

Efeito da Incorporação de Nanopartículas de TiO_2 na Estrutura e Propriedades de Blendas de Polipropileno e Poli(hidroxibutirato) Submetidas a Testes de Envelhecimento Acelerado

Flávio M. C. Fonseca, Rodrigo Lambert Oréfice

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal Minas Gerais – UFMG

Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Resumo: O polipropileno (PP) tem uma degradação natural lenta e representa um importante constituinte na gestão dos resíduos sólidos, enquanto o poli(hidroxibutirato) (PHB) é um polímero biodegradável, mas tem as desvantagens de dificuldade de processamento e custo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de nanopartículas de TiO_2 , do método de processamento e do envelhecimento acelerado na estrutura e propriedades da mistura PP/PHB/ TiO_2 . As amostras foram produzidas por etapas de extrusão e injeção e foram caracterizadas por MEV/EDS, FTIR e análise térmica. Os resultados mostraram que a incorporação de 3% de nanopartículas de TiO_2 levou a um aumento do tamanho médio da fase dispersa rica em PHB. A mudança na sequência da adição de nanopartículas de TiO_2 permitiu guiar a incorporação desses nanocomponentes para a fase rica em PP. As misturas produzidas se mostraram mais estáveis termicamente do que PHB puro e a adição de TiO_2 foi eficaz em aumentar a estabilidade térmica dos compósitos. As análises termogravimétricas e por FTIR mostraram que blendas contendo nanopartículas de TiO_2 tiveram sua degradação mais afetada nos ensaios de envelhecimento acelerado. Os ensaios de extração com solvente mostraram que um maior conteúdo de produtos de fotodegradação puderam ser extraídos de amostras contendo mais elevadas concentrações de TiO_2 .

Palavras-chave: Polipropileno(PP), poli(hidroxibutirato) (PHB), compósitos, TiO_2 .

Effect of the Incorporation of TiO_2 Nanoparticles on the Behavior of Polypropylene-poly(hydroxybutyrate) Blends Submitted to Accelerated Aging Tests

Abstract: Polypropylene (PP) has a slow natural degradation rate. On the other hand, poly(hydroxybutyrate) (PHB) is biodegradable but has the disadvantages of cost and difficulty of processing. The aim of this work was to evaluate the effect of TiO_2 nanoparticles, processing conditions and accelerated aging on the structure and properties of PP/PHB/ TiO_2 mixtures. Samples were prepared by extrusion and injection molding. The incorporation of 3% TiO_2 nanoparticles led to an increase in the average size of the dispersed phase rich in PHB. Changes in the sequence of TiO_2 nanoparticles incorporation were able to guide the inclusion of nanoparticles to the PP-rich phase. The produced composites were more thermally stable than pure PHB and the incorporation of TiO_2 was effective to increase the thermal stability of the composites. Thermal and FTIR analyses showed that blends containing TiO_2 nanoparticles had their degradation more affected by accelerated aging treatments. Solvent extraction results revealed that a larger amount of soluble products from the photodegradation could be extracted from samples containing TiO_2 submitted to accelerated aging treatments.

Keywords: Polypropylene (PP), poly(β -hydroxybutyrate) (PHB), composites, TiO_2 .

Introdução

Polioléfinas de alta massa molar apresentam-se pouco propícias à degradação por microrganismos. Entretanto, é sabido que polietileno pode potencialmente ter sua massa molar reduzida e oxidada pela atuação de agentes pró-oxidantes^[1,2]. Cadeias de mais baixa massa molar e com grupos polares poderiam, então, ser mais susceptíveis a biodegradação.

Nanopartículas de TiO_2 têm sido estudadas mais recentemente devido ao seu potencial fotocatalítico^[3], o qual está associado à formação de um radical aniônico

pela transferência de elétrons do TiO_2 fotoexcitado para o oxigênio molecular, seguido de um processo de aniquilação de íons para formar o oxigênio singlete, o qual posteriormente ataca o polímero.

O poli(β -hidroxibutirato) (PHB) pode ser produzido por microrganismos e se mostra biodegradável. Entretanto, sua fragilidade e baixa estabilidade térmica têm limitado sua aplicação^[4]. Assim sendo, novas abordagens, como a produção de blendas, estão sendo estudadas^[5,6].

Autor para correspondência: Rodrigo Lambert Oréfice, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal Minas Gerais – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil, e-mail: rorefice@demet.ufmg.br

Neste trabalho foram produzidas blendas entre PP e PHB. A presença do PP nestas blendas pode resultar em maior processabilidade e propriedades destes materiais em relação ao PHB puro. Além disso, este trabalho pretendeu testar a hipótese de que nanopartículas de TiO₂, além de alterar propriedades mecânicas, poderiam acelerar particularmente a fotodegradação da fase rica em PP da blenda. Tal blenda contendo fases biodegradáveis (PHB) e fases passíveis de terem sua velocidade de fotodegradação aumentada (PP) poderia se estabelecer como material interessante do ponto de vista tanto ambiental como tecnológico e econômico.

Experimental

Materiais

Foi utilizado polipropileno homopolímero micronizado fornecido pela empresa TRM Resinas Termoplásticas com índice de fluidez igual a 25g/10min. O dióxido de titânio (anatase) nanoparticulado com tamanho de partículas menores que 25 nm e o aditivo compatibilizante PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Métodos

Método P1

Os polímeros micronizados PP, PHB e PP-g-MA e o dióxido de titânio foram misturados previamente e processados em extrusora monorosca (modelo LAB 25-30 da AX Plásticos) com diâmetro de rosca 25mm e L/D=30 e passaram por um único ciclo de extrusão. As blendas contendo PP/PHB/TiO₂ (sempre com 10% em massa de PHB) com adição de 1 e 3% de TiO₂ e 1 e 3% PP-g-MA apresentaram composição de acordo com a Tabela 1. Durante a extrusão, o perfil de temperaturas foi 175/175/170/165°C e velocidade da rosca 40 rpm.

Método P2

O dióxido de titânio e o PP-g-MA foram inicialmente dispersos no polipropileno via extrusão. A mistura foi novamente alimentada na extrusora monorosca e acrescentado o PHB. Todas as demais condições de processamento foram similares às do método P1.

Posterior à extrusão, os *pellets* foram processados em uma injetora Jetmaster JN35-E com L/D igual a 20.

Tabela 1. Combinações (% em massa) utilizadas para preparação das misturas.

Amostra	PP	PHB	PP-g-MA	TiO ₂
1000	90	10		
1010	89	10	1	-
1030	87	10	3	-
1011	89,1	9,9	1	1
1013	86,3	9,7	1	3
1010-D*	89	10	1	-
1030-D	87	10	3	-
1011-D	89,1	9,9	1	1
1013-D	86,3	9,7	1	3

*Obs.: as amostras contendo letra D foram produzidas pelo método P2.

Os corpos-de-prova foram injetados segundo norma ASTM D638.

Caracterização

Caracterização mecânica e morfológica

Foram realizados ensaios de tração na Máquina de Ensaios (EMIC-DL3000) com célula de carga de 2kN e a velocidade de 50 mm/min. Os estudos morfológicos foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV, marca JEOL - JMS 6360 LV) e espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS, marca Thermo Noran Quest). As amostras foram criofaturadas e recobertas com ouro para a realização dos ensaios.

Termogravimetria

Foram realizadas medidas de termogravimetria (TG) em um termoanalisador SHIMADZU TG/DTA 60H, com amostras entre 4 e 6 mg de massa em temperaturas de ambiente até 500°C à taxa de 20°C.min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético.

Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos por refletância total atenuada, ATR, em um espectrofotômetro IRPrestige-21 com resolução de 4 cm⁻¹ e 45 varreduras.

Envelhecimento acelerado em câmara

Utilizou-se uma câmara UV para ensaio de envelhecimento acelerado tipo EQUV da Equilam. As lâmpadas utilizadas emitem luz com intensidade máxima no comprimento de onda 340 nm seguindo norma ASTM G154. As amostras foram submetidas a dois ciclos alternados: um de lâmpada ligada a 70 °C durante 8 horas e outro com lâmpada desligada e condensação ativada a 50 °C durante 4 horas e os tempos de exposição empregados de 120 e 240 horas.

Ensaio de extração de compostos lixiviáveis

Ensaio de extração foram realizados medindo-se a massa de amostras antes e após a imersão em um solvente. Neste trabalho foi utilizada acetona e, após a imersão por 24 horas, as amostras foram submetidas à estufa para secagem no período de 8 horas à 60 °C. Esta extração visou remover as moléculas fragmentadas geradas durante o envelhecimento acelerado.

Resultados e Discussão

Caracterização morfológica

Os materiais obtidos após processamento apresentaram-se homogêneos macroscopicamente. A Figura 1a, b mostra micrografias das amostras de PP/PHB/TiO₂ com diferentes concentrações de nanopartículas e obtidas a partir de dois métodos de processamento (P1 e P2). Observa-se a presença de duas fases distintas: a fase contínua e uma fase dispersa esferoidal considerada a fase rica em PHB. A atribuição das fases foi baseada nas concentrações de partida dos polímeros, já que as fases esferoidais estão presentes em menor quantidade (Figura 1).

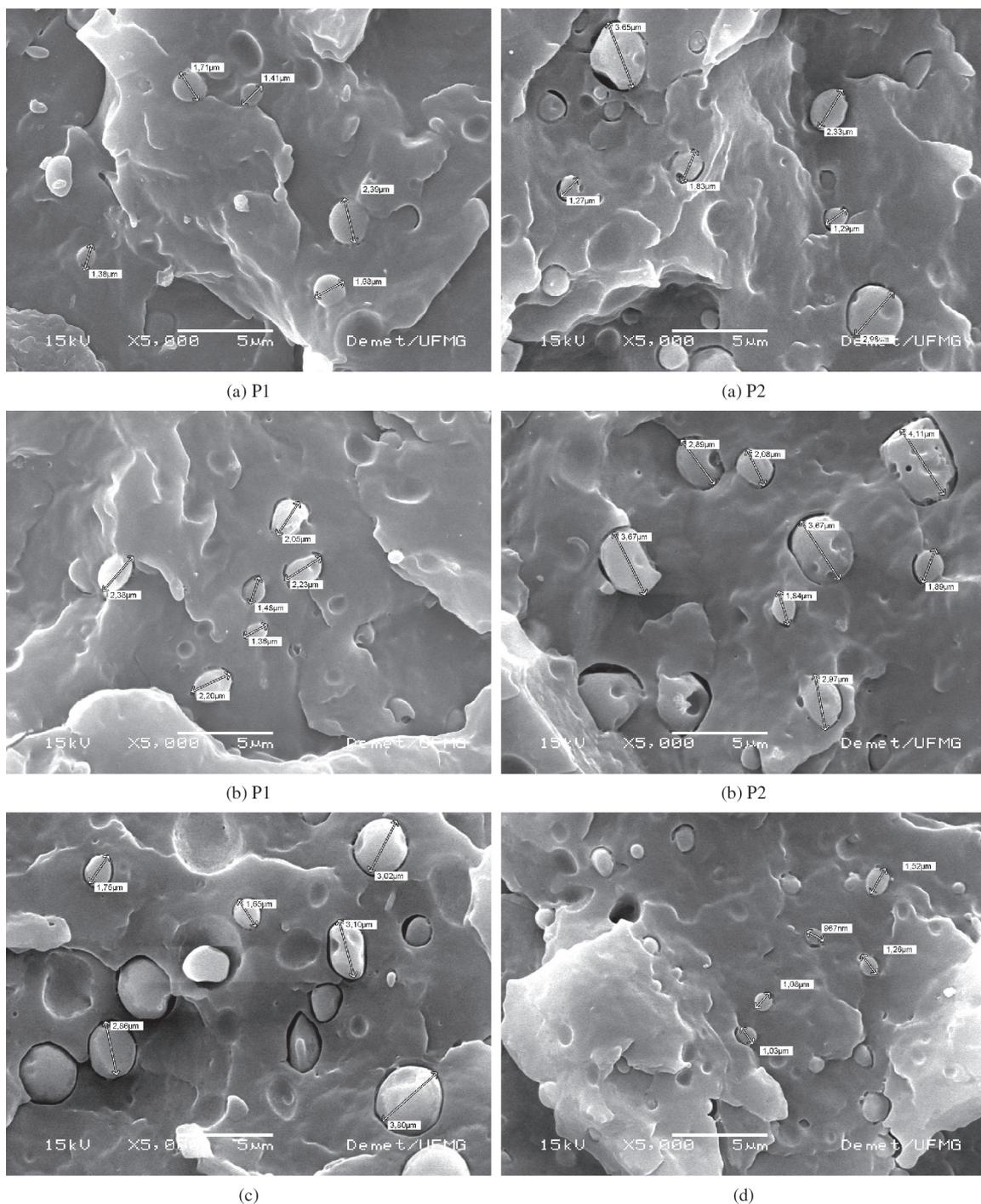


Figura 1. Imagens de MEV das misturas PP/PHB com (a) 1% TiO_2 e (b) 3% TiO_2 obtidas pelos métodos P1 e P2. Imagens de MEV das misturas PP/PHB com (c) 0% de PP-g-MA e (d) 1% de PP-g-MA, obtidas pelo método P1.

A análise das imagens de MEV permitiu verificar que a fase dispersa apresenta tamanhos menores nos compósitos preparados pelo método P1 em relação ao P2. Para o compósito com 1% m/m de TiO_2 , preparado pelo método P1, o tamanho médio da fase esférica foi de 1,71 μm e para o compósito semelhante, preparado pelo método P2, o tamanho médio da fase dispersa foi de 2,25 μm. Uma relação semelhante pode ser observada na

Figura 1b e Tabela 2 para as amostras contendo 3% m/m de TiO_2 . Como a adição dos componentes pelo método P2 privilegiou inicialmente o contato das nanopartículas de TiO_2 com o compatibilizante PP-g-MA, este, possivelmente, foi parcialmente consumido com as interações com as nanopartículas e sua disponibilidade para interação com as fases ricas em PHB foi reduzida. A presença de uma menor proporção disponível de

compatibilizante para interagir com a fase rica em PHB foi, dessa forma, responsável pelo aumento do tamanho da fase dispersa.

Os resultados obtidos e exibidos na Figura 1c, d mostram que a adição de compatibilizante às blendas provoca uma diminuição significativa do tamanho médio da fase rica em PHB, que passa de 3 μm na blenda sem compatibilizante para 1 μm com a adição de 1% m/m de compatibilizante. Essa diminuição indica uma redução nas energias interfaciais com a presença do compatibilizante que favorece a estabilização de fases de menor diâmetro. Por outro lado, a adição de dióxido de titânio às blendas com compatibilizante levou a um aumento do tamanho da fase rica em PHB (Figura 1a, b). Além disso, um empobrecimento da interface também pode ser notado através da presença de uma quantidade maior de vazios nas interfaces entre as fases. Tal efeito da incorporação das nanopartículas pode ser associado à presença do compatibilizante na interface entre PP e as nanopartículas, com a redução consequente da disponibilidade deste para atuar na compatibilização entre PP e PHB.

Análises realizadas com EDS acoplado ao MEV permitiram verificar semi-quantitativamente as concentrações de TiO_2 , assim como a localização das partículas nas fases ricas em PP e/ou PHB.

Os valores obtidos por EDS para a concentração geral de TiO_2 nas blendas encontraram-se em boa concordância com os usados durante a preparação dos compósitos. A Tabela 3 revela a distribuição das nanopartículas de TiO_2 nas fases ricas em PHB e PP da blenda através da determinação, via EDS, da presença de Ti em cada região. Pode-se observar que a obtenção do material pelo método P1 tendeu a direcionar o TiO_2 para a fase rica em PHB, provavelmente devido ao fato de que a fase rica em PHB apresenta-se mais polar (PHB tem grupos ésteres) que a fase rica em PP e, por isso, com maior afinidade com as nanopartículas hidrofílicas.

A utilização do método P2 forçou a obtenção de um material com maior concentração de TiO_2 na fase rica em PP, já que este método envolveu uma etapa inicial de mistura entre PP e TiO_2 na ausência do PHB (o qual

foi incorporado apenas posteriormente). Tendo em vista que este trabalho visa testar o efeito pró-oxidante do TiO_2 , particularmente em relação ao PP, a sua maior vinculação junto à fase rica em PP, como obtido pelo método P2, pode ser considerada mais útil.

Caracterização mecânica

A Tabela 4 mostra que a incorporação de TiO_2 através do método P1 (amostras 1011 e 1013) levou a ganhos de resistência mecânica ($\sigma_{m\acute{a}x}$) quando tal propriedade é comparada com a das amostras de blendas sem TiO_2 (amostra 1010). No entanto, estes ganhos não foram muito elevados. Aumentos mais significativos no módulo e reduções na deformação na fratura também foram notados para amostras com TiO_2 em comparação com as blendas puras. Este resultado indica que as nanopartículas de TiO_2 , preferencialmente localizadas nas fases ricas em PHB, têm a capacidade de reforçar a fase rica em PHB e, conseqüentemente, colaborar para o incremento de algumas das propriedades mecânicas da blenda, como módulo e resistência. O efeito do compatibilizante nas propriedades das blendas pode ser estudado através da comparação entre as amostras 1000, 1010 e 1030 (blendas com respectivamente 0, 1 e 3% de compatibilizante e sem óxido de titânio). Pode-se notar que a presença do macrocompatibilizante PP-g-MA tende a ampliar a resistência mecânica das blendas e a deformação na fratura e reduzir o módulo. Tais resultados indicam que o macrocompatibilizante está reforçando as interações interfaciais entre PP e PHB e também pode estar atuando como um plastificante da matriz PP.

A Tabela 5 revela que resistência à tração das amostras processadas pelo método P2 apresentou redução de aproximadamente 15% em relação às amostras processadas pelo método P1. Redução também no módulo foi notada para as amostras processadas pelo método P2, em relação àquelas processadas pelo método P1 (com a exceção da amostra com 3% de nanopartículas, a qual apresentou significativo aumento no módulo, mas perdas sensíveis na resistência e deformação na ruptura). A percepção de redução das propriedades a partir do uso do método P2 pode ser explicada pelo fato de que o método P2 envolve duas etapas de extrusão (a primeira na qual ocorre a mistura entre PP, nanopartículas e compatibilizante e uma segunda etapa na qual esta primeira mistura é novamente extrudada juntamente com PHB). Este reprocessamento, associado a uma mais longa exposição a altas temperaturas e cisalhamento mais estendido, poderia levar a degradação do PP com redução da massa molar (como observado por outros estudos para PP^[7,8]) com o consequente comprometimento das

Tabela 2. Relação entre o tamanho das fases e o método de processamento dos compósitos PP/PHB/ TiO_2 .

Amostras	Tamanho médio das fases ricas em PHB (μm)
1010	1,22 \pm 0,2
1011	1,75 \pm 0,18
1011-D	2,25 \pm 0,44
1013	2,38 \pm 0,17
1013-D	2,89 \pm 0,19

Tabela 3. Concentração dos elementos nas diferentes fases dos compósitos PP/PHB/ TiO_2 contendo variações da porcentagem de dióxido de titânio (1 e 3% m/m) e do método de processamento (P1 e P2) obtidas por EDS.

% m/m	C _(PP)	C _(PHB)	O _(PP)	O _(PHB)	Ti _(PP)	Ti _(PHB)
1011	94,40 \pm 4,0	93,62 \pm 4,0	4,82 \pm 0,5	5,34 \pm 0,5	0,78 \pm 0,5	1,04 \pm 0,5
1011-D	93,45 \pm 2,9	93,06 \pm 2,4	5,24 \pm 0,4	6,17 \pm 0,3	1,31 \pm 0,4	0,77 \pm 0,2
1013	92,92 \pm 2,8	84,95 \pm 2,5	6,43 \pm 0,3	6,31 \pm 2,4	0,65 \pm 0,3	8,74 \pm 0,9
1013-D	88,49 \pm 1,8	91,68 \pm 1,9	8,01 \pm 0,3	5,36 \pm 0,2	3,50 \pm 0,4	2,96 \pm 0,4

propriedades mecânicas. Além disso, nanopartículas hidrofílicas, como as usadas neste trabalho seriam mais bem sucedidas em interagir com fases mais polares (como o PHB) o que resultaria em maior eficiência de reforço gerado pelo método P1 que favorece a concentração destas nanopartículas nas fases ricas em PHB.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) dos materiais mostraram que PP é mais estável termicamente que o PHB (Figura 2a). As blendas PP/PHB são mais estáveis que o PHB, apresentando dois estágios de perda de massa. As curvas para as blendas indicaram que o primeiro estágio de perda de massa é relativo à degradação das cadeias do PHB^[9], enquanto o segundo estágio é relativo às do PP. O ganho em estabilidade térmica para as blendas em relação ao PHB puro aponta que o PP e o PHB interagem, alterando a degradação de ambos e levando o sistema a uma estabilidade térmica superior à do PHB puro. Além disso, a matriz de PP atua de tal forma a

proteger a fase dispersa rica em PHB do contato com o meio oxidante. Os materiais produzidos pelo método P1 apresentaram temperaturas de degradação mais elevadas do que aquelas produzidas pelo método P2 (Figura 2b). Isso provavelmente está associado à redução de tamanho das fases esféricas e mais alta adesão interfacial dos materiais preparados pelo método P1 como observados nos resultados por MEV. Além disso, o reprocessamento das blendas associado ao método P2 pode promover uma inicial termodegradação durante as próprias operações de extrusão mais acentuada do que nas blendas derivadas do método P1, que sofreram apenas uma etapa de extrusão. Nas blendas com a variação da porcentagem de TiO_2 , pode-se notar, na Tabela 6, que a adição de TiO_2 promoveu aumento na estabilidade térmica das blendas quando se usa a temperatura de degradação a perda em massa de 50% (T_{50}) como parâmetro^[10]. Este comportamento foi observado também por outros estudos^[11,12] em sistemas parecidos.

Efeito do tratamento em câmara de envelhecimento na estrutura dos nanocompósitos

A Figura 3 exhibe as curvas termogravimétricas para amostras com a adição de 1% de TiO_2 e submetidas a tempos de 0 a 240 h de exposição ao envelhecimento acelerado. Observa-se que a adição de TiO_2 resultou em uma redução das temperaturas de degradação de forma proporcional ao tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. A Tabela 7 compara estes resultados com o das amostras sem TiO_2 e sugere que a adição de TiO_2 favorece a degradação das blendas, gerando, após envelhecimento acelerado, novas moléculas dotadas de arquiteturas químicas diferentes das originais.

Tabela 4. Resultado dos ensaios de resistência à tração de amostras obtidas pelo método P1.

Amostras	σ_{max} (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
0000*	31,28±0,4	19,84±0,1	1,58±0,5
1000	29,88±0,5	16,30±0,1	1,83±0,5
1010	29,90±0,5	16,13±0,1	1,85±0,5
1030	30,40±0,5	18,93±0,1	1,61±0,5
1011	30,44±0,5	13,50±0,1	2,25±0,5
1013	30,55±0,7	13,39±0,1	2,28±0,5

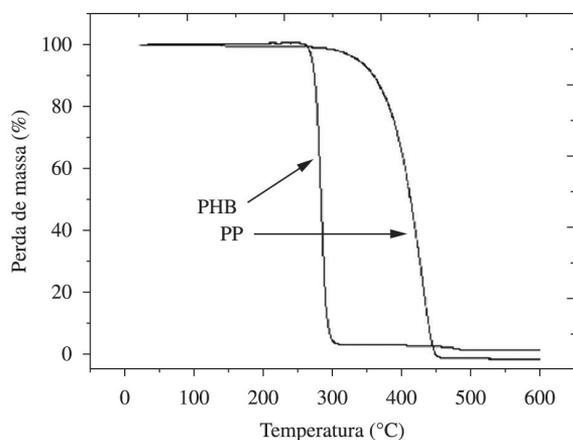
*referente PP puro.

Tabela 5. Resultado dos ensaios de resistência à tração de amostras obtidas pelo método P2.

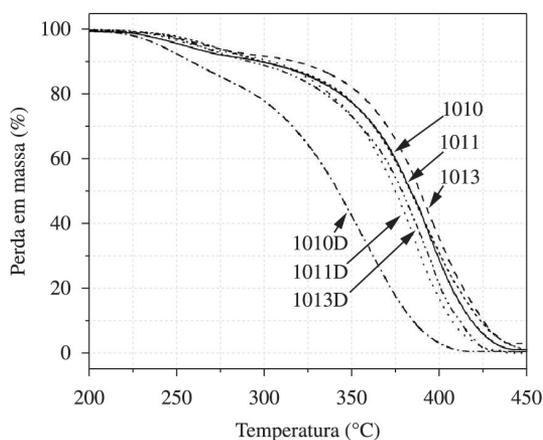
Amostras	σ_{max} (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
1010-D	26,94±0,5	12,41±0,1	2,14±0,5
1030-D	26,32±0,6	17,86±0,1	1,47±0,5
1011-D	26,98±0,5	13,66±0,1	1,98±0,5
1013-D	24,47±0,8	7,14±0,1	3,43±0,5

Tabela 6. Resultados obtidos nas análises TG com e sem TiO_2 .

Amostra	% TiO_2 (em peso)	T_{50} (°C)	T_{95} (°C)	Resíduo 500°C (em peso)
1010	0	375	415	0,06
1011	1	385	426	1,05
1013	3	390	433	3,03



(a)



(b)

Figura 2. Curvas TG de: (a) PHB e PP; (b) compósito PP/PHB (90/10) com 1 e 3% m/m TiO_2 produzidos pelos métodos P1 e P2 (amostras identificadas com "D" foram processadas pelo método P2).

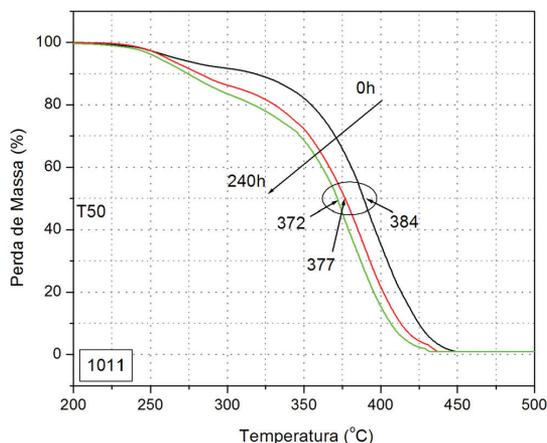


Figura 3. Curvas TG das blendas com 1% de TiO_2 e com variação do tempo de degradação.

Tabela 7. Influência do tempo de envelhecimento nas temperaturas de degradação térmica (T_{50}) nas blendas 1010 e 1011 (com e sem TiO_2).

T_{50} (°C)/ Amostras	Tempo de envelhecimento acelerado (horas)		
	0	120	240
T_{50} (°C) amostra 1010 (sem TiO_2)	384	380	380
T_{50} (°C) amostra 1011 (com 1% TiO_2)	384	376	372

Na Figura 4 têm-se os espectros normalizados de FTIR da blenda contendo 10% de PHB, 1% de compatibilizante e 1% de TiO_2 (amostra 1011) e submetida a diferentes tempos de envelhecimento acelerado. Na região próxima a 1700 cm^{-1} destes espectros normalizados pode-se observar o aumento na absorção da banda correspondente ao estiramento da ligação $C=O$ em 1722 cm^{-1} com o aumento do tempo de degradação nas amostras analisadas. A formação de grupos carbonílicos ocorre principalmente através da cisão- β de radicais peroxílicos e alcóxílicos^[13]. Muthukumar et al.^[14], analisando degradação de blendas poliolefinicas com amido e aditivos pró-oxidantes, observou que o aumento da intensidade das bandas características dos grupos carbonila e ésteres mostra claramente que esta acontecendo foto-oxidação.

Assim sendo, a acentuação de bandas de absorção na região de $1700\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ da carbonila ($C=O$) indica a foto-oxidação do PP e que as nanopartículas de TiO_2 podem estar colaborando no processo de fotodegradação. Estudo de Oliani et al.^[15] atribuiu aumento da absorção na região $1705\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ para oxidação da cadeia de PP exposto a uma fotodegradação acelerada de 240 h, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

Ensaios de extração de compostos lixiviáveis

A Figura 5 mostra a perda de massa (em %) após a extração em acetona de amostras não envelhecidas e envelhecidas por 240 horas. Pode-se observar que, com a adição de TiO_2 , houve aumento da perda de massa das amostras envelhecidas proporcional ao aumento da

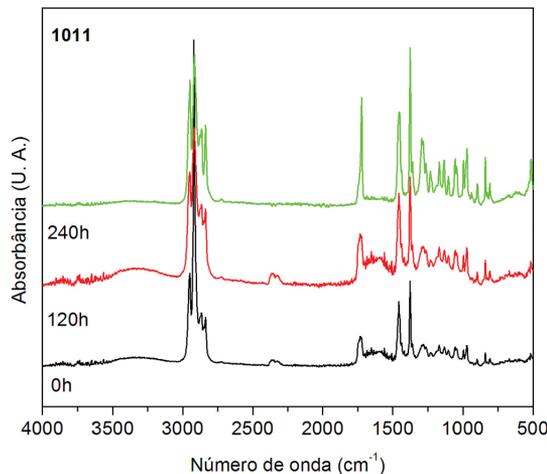


Figura 4. Espectros FTIR-ATR do PP/PHB na proporção de 90/10 com 1% de compatibilizante e 1% de TiO_2 , amostra 1011, submetido a envelhecimento acelerado por 0, 120 e 240 horas.

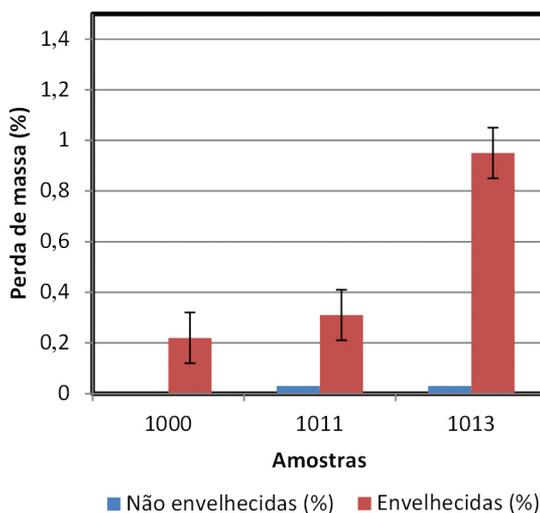


Figura 5. Perda de massa (em %) após ensaios de extração em solvente de amostras com diferentes conteúdos de TiO_2 não envelhecidas e envelhecidas por 240 h.

porcentagem de TiO_2 , evidenciando, assim, a influência deste componente no sistema. Este resultado sugere o aumento da formação de produtos lixiviáveis com a presença das nanopartículas de TiO_2 que poderia estar relacionado aos produtos de fotodegradação do material, gerados de forma mais acelerada graças à atuação do TiO_2 . Amostras não envelhecidas contendo óxido de titânio não apresentaram alteração significativa de massa devido aos ensaios de extração em acetona (Figura 5).

Conclusão

Foi demonstrada a viabilidade de se processar blendas de PP com 10% m/m de PHB por métodos tradicionais de processamento como extrusão e moldagem por injeção sem que a processabilidade em relação ao PP tenha sido drasticamente alterada. A alteração na sequência de adição das nanopartículas de TiO_2 durante as etapas

de processamento termomecânico permitiu guiar a incorporação desses nanocomponentes para a fase rica em PP. Observou-se um aumento no diâmetro médio da fase dispersa quando etapas de extrusão múltiplas foram usadas. As propriedades mecânicas das blendas se mostraram similares às do PP puro, com tendências para aumento do módulo e da resistência mecânica e redução da deformação na ruptura quando da incorporação das nanopartículas de TiO_2 preferencialmente na fase rica em PHB. As blendas PP/PHB produzidas se mostraram termicamente mais estáveis que o PHB. Resultados de FTIR e análise termogravimétrica mostraram que blendas contendo nanopartículas de TiO_2 tiveram suas estruturas mais afetadas nos ensaios de envelhecimento acelerado do que blendas sem a presença dos nanocomponentes. O ensaio de extração por solvente mostrou que amostras contendo TiO_2 apresentaram maior conteúdo lixiviável após terem sido submetidas aos ensaios de envelhecimento acelerado do que as mesmas amostras não envelhecidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. Jakubowicz, I. – Polym. Degrad. Stab., **80**, p. 39 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00380-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00380-4)
2. Reddy, M. M.; Gupta, R. K.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S. & Parthasarathy, R. – J. Polym. Environ., **16**, p.27 (2008). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-008-0081-z>
3. Yang, R.; Christensen, P. A.; Egerton, T. A.; White, J. R. & Maltby, A. – J. App. Polym. Sci., **119**, p.1330 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.31669>
4. Oliveira, L. M.; Araújo, E. & Guedes, S. M. L. – Polym. Degrad. Stab., **91**, p.2157 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.008>
5. Erceg, M.; Kovaclic, A. T. & Klaric, A. – Polym. Degrad. Stab., **90**, p.86 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.014>
6. Yu, L.; Dean, K. & Li, L. – Prog. Polym. Sci., **31**, p.576 (2006).
7. Martins, M. H. & De Paoli, M. A. – Polym. Degrad. Stab., **71**, p.293 (2001).
8. Santos, P. A.; Oliveira, M. N.; Paoli, M.-A.; Freitas, V. G., & Rosa, D.S. – Polímeros, **23**, p.432 (2013)
9. Aoyagi, Y.; Yamashita, K. & Doi, Y. – Polym. Degrad. Stab., **76**, p.53 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00265-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00265-8)
10. Mina, F.; Seema, S.; Matin, R.; Rahaman, M. J.; Sarker, R. B.; Gafur, M. A. & Bhuiyan, M. A. H. – Polym. Degrad. Stab., **94**, p.183 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.006>
11. Rault, F.; Pleyber, E.; Campagne, C.; Rochery, M.; Giraud, S.; Bourbigot, S. & Devaux, E. – Polym. Degrad. Stab., **94**, p.955 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.012>
12. Laachachi, A.; Ferriol, M.; Cochez, M.; Ruch, D. & Lopez-Cuesta, J.-M. – Polym. Degrad. Stab., **93**, p.1131 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.006>
13. Tidjani, A.J. – Appl. Polym. Sci., **64**, p.2497(1997). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970627\)64:13<2497::AID-APP3>3.0.CO;2-8](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970627)64:13<2497::AID-APP3>3.0.CO;2-8)
14. Muthukumar, T.; Aravinthan, A. & Mukesh, D. – Polym. Degrad. Stab., **95**, p.1988 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.017>
15. Oliani, W. L.; Parra, D. F. & Lugão, A. B. – Radiat. Phys. Chem., **79**, p.383 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.037>

Enviado: 10/06/13

Reenviado: 29/11/13

Aceito: 16/01/14