+D43B ao longo das 12 semanas de compostagem (amostra do grupo 1)

Pela Figura 30 observa-se que para a amostra PLA+*D43B* de *9 e 12 semanas* apresentam resultados querentes, ou seja, com um maior tempo de compostagem a cisão de cadeias moleculares é maior formando-se cadeias mais pequenas. Quanto às amostras de *3 e 6 semanas* pode afirmar-se que estas não estão de acordo pois deveriam estar pela ordem inversa porque a amostra de *6 semanas* apresenta uma resposta no leitor que indica ter unidades moleculares maiores do que a amostra de *3 semanas*. Isto pode acontecer devido ao facto de a recolha de amostra para GPC ter sido feita numa região da placa onde a degradação por acção dos microorganismos ser mais baixa que na generalidade da amostra.

4.2 Efeito da Massa molecular do PLA

Para a análise dos resultados comparando *PLA* do grupo 1 e 2 é necessário ter em conta que há diferenças importante entre eles. O PLA grupo 1 é um PLA típico de injeção e foi processado num misturador Haake, enquanto o PLA grupo 2 é típico de extrusão e foi processado numa extrusora. O PLA tem como diferença a massa molecular , daí o interesse em estudá-los nos ensaios de biodegradação e compostagem. De referir que para qualquer amostra analisadas é necessário ter em atenção que amostras do Grupo 1 se referem a processamento no Haake e amostras Grupo 2 se referem a materiais processados por extrusão.

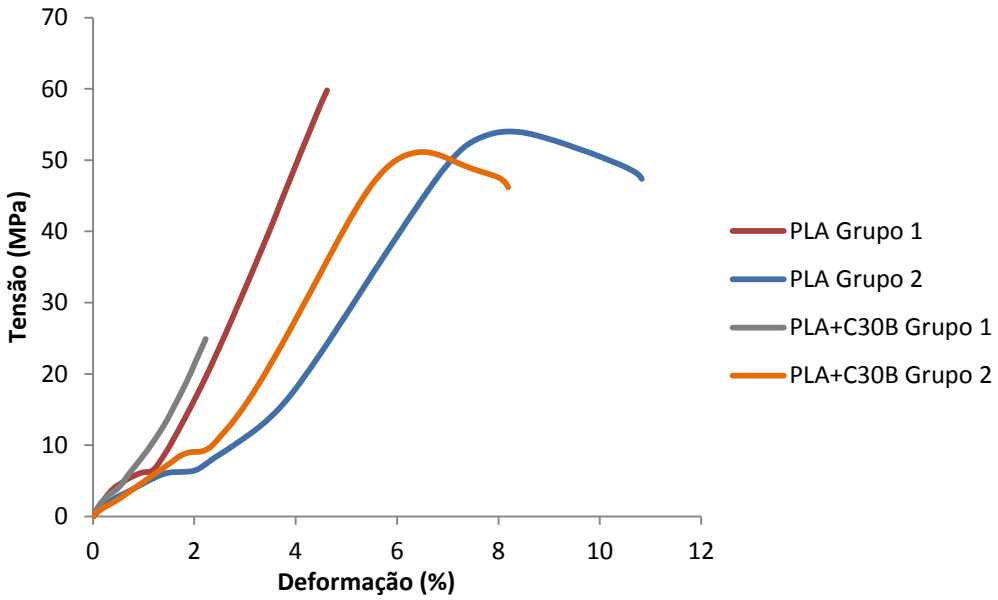


Figura 31 - Tensão Vs Deformação para as amostras PLA e PLA + C30B (amostras grupo 1 e 2)

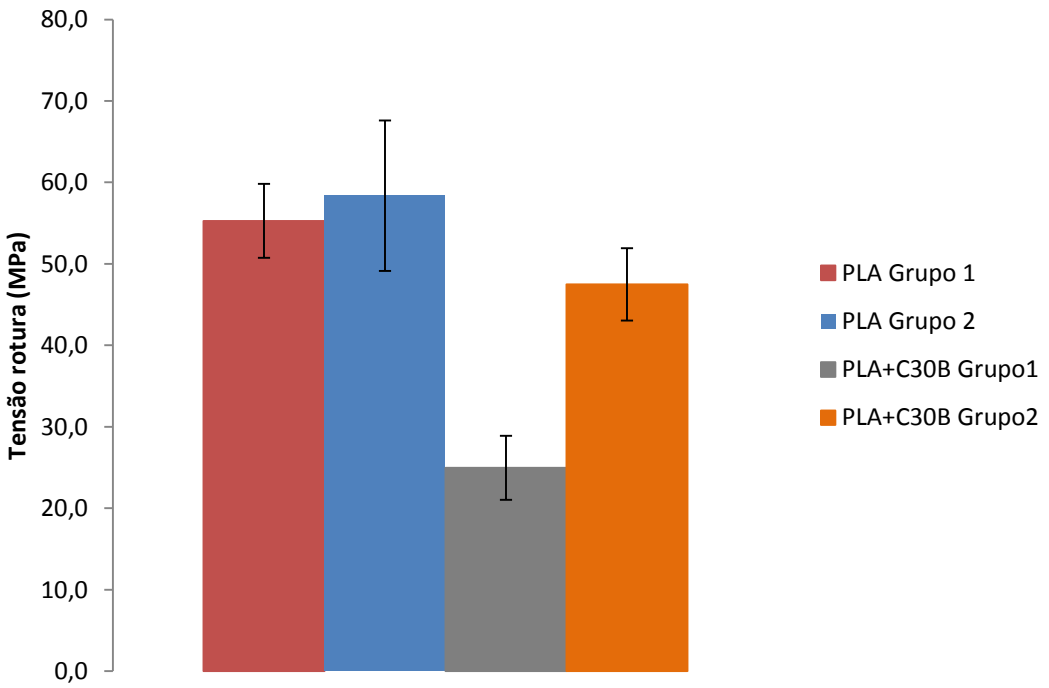


Figura 32 - Tensão rotura para as amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 1) e amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 2)

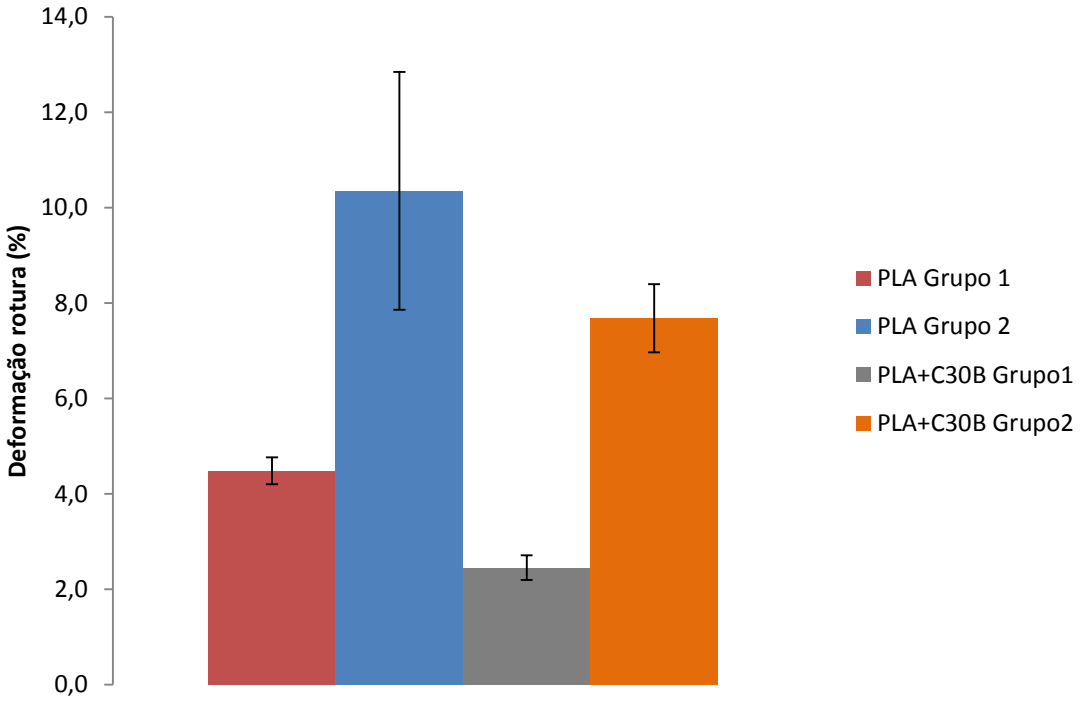


Figura 33 - Deformação rotura para as amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 1) e amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 2)

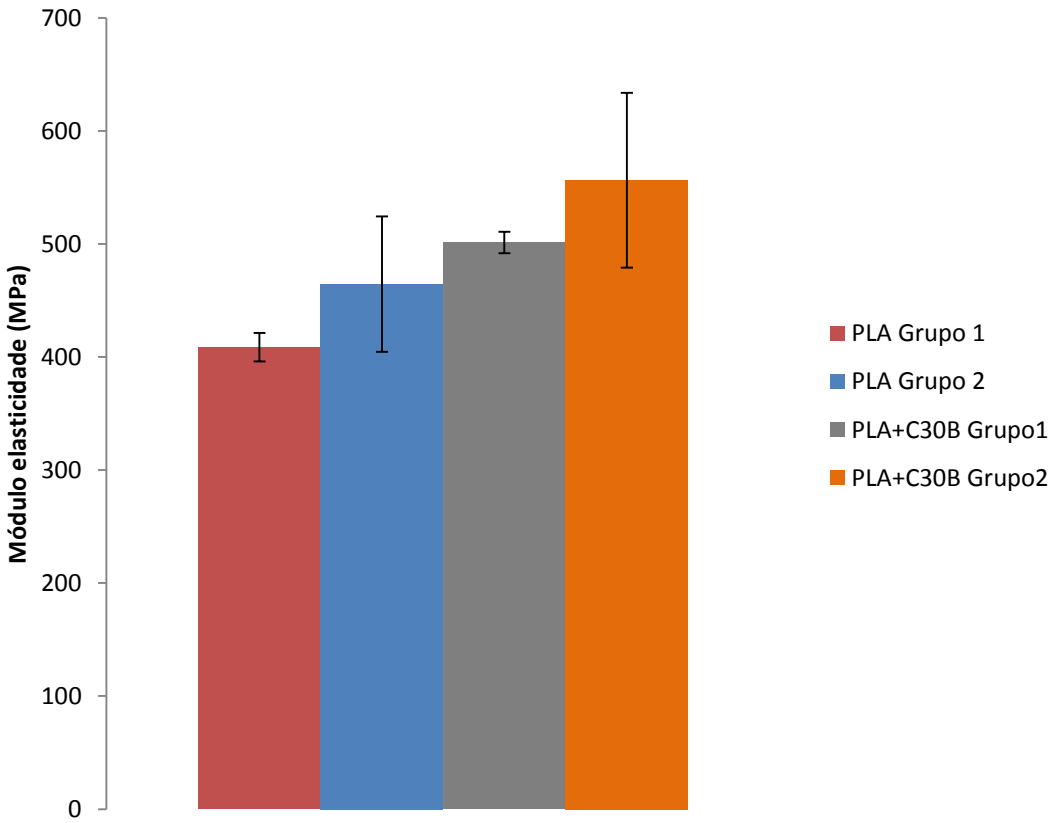


Figura 34 - Módulo elasticidade para as amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 1) e amostras PLA e PLA+C30B (amostras grupo 2)

Pelas curvas tensão vs deformação (Figura 31) podem-se retirar diversas conclusões acerca do tipo de comportamento do material em estudo quando sujeito a estes esforços. Comparando-se *PLA Grupo 1* e *PLA Grupo 2* pode afirmar-se que estes têm comportamento diferente onde o primeiro apresenta um comportamento frágil, enquanto o segundo apresenta em parte um comportamento dúctil. O facto de se ter PLA com diferentes massas moleculares permite justificar tal diferença. Com a adição de 3% de nanoargila *C30B* na amostra do *grupo 2* o comportamento do compósito aproxima-se ligeiramente de um material frágil praticamente deixando de existir uma zona de cedência bem definida. Já para a amostra PLA+*C30B grupo 1* o comportamento frágil é também acentuado sendo um nanocompósito cada vez mais frágil quando se adiciona nanoargila (Figura 32).

A tendência dos resultados de tração nas amostras *PLA* e PLA+*C30B* do *grupo 1* são mantidas para esta análise, onde a tensão de rotura e deformação de rotura diminuem com adição de nanoargila (Figuras 32 e 33). Analisando o módulo de elasticidade das amostras (Figura 34) tem-se um aumento do mesmo quando se adicionam nanoargilas o que comprova o referido anteriormente visto que a nanoargila faz com que o comportamento da amostra se torne cada vez mais frágil e como tal existe um aumento do módulo de elasticidade.

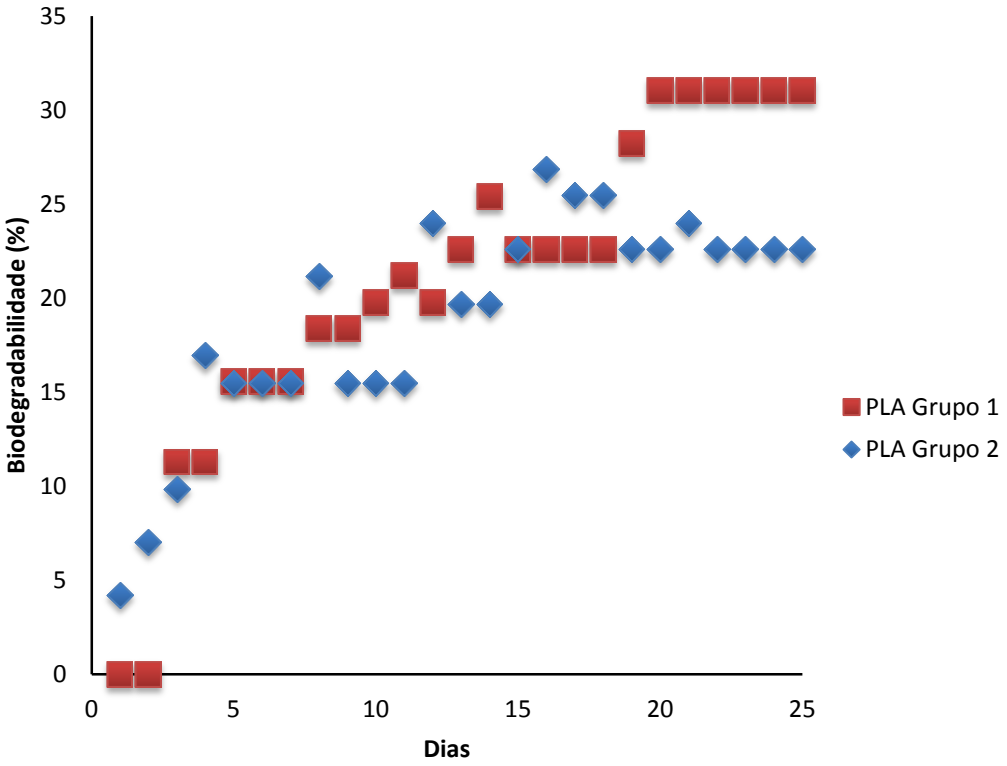


Figura 35 - Biodegradabilidade para o PLA amostra grupo 1 vs PLA amostra grupo 2

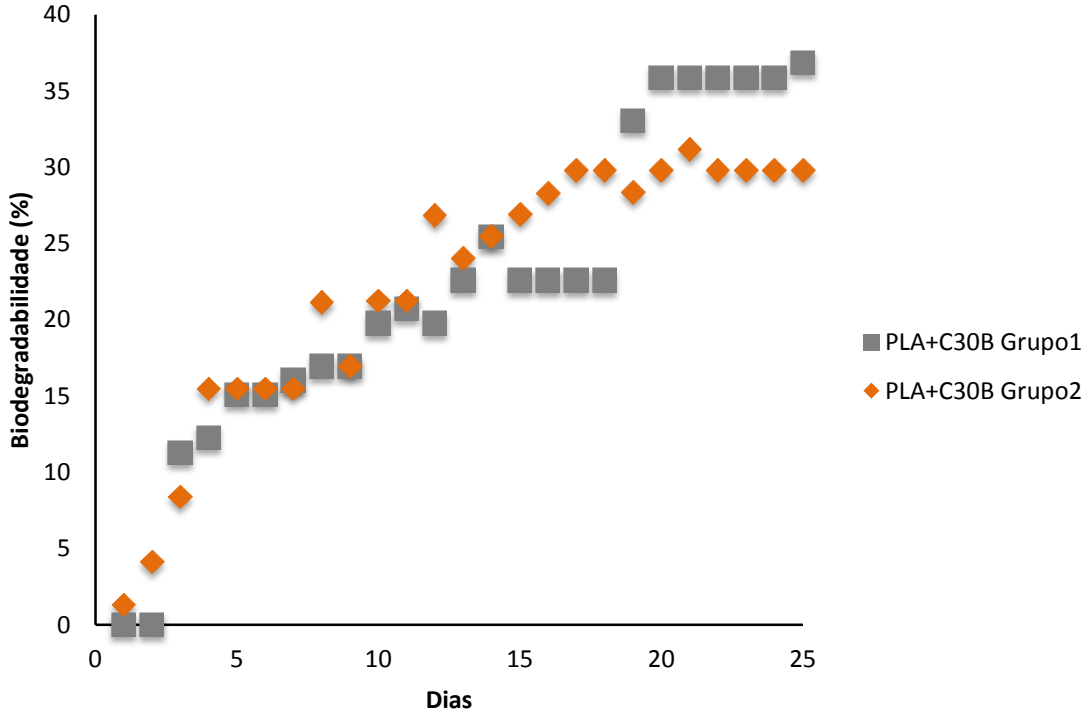


Figura 36 - Resultado de Biodegradabilidade para PLA+C30B amostra grupo 1 vs PLA+C30B amostra grupo 2

O BOD comparativo entre os 2 grupos foi realizado tendo como objetivo demonstrar que a massa molecular de polímero é um factor importantes na biodegradação. Com análise na Figura 35 pode constatar-se que o *PLA grupo 1* apresenta um valor de biodegradabilidade superior ao do *PLA grupo 2*, tal era esperado pois materiais com massa molecular mais baixa são mais rapidamente assimilados pelos microrganismos.

Com apenas 3% de nanoargila adicionada ao *PLA* (Figura 36), a percentagem de biodegradabilidade aumenta significativamente (5 e 7 % no grupo 1 e 2 respectivamente) o que pode ser uma das soluções adotar para aumentar a biodegradação de polímeros.

Era de esperar que em ambos os casos a percentagem de biodegradação fosse superior nas amostras do grupo 1 pois para processamento por extrusão é necessário que a matriz polimérica tenha massa molecular superior para que o material ao ser extrudido tenha a consistência necessária para que não aconteçam defeitos em extrusão como, fracturas de fundido.

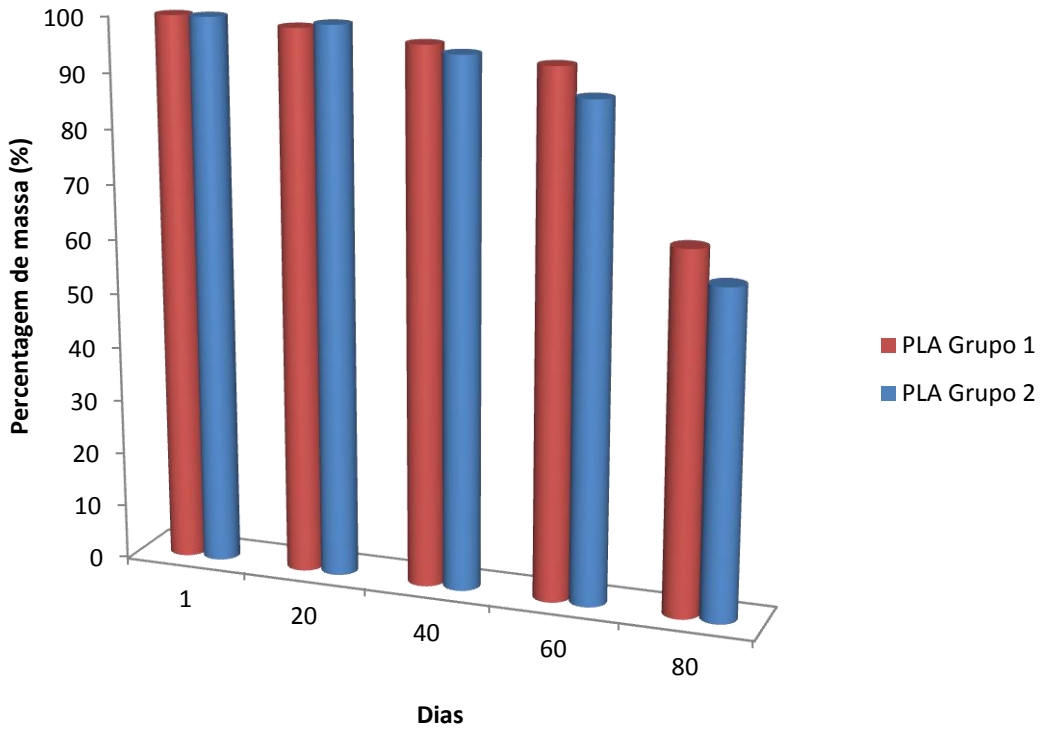


Figura 37 - Evolução da massa das amostras PLA grupo 1 vs amostra grupo 2

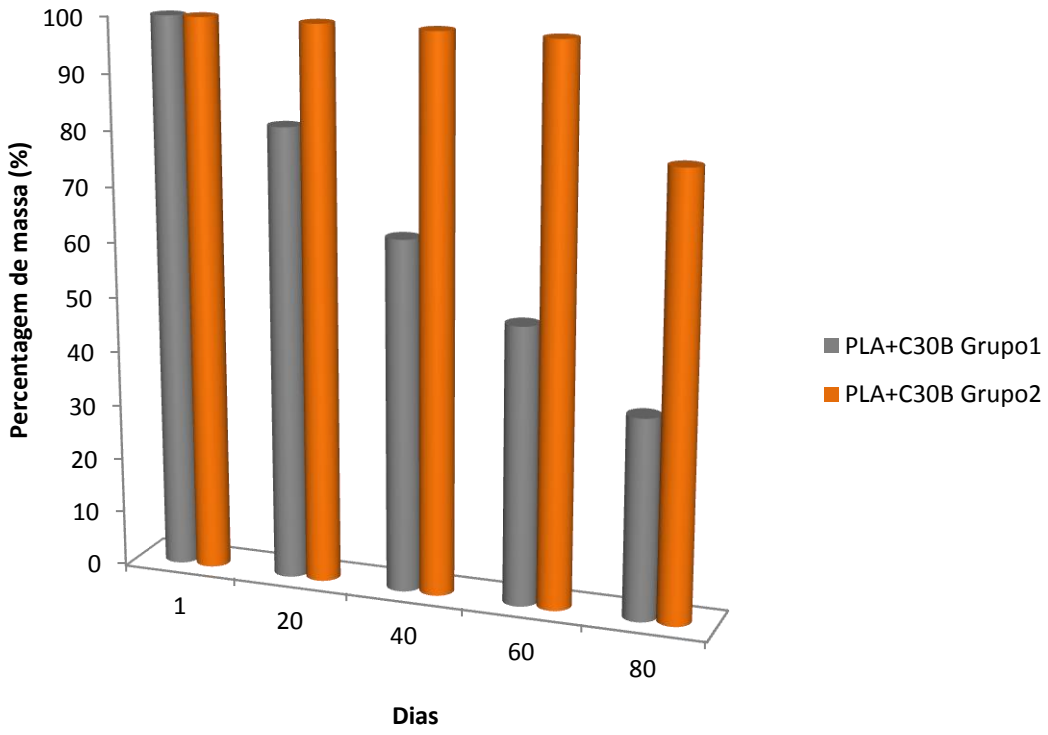


Figura 38 - Evolução da massa das amostras PLA+C30B grupo 1 vs PLA+C30B grupo 2

Através da Figura 40 verifica-se uma maior perda de massa no *PLA grupo 2* comparativamente à amostra *PLA grupo 1*. Para a amostra PLA+*C30B Grupo1* (Figura 38) houve um aumento da massa perdida comparativamente à amostra de *PLA Grupo1*. Com a adição de nanoargila *C30B* no caso do *PLA grupo 1* tem-se uma diminuição na percentagem de massa de 60% para 36%, enquanto que nas amostras do *grupo 2* com adição de nanoargila a percentagem de massa passou de 60% no *PLA* para os 80% na amostra PLA+*C30B*. Neste caso é necessário ter em conta que durante grande parte do ensaio nas amostras do *Grupo 2*, as condições da caixa de compostagem não estavam controladas devido a avaria no controlador de temperatura, facto este que pode ter levado a uma variação na taxa de degradação e possivelmente variação na cristalinidade do PLA levando a que os resultados estejam ao contrário do expectável. Contudo e analisando a Figura 38 pode verificar-se que a amostra do *grupo 1* apresenta uma perda de massa superior à amostra do *grupo 1* que vai de encontro ao esperado pois a amostra de *grupo 2* é composta pela matriz de PLA com maior massa molecular.

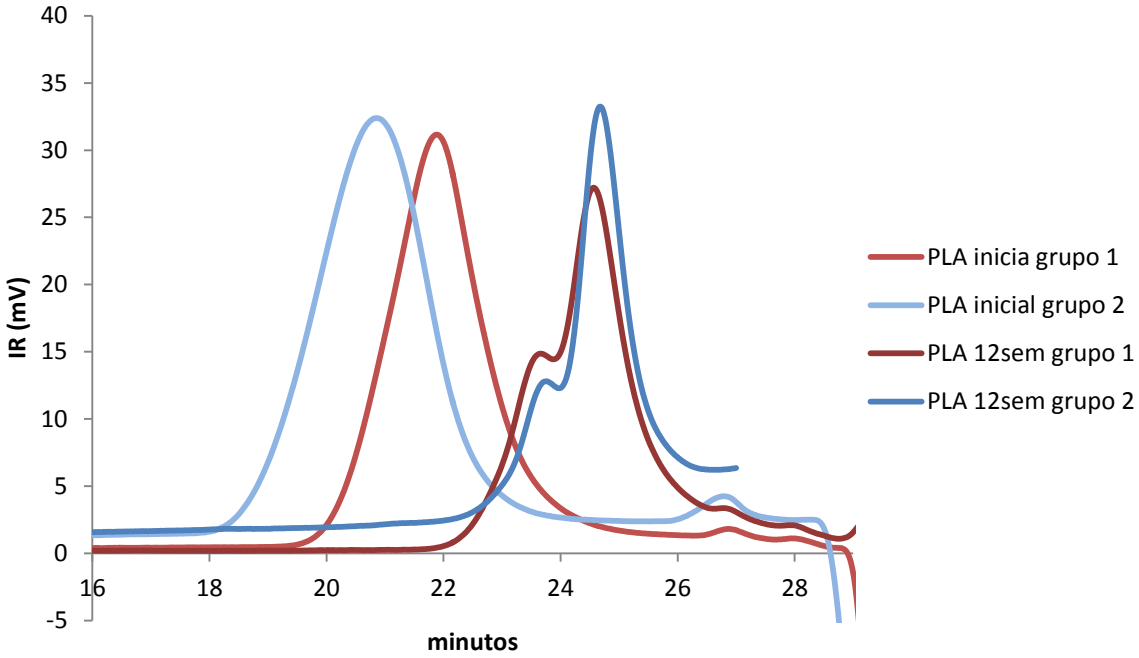


Figura 39 - Cromatograma para o PLA inicial e PLA após 12 semanas compostagem (amostras grupo 1 e 2)

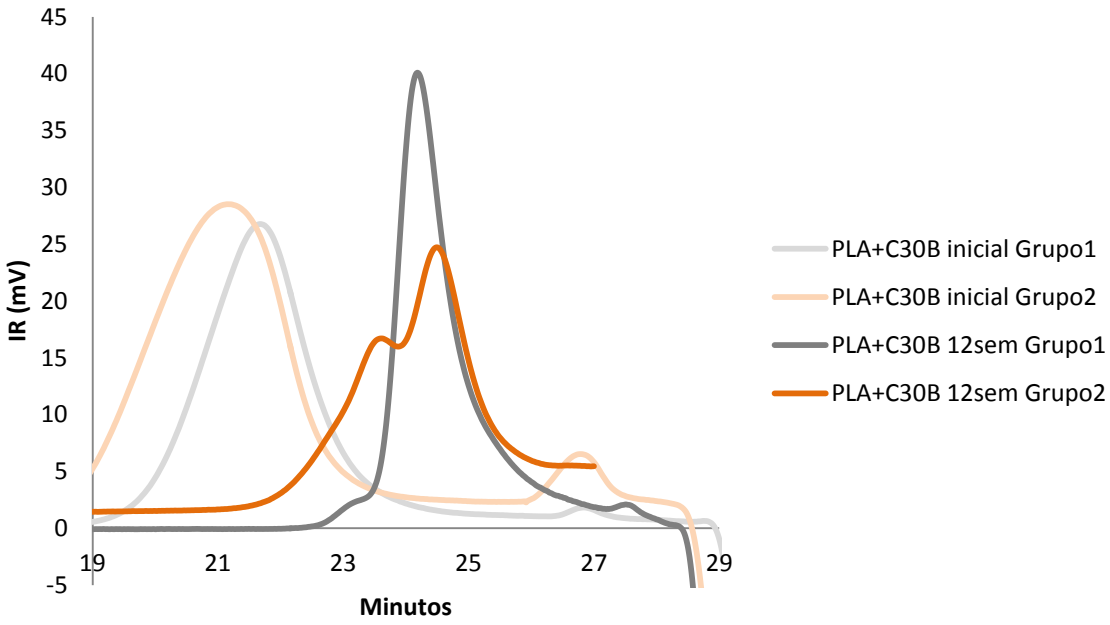


Figura 40 - Cromatograma para o PLA+C30B inicial e PLA+C30B após 12 semanas compostagem (amostras grupo 1 e 2)

As amostras analisadas correspondem*: PLA inicial dos grupo 1 e 2,* após 12 semanas de compostagem (*PLA 12 sem*). Como se pode verificar pelo cromatograma (Figura 39), após o ensaio de compostagem (*PLA 12 semanas grupo 1 e 2*) existe cisão de cadeias, por acção microbiana, observando-se uma diminuição acentuada da massa molecular do PLA e também a presença de duas distribuições de massa. Os resultados da compostagem do *PLA* mostram que se atingiu valores de percentagem de massa perdida cerca de 6% superior no *grupo 2* em relação ao *grupo 1*.

Para o nanocompósito de PLA+*C30B* os resultados da compostagem mostram que a amostra do *grupo 1* apresenta uma perda de massa superior em cerca de 37% comparativamente à amostra do grupo 2 *(*Figura 38*)*. Este facto pode ser comprovado pela Figura 40 onde após as 12 semanas de compostagem a distribuição de massas é baixa, ao contrário da PLA+*C30B 12sem grupo 2* que apresenta duas distribuições de massas, indicio de que ainda existem massas moleculares elevadas.

4.3 Nanocompósitos com diferentes fertilizantes

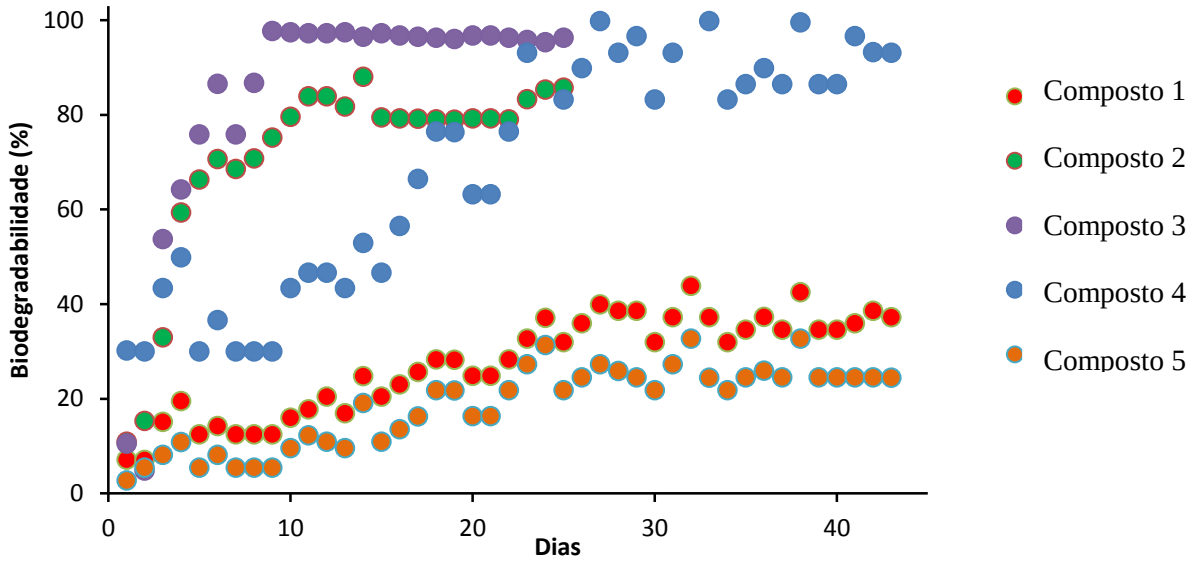


Figura 41 - Biodegradabilidade dos Compostos 1 a 5 (amostras grupo 3)

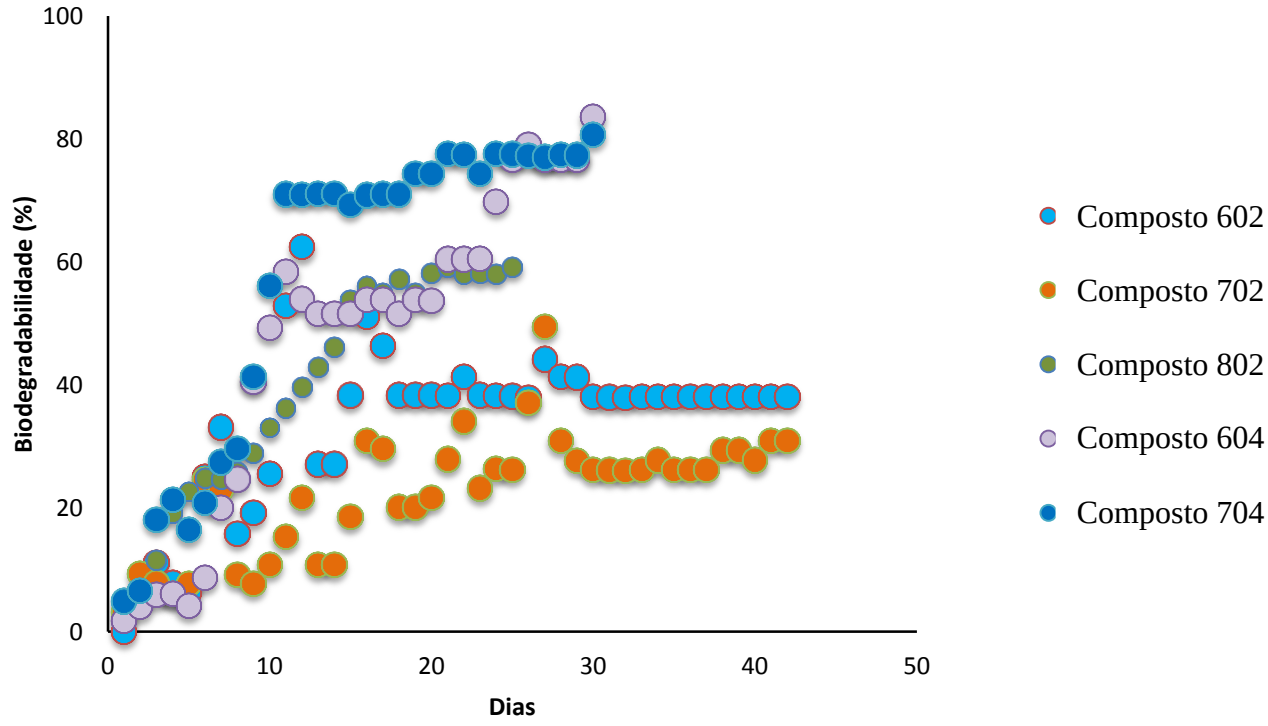


Figura 42 - Biodegradabilidade dos diversos Compostos (amostras grupo 3)

Pela análise às Figuras 41 e 42 pode constatar-se que existem pelo menos duas amostras (*Composto 1* e *Composto 4*) que durante o ensaio foram totalmente degradadas pela acção microbiana. Para além destes dois compósitos observou-se que as amostras *Composto 2*, *Composto604* e *Composto 704* apresentam também uma elevada percentagem de biodegradabilidade (aproximadamente 80%). O tipo de matriz é o factor que permite justificar a diferença entre as percentagens de biodegradação.

O facto de diversos destes compósitos terem uma elevada taxa de biodegradabilidade leva a que cada vez mais se pense em materiais biodegradáveis que possam substituir os plásticos comummente utilizados. Apesar disto torna-se necessário encontrar misturas de materiais que permitam um compromisso entre desempenho e biodegradação.

Capítulo 5

Conclusão

Conclusão

O trabalho realizado na Tese teve como principal objetivo avaliar a influência na biodegradabilidade quando se adicionam nanoargilas (Cloisite 30B, 15A e Dellite 43B) em 3% em peso ao PLA.

Este trabalho iniciou-se com a preparação dos nanocompósitos de PLA por fusão de mistura. A estes materiais foi realizada análise à sua Biodegradabilidade (BOD), Compostagem, Tração e Cromatografia de Permeação de Gel. Os ensaios de BOD mostraram que com adição de nanoargila em 3% os nanocompósitos de PLA aumentam em cerca de 5% a sua biodegradabilidade. A compostagem demonstra e confirma que a biodegradabilidade aumenta com adição das nanoargilas ao PLA, com exceção da mistura PLA/D43B onde nesta amostra o PLA apresenta maior biodegradabilidade que a mistura. O ensaio de GPC permitiu afirmar que de facto houve degradação molecular no ensaio de compostagem, resultante da cisão hidrolítica nas cadeias provocada pela acção dos microrganismos. Como o PLA apresenta um comportamento frágil nos ensaios mecânicos, a adição das nanoargilas tem como resultado um aumento da fragilidade no comportamento dos nanocompósitos de PLA.

O mesmo estudo foi realizado para avaliar o efeito da massa molecular do PLA com adição de 3% de nanoargila Cloisite 30B, onde foi estudado o PLA anteriormente referenciado e um PLA típico de extrusão. O BOD permitiu afirmar que nanocompósitos com massa molecular mais baixa, resultante do PLA de M_w inferior, apresentam melhores resultados de biodegradação (+ biodegradabilidade). A tração foi importante pois permite concluir que nanocompósitos de PLA com argila as amostras apresentam comportamento mais frágil do que o PLA puro em qualquer um dos casos (PLA maior M_w e menor M_w). O PLA puro de extrusão quando traccionado apresentou um comportamento parcialmente dúctil e com a adição de nanoargila, o nanocompósito apresenta um comportamento mais próximo de um material frágil. O GPC provou a existência da redução de massa molecular após ensaio de compostagem onde para um nanocompósito de PLA/C30B obteve-se uma perda de massa superior comparativamente ao PLA/C30B de massa molecular superior.

Em suma comprovou-se que os materiais biodegradáveis podem ser a solução para aplicações em que são utilizados materiais sintéticos, conseguindo assim fazer frente aos problemas de escassez de petróleo bem como a crescente poluição ambiental resultante da produção de materiais sintéticos e crescente quantidade acumulada de resíduos em aterros. É possível aumentar a percentagem biodegradabilidade conseguindo uma pequena melhoria nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Demonstrou-se que os ensaios de BOD e

compostagem são dois dos quais comprovam e permitem avaliar a biodegradabilidade de nanocompósitos de PLA.

A realização desta tese pode servir como um incentivo à investigação de novos nanocompósitos biodegradáveis capazes de substituir materiais sintéticos em algumas aplicações evitando assim um aumento da poluição ambiental, preservando o que de mais precioso temos no nosso Planeta.

Para posterior investigação seria interessante a produção de peças por injeção/extrusão e após processamento realizar-se uma caraterização mecânica mais completa, realizando paralelamente ensaios de biodegradação/compostagem para avaliar a sua biodegradabilidade.

Capítulo 6

Referências

Referências

[1] Scott, G. (2000). “Green” polymers. Polymer Degradation and Stability, 68(1), 1–7.

[2] Lepoittevin, B., Devalckenaere, M., Pantoustier, N., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Jerome, R., & Dubois, P. (2002) Poly(e-caprolactone)/ clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. Polymer, (43), 4017–4023.

[3] Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., & Ueda, K. (2003) New polylactide-layered silicate nanocomposites 2. Concurrent improvement sof material properties, biodegradability and melt rheology. Polymer, (44), 857–866.

[4] Galego, N., Rozsa, C., Sánchez, R., Fung, J., Vázquez, A., & Tomás, J. S. (2000). Characterization and application of poly(β-hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. Polymer Testing, 19(5), 485–492.

[5] Garlotta, Donald. (2002). A Literature Review of Poly(Lactic Acid), Journal of Polymers and the Environment, Vol. 9, No. 2.

[6] Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., & Yamaguchi, A. (1995). The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. Journal of environmental polymer degradation, 3(4), 225–234.

[7] Lagaron, J.M., & Lopez, R.A. (2011). Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. Trends in Food Science &Technology, 22(11), 611-617.

[8] Bhattacharya, S. N., Kamal, M. R., & Gupta, R. K. (2008). Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice. Carl Hanser Publishers.

[9] LeBaron, P. C., Wang, Z., & Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Applied Clay Science, 15(1–2), 11–29.

[10] Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A., & Kenig, S. (2006). The Effect of Nanoclays on the Properties of PLLA-modified Polymers Part 1: Mechanical and Thermal Properties. Journal of Polymers and the Environment, 14(2), 171–177.

[11] Paul, M.-A., Alexandre, M., Degée, P., Henrist, C., Rulmont, A., & Dubois, P. (2003). New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. Polymer, 44(2), 443–450.

[12] Huang, S. J. & J., Mat. (1995) Sci. - Pure Appl. Chem. 32, 493.

[13] Kırbaş, Z., Keskin, N., & Güner, A. (1999). Biodegradation of Polyvinylchloride (PVC) by White Rot Fungi. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 63(3), 335–342.

[14]. Torikai , A., & Hasegawa, H. (1999) Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). Pol. Degrad., 63, 441-445.

[15] Amass, W., Amass, A., & Tighe, B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. Polymer International, 47(2), 89–144.

[16] Choi, J., & Lee, S. Y. (1999). Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation. Applied Microbiology and Biotechnology, 51(1), 13–21.

[17] Santos, R.D., Lotto, N. T., & Guedes, C. G. F. (2004). The effect of temperature on the biodegradation test. Materials Science and Engineering, 24, 659.

[18] Eyerer, P., Weller, M., Hübner, C., & Agnelli, J. A. (2010). The Handbook of Environmental Chemistry. Springer.

[19] Karlsson, S., & Albertsson, A. C. (1998). Environmental Polymer Degradation. Polym. Eng. Sci. 1998, 38, 1251.

[20] Varma, A. J., & Kulkarni, M. P. (2002). Oxidation of cellulose under controlled conditions. Polymer Degradation and Stability, 77(1), 25–27. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00073-3

[21] Spinacé, M. A. S., & De Paoli, M. A. (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. Nova, 28, 65-72.

[22] Flemming, H.C. (1998) Relevance of Bioflms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. Polym. Degrad. Stabil., 59, 309-31.

[23] Xu, X., & Guo, S. A. (1995). Polymer Plastics Technology and Engineering. 34, 621.

[24] Acierno, D., & Mantia, F. P. L. (1993). Processing and Properties of Liquid Crystalline Polymers and LCP Based Blends. ChemTec Pub.

[25] Raghavan, D. (1995) Polymer-Plastics Technology. Eng., 42 (1), 41-63.

[26] Körner, I., Redemann, K., & Stegmann, R. (2005). Behaviour of biodegradable plastics in composting facilities.Waste management, 25(4), 409-415.

[27] http://www.springerimages.com/Images/LifeSciences/1-10.1007_s13593-011-0068-3-7

[28] Rocculi, P., Romani, S., Siracusa, V., & Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology, 19, 634–643.

[29] Fradet, A., & Tessier, M. (2003). Polyesters. In Synthetic Methods in Step-Growth Polymers (pp. 17–134). John Wiley & Sons, Inc.

[30] Matbase. PLA monomere (Polylactic Acid). Consultado em: Setembro de 2013, disponivel em: http://www.matbase.com/material/polymers/agrobased/polylactic-acid-pla/properties.

[31] Okamoto, M., & Sinha Ray, S. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28, 1539–1641.

[32] Souza, Michelle A., Pessan, Luiz A., & Rodolfo, Antonio. (2006). Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 257-262.

[33] Esteves, A.C.C., Timmons, A.B., & Andrade, T. (2004). Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. Nova, 27, 798-806.

[34] Wan, C., Qiao, X., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2003). Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. Polymer Testing, 22(4), 453–461.

[35] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., & Sreekala, S. (2013). Polymer Composites, Nanocomposites. Wiley. John Wiley & Son.

[36] Tjong, S. C. (2006). Materials Science and Engineering R. 53, 73-197.

[37] Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering: R: Reports, 28(1–2), 1–63.

[38] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances, 26(3), 246–265.

[39] Campos, A. De, Marconato, J. C., & Franchetti, S. M. M. (2010). Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume, 20, 295–300.

[40] Mochizuki, M., & Hirami, M. (1997). Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters. Polymers for Advanced Technologies, 8(4), 203–209.

[41] Matsumura, S., Shimura, Y., Terayama, K., & Kiyohara, T. (1994). Effects of molecular weight and stereoregularity on biodegradation of poly(vinyl alcohol) byAlcaligenes faecalis. Biotechnology Letters, 16(11), 1205–1210.

[42] http://www.pimentasonline.com/compostagem/como-o-adubo-acontece

[43] Thermal and UV stability on PLA nanocomposites, Master Thesis of Andreia Araújo

[44] Cromatografia de Permeação de Gel, ou Comatografia de Exclusão de Tamanhos (GPC ou SEC) – Maria da Conceição Paiva

[45] Nieddu, E., Mazzucco, L., Gentile, P., Benko, T., Balbo, V., Mandrile, R., & Ciardelli, G. (2009). Preparation and biodegradation of clay composites of {PLA}. Reactive and Functional Polymers, 69(6), 371–379.

[46] Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., & Camino, G. (2009). Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 94(10), 1646–1655.