

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO CONTENDO

ADITIVO PRÓ-DEGRADANTE EM DIFERENTES

MEIOS DE EXPOSIÇÃO

JALMA MARIA KLEIN

Caxias do Sul

2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

K64a Klein, Jalma Maria
Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-
degradante em diferentes meios de exposição / Jalma Maria Klein.
- 2010.
188 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2010.
“Orientação: Prof.^a Dr.^a Mara Zeni Andrade, Co-orientação
Prof.^a Dr.^a Rosmary Nichele Brandalise.”

1. Polietileno. 2. Resíduos – Polietileno. 3. Biodegradação. I.
Título.

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|---------------------------|----------------|
| 1. Polietileno | 678.742.2 |
| 2. Resíduos – Polietileno | 628.4.04-036.7 |
| 3. Biodegradação | 628.5 |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/1974

JALMA MARIA KLEIN

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO CONTENDO ADITIVO
PRÓ-DEGRADANTE EM DIFERENTES MEIOS DE EXPOSIÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência e dos Materiais, com a orientação da Prof.^a Dra. Mara Zeni Andrade e co-orientação da Prof.^a Dra. Rosmary Nichele Brandalise.

Caxias do Sul

2010

“Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição”.

Jalma Maria Klein


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 11 de novembro de 2010.

Banca Examinadora:

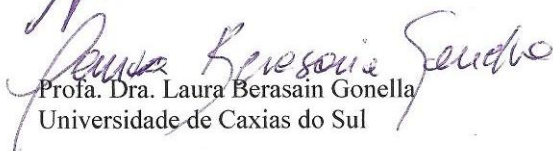


Profa. Dra. Mára Zeni Andrade (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

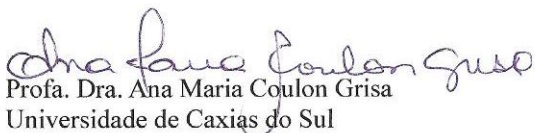


Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


~~Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa~~
~~Universidade Federal do ABC~~



Profa. Dra. Laura Berasain Gonella
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Bárbara Catarina De Antoni Zoppas
Universidade de Caxias do Sul

DEDICATÓRIA

À minha família e ao meu amor pelo apoio,
força, incentivo, companheirismo e amizade.

Sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas. Gostaria de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta dissertação. A todos quero manifestar os meus sinceros agradecimentos.

À Prof.^a Dra. Mára Zeni Andrade, pela orientação, dedicação, profissionalismo, enfim, por toda sabedoria e compreensão durante a realização desta dissertação. Gostaria de agradecer pela confiança depositada ao designar-me para esta tarefa.

À Prof.^a Dra. Rosmary Nichele Bransalise, pela co-orientação, dedicação e, acima de tudo, por dispor de grande parte do seu tempo para me auxiliar.

À Prof.^a Dra. Ana Coulon Grisa, pela colaboração prestada durante todo o trabalho.

Ao Gustavo, por toda ajuda prestada. Jamais esquecerei os momentos que dedicastes pacientemente para me auxiliar em diversos momentos dessa dissertação.

Ao todos os meus amigos e colegas do laboratório LPQM, pela ajuda e pelos grandes momentos de descontração. Agradeço por terem dividido horas e horas de conversas fiadas na hora do *chai*.

Aos bolsistas de iniciação científica: Vicente, Taysnara, Bruna, Simone e Valissa, pela colaboração.

Às amigas Ane Cheila, Daiane, Suzimara, Gilmara, Juliane, Juline, Tatiane e Caroline pela amizade durante todos esses anos.

Aos laboratórios LPol, CEAN e LASAM pelo apoio prestado e pela realização das análises.

Ao laboratório de micologia médica, especialmente à Profa. Dra. Bárbara, pelo belíssimo trabalho realizado na identificação dos microrganismos, e ao Instituto de Biotecnologia pela realização dos ensaios com os cogumelos.

À Universidade de Caxias do sul (UCS) e ao CNPq pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

À empresa METALLYNE Metalúrgica Ltda. pelo fornecimento das amostras.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Materiais poliméricos e o meio ambiente.....	4
2.2 Degradação de polímeros	6
2.2.1 Degradação abiótica de polímeros – conceitos	6
2.2.2 Degradação biótica de polímeros – conceitos.....	12
2.3 Degradação do Polietileno	17
2.3.1 Degradação abiótica de polietilenos aditivados com pró-degradantes.....	24
2.3.2 Degradação biótica de polietilenos aditivados com pró-degradantes.....	28
2.3.2.1 Processo de Compostagem.....	32
2.3.2.2 Solo simulado	37
2.4 Avaliação da fitotoxicidade	38
2.5 Estudo da biosorção de metais por <i>Pleorotus sajor-caju</i>	38
3 OBJETIVOS	40
3.1 Objetivo geral.....	40
3.2 Objetivos específicos.....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais	41
4.2 Métodos de preparação do estudo.....	42
4.2.1 Preparação dos filmes poliméricos.....	42
4.2.2 Processos de iniciação de degradação dos filmes	43
4.2.2.1 Iniciação da degradação dos filmes por envelhecimento acelerado	43
4.2.2.2 Iniciação da degradação dos filmes por envelhecimento natural	44
4.2.2.3 Iniciação da degradação dos filmes por ação do calor em estufa.....	45
4.2.3 Preparação e caracterização do composto orgânico da composteira.....	45
4.2.3.1 Avaliação da degradação biótica dos filmes em processo de compostagem ...	46
4.2.3.2 Avaliação biológica dos microrganismos presentes no composto orgânico ...	47
4.2.4 Preparação e caracterização do solo simulado – ASTM G 160-03.....	47
4.2.4.1 Avaliação da degradação biótica dos filmes em solo simulado	51
4.3 Avaliação da fitotoxicidade dos aditivos pró-degradantes sobre crescimento e germinação de plântulas	52
4.4 Avaliação da capacidade de biosorção de metais pelos fungos <i>Pleorotus sajor-caju</i> sobre filmes de polietileno contendo aditivos pró-degradantes.....	55
4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho	58
4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	59
4.5.3 Termogravimetria (TGA).....	60
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.5.5 Microscopia ótica (MO).....	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Caracterização dos filmes de polietileno, do aditivo pró-degradante e do <i>masterbatch</i>	62
5.1.1 Caracterização por FTIR.....	62
5.1.2 Caracterização térmica por DSC e TGA.....	63
5.2 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno	67
5.2.1 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno promovida pelo envelhecimento acelerado.....	68

5.2.1.1	Caracterização por FTIR após envelhecimento acelerado	68
5.2.1.2	Caracterização térmica por DSC e TGA após envelhecimento acelerado.....	71
5.2.1.3	Caracterização por MEV após envelhecimento acelerado.....	75
5.2.2	Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno promovida pelo envelhecimento natural.....	76
5.2.2.1	Caracterização por FTIR após envelhecimento natural.....	77
5.2.2.2	Caracterização térmica por DSC e TGA após envelhecimento natural.....	77
5.2.3	Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno promovida pela ação de calor	81
5.2.3.1	Caracterização por FTIR após exposição ao calor em estufa.....	81
5.2.3.2	Caracterização térmica por DSC e TGA após exposição ao calor em estufa ..	84
5.2.4	Avaliação comparativa dos diferentes métodos de iniciação à degradação	88
5.3	Avaliação da degradação biótica de filmes de polietileno	90
5.3.1	Avaliação da degradação biótica dos filmes de polietileno após exposição em processo de compostagem	91
5.3.1.1	Características do composto orgânico – composteira.....	91
5.3.1.2	Caracterização da degradação biótica dos filmes de polietileno por FTIR após exposição à composteira.....	97
5.3.1.3	Caracterização da degradação biótica por DSC e TGA após exposição à composteira	99
5.3.1.4	Caracterização da degradação biótica por MO e MEV após exposição à compostagem	102
5.3.1.5	Avaliação biológica dos microrganismos presentes no composto orgânico (composteira)	108
5.3.2	Avaliação da degradação biótica dos filmes de polietileno em solo simulado.....	111
5.3.2.1	Características do solo simulado	112
5.3.2.2	Caracterização da degradação biótica dos filmes de polietileno por FTIR após exposição em solo simulado	114
5.3.2.3	Caracterização da degradação biótica por DSC e TGA após exposição em solo simulado.....	117
5.3.2.4	Caracterização da degradação biótica por MEV após exposição em solo simulado.....	121
5.3.2.5	Avaliação biológica dos microrganismos presentes no solo simulado.....	128
5.4	Avaliação da fitotoxicidade do aditivo pró-degradante sobre crescimento e germinação de plântulas	130
5.5	Avaliação da capacidade de biosorção de metais por fungos <i>Pleorotus sajor-caju</i> sobre filmes de polietileno contendo aditivos pró-degradantes.....	135
6	CONCLUSÕES.....	138
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
	ANEXOS.....	149
	Anexo 1 - Espectros na região do infravermelho dos polímeros puros HDPE e LLDPE.....	149
	Anexo 2 - Curvas endotérmicas e exotérmicas: (a) e (b) polímeros puros (HDPE e LLDPE); (c) e (d) das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂	149
	Anexo 3 - Curvas endotérmicas de DSC, (a) aditivo pró-degradante e (b) <i>masterbatch</i>	150
	Anexo 4 - Curvas endotérmicas das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por 72, 144, 340 e 480 h.....	150

Anexo 5 - Valores de temperatura inicial, final e fusão na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes a após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas.....	151
Anexo 6 - Valores de entalpia de fusão e X _c , na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos d 72, 144, 340 e 480 horas	151
Anexo 7 - Curvas exotérmicas de DSC das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por 72, 144, 340 e 480 h.....	152
Anexo 8 - Aspecto visual da amostra PEOX ₂ -UV-480 h, após o processo de envelhecimento acelerado	152
Anexo 9 - Análises termogravimétricas das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas...	153
Anexo 10 - Espectro de FTIR das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento natural por um período de 30, 60, 90, 120 e 180 dias.....	154
Anexo 11 - Curvas endotérmicas, 1ª varredura, para as amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento natural por período de 30, 60, 90, 120 e 180 dias	155
Anexo 12 - Valores de temperatura inicial, final, temperatura de fusão e tempo de cristalização na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras antes a após a exposição ao envelhecimento natural, por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias	156
Anexo 13 - Curvas exotérmicas do termograma de DSC das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias	157
Anexo 14 - Análises termogravimétricas das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após a exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias	158
Anexo 15 - Curvas endotérmicas, 1ª varredura, para as amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 h.....	159
Anexo 16 - Temperatura inicial, final e de fusão, na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes a após exposição térmica por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas	160
Anexo 17 - Curvas exotérmicas das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.....	161
Anexo 18 - Curvas endotérmicas das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição à compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.....	162
Anexo 19 - Valores de temperatura inicial, final, e de fusão na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes a após a exposição em compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias	163
Anexo 20 - Valores de temperatura inicial, final, temperatura máxima de degradação e perda de massa para as amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes a após exposição em compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.....	164
Anexo 21 - Valores de umidade relativa do ar e temperatura atmosférica, medidas internamente à estufa	165

Anexo 22 - Espectro de FTIR das amostras (a) PE e (b) PEOX ₁ , controle e após exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias	165
Anexo 23 - Resultados do índice de vinil terminal das amostras PE e PEOX ₁ , antes e após exposição ao envelhecimento, seguido da exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias.....	166
Anexo 24 - Curvas endotérmicas das amostras PE e PEOX ₁ , antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias	167
Anexo 25 - Curvas exotérmicas relativas à cristalização das amostras PE e PEOX ₁ , antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias	168
Anexo 26 - Termogramas das amostras (a) PE e (b) PEOX ₁ , controle (sem iniciação) e após exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias.....	169
Anexo 27 - Termogramas das amostras (a) PE e (b) PEOX ₁ , antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de termo-oxidação (PH – polímero olefínico).	9
Figura 2: Regiões do espectro eletromagnético.....	10
Figura 3: Molécula de eteno, com dois grupos CH ₂ conectados por ligações duplas	17
Figura 4: Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R=CH ₃ , C ₆ H ₅ ou cadeia alquílica).....	19
Figura 5: Mecanismos das diferentes vias de degradação do polietileno (adapatado).	20
Figura 6: Ilustração dos tipos de defeitos que podem ocorrer no PE, originando ligações fracas (indicados pelas setas).....	21
Figura 7: Reações de foto-oxidação do polietileno indicando os mecanismos de <i>Norrish</i> I e II.....	22
Figura 8: Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo <i>Norrish</i> I.....	22
Figura 9: Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo <i>Norrish</i> II.....	23
Figura 10: Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo <i>Norrish</i> III	23
Figura 11: Modelo simplificado de degradação abiótica de PE contendo pró-degradante pela ação do oxigênio do ar, luz e/ou calor. PH: cadeia polimérica; L: ligante apropriado.....	25
Figura 12: Curva do crescimento contínuo de microrganismos.	31
Figura 13: Esquema simplificado do processo de compostagem.	32
Figura 14: Montagem da pilha para disposição do composto orgânico.....	34
Figura 15: Evolução genérica da temperatura <i>versus</i> tempo na compostagem.....	35
Figura 16: Processamento de extrusão por sopro dos filmes.	43
Figura 17: Etapas do processo de exposição das amostras à câmara de envelhecimento acelerado: (a) suporte usado para fixar as amostras; (b) disposição das amostras dentro da câmara de envelhecimento.	44
Figura 18: Filmes PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ expostos ao envelhecimento natural.	45
Figura 19: Exposição dos filmes PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ ao calor por um período de 2712 horas: (a) estufa com circulação de ar forçada; (b) disposição das amostras dentro da estufa.	45
Figura 20: Composteira (120 x 100 x 70 cm), na forma de pilha.....	46
Figura 21: (a) Disposição dos filmes na composteira; (b) distribuição das amostras.....	47
Figura 22: Aspecto do solo (a) antes do peneiramento e (b) após o peneiramento.	48
Figura 23: Aparência do esterco de cavalo.	48
Figura 24: Etapas de preparação do solo simulado na betoneira: (a) areia grossa, (b) terra e (c) esterco de cavalo.	49
Figura 25: Corpos-de-prova do algodão para testar a eficácia do solo simulado.....	49
Figura 26: Disposição dos filmes poliméricos nos copos de PP com solo simulado.	51
Figura 27: Amostras poliméricas (a) dispostas na estufa e (b) dispostas dentro dos copos.....	51

Figura 28: Aditivo pró-degradante após a trituração no moinho criogênico.	53
Figura 29: Vasos controle somente com solo (esquerda) e vasos tratamento contendo o aditivo pró-degradante triturado e o solo (direita).	53
Figura 30: Esquema de semeadura das sementes (M = muda).	54
Figura 31: Plantas durante o processo experimental.	54
Figura 32: Preparação dos meios de cultivo (a) meio de cultura de terra; (b) meios de cultura MPC.	56
Figura 33: Saco de PP contendo o meio de cultivo.	56
Figura 34: (a) Semente do fungo <i>P. sajor-caju</i> ; (b) saco de PP contendo o meio de cultura ..	57
Figura 35: Incubação dos meios de cultivo (a) na estufa e; (b) na sala, ambos os ambientes com temperatura e umidade controladas.	57
Figura 36: Espectros na região do infravermelho das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂	62
Figura 37: Espectros de infravermelho (a) do aditivo pró-degradante e (b) do <i>masterbatch</i> (pigmento).	63
Figura 38: Termogramas (TGA) (a) dos polímeros puros e (b) das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂	65
Figura 39: Curva termogravimétrica do aditivo pró-degradante.	66
Figura 40: Absorções no espectro de infravermelho, causadas por alterações na estrutura química do PE após processos de degradação, adaptada pela autora.	68
Figura 41: Espectros de FTIR destacando a região de 1500 a 750 cm ⁻¹ : (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 h.	69
Figura 42: Índice de carbonila das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de até 480 h.	70
Figura 43: Índice de vinil das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de até 480 h.	71
Figura 44: Grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de 480h.	72
Figura 45: Tempo de cristalização das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de até 480 h.	74
Figura 46: Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por 72, 144 e 480 h (aumento 1500 x).	76
Figura 47: Processo de retirada das amostras de PE presas sobre a plataforma após a exposição ao envelhecimento natural (180 dias).	80
Figura 48: Aspecto visual das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após 60 e 180 dias de exposição ao envelhecimento natural.	81
Figura 49: Espectros de FTIR das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição térmica por 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.	82
Figura 50: Termogramas das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.	86

Figura 51: Aspecto visual das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após a exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.....	88
Figura 52: Evolução da temperatura da composteira durante 120 dias de processo.	94
Figura 53: Fotografias da composteira ilustrando a redução na altura do composto orgânico: (a) início, (b) 365 dias e (c) 505 dias de compostagem.	94
Figura 54: Espectros de FTIR para as amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição ao processo de compostagem, por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.	98
Figura 55: Espectro da mostra PEOX ₂ -Bio-365 dias, analisada pelo método de ATR, após 365 de exposição à compostagem.....	99
Figura 56: Termogramas das amostras (a) PE, (b) PEOX ₁ e (c) PEOX ₂ , antes e após exposição em compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.	102
Figura 57: Micrografias óticas (MO) das amostras: (a, b,c) PE; (d, e, f) PEOX ₁ ; (g, h, i) PEOX ₂ , antes e após 60 e 505 dias de exposição em compostagem.	103
Figura 58: Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos [6].	104
Figura 59: Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra PE, antes e após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de compostagem (aumento 1500 x).....	105
Figura 60: Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra PEOX ₁ , antes e após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de compostagem (aumento 1500 x).	106
Figura 61: Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra PEOX ₂ , antes e após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de compostagem (aumento 1500 x).	107
Figura 62: Macromorfologia dos microrganismos presentes no composto orgânico durante o período de compostagem.	109
Figura 63: Microrganismos (fungos) identificados por MO durante o processo de compostagem (aumento 40 x).....	110
Figura 64: Resultados da análise de umidade do solo simulado durante o período de experimento.	113
Figura 65: Espectros de FTIR da amostra PE submetida ao envelhecimento por: (a) 72 h e (b) 144 h, após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado.	114
Figura 66: Espectros de FTIR da amostra PEOX ₁ submetida ao envelhecimento por: (a) 72 h e (b) 144 h, após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado.....	115
Figura 67: Índice de carbonila da amostra PEOX ₁ envelhecidas por (a) 72 h e (b) por 144 h, após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado.	116
Figura 68: Micrografias eletrônicas das amostras PE _c e PEOX _{1c} após 60 e 90 dias de exposição em solo simulado, respectivamente (aumentos 600 e 1500 x).....	123
Figura 69: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX ₁ envelhecidas por 72 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 60 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).	124
Figura 70: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX ₁ envelhecidas por 144 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 60 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).	125

Figura 71: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX ₁ envelhecidas por 72 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 90 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).....	126
Figura 72: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX ₁ envelhecidas por 144 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 90 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).....	127
Figura 73: Macromorfologia dos microrganismos após 3 dias de incubação.	128
Figura 74: Fungos identificados no solo simulado após 30, 60 e 90 dias de processo (aumento 40 x).....	129
Figura 75: Ciclo de germinação das plantas de alface, aveia e rabanete; (a) Tratamento e (b) Controle.....	130
Figura 76: Crescimento das mudas: (a) alface, (b) rabanete e (c) aveia.	131
Figura 77: Alface, aveia e rabanete, antes e após a secagem em estufa elétrica por 48 h.	131
Figura 78: Curvas de crescimento de (a) alface, (b) aveia e (c) rabanete no teste de fitotoxicidade com aditivo pró-degradante.....	134
Figura 79: Crescimento e frutificação do fungo <i>Pleurotus Sajor-caju</i> durante o período do experimento: (a) vista geral da sala de incubação; (b, c, d) no substrato MPC; (e) no substrato contendo somente terra.....	135
Figura 80: Massas fúngicas de <i>Pleurotus sajor-caju</i> desidatados, medidas durante o experimento, nos diferentes substratos.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade total gerada de RSU por região e no Brasil	4
Tabela 2 - Definições de degradação e biodegradação para polímeros de acordo com várias normatizações	15
Tabela 3 - Propriedades do HDPE, do LDPE e do LLDPE	18
Tabela 4 - Composições e código de identificação dos filmes de PE.....	42
Tabela 5 - Diferentes categorias de plantas para testes de fitotoxicidade (OECD 208).....	52
Tabela 6 - Análises realizadas nas amostras nas diferentes etapas do estudo.....	58
Tabela 7 – Codificação das amostras de polietileno utilizadas.	61
Tabela 8 - Principais absorções do polietileno na região do infravermelho e suas atribuições	62
Tabela 9 - Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos polímeros puros HDPE e LLDPE e das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂	64
Tabela 10 - Análise de metais do aditivo pró-degradante e do <i>masterbatch</i> , por espectroscopia de absorção atômica	66
Tabela 11 - Temperaturas de degradação das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas.....	75
Tabela 12 - Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ para 1 ^a e 2 ^a varreduras, antes e após exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias.....	78
Tabela 13 - Temperaturas de degradação das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após a exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias.....	79
Tabela 14 - Índice de carbonila das amostras PE-E-2712 h, PEOX ₁ -E-2712 h e PEOX ₂ -E-2712 h, após 2712 horas de exposição térmica	84
Tabela 15 - Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e tempo de cristalização das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , na 1 ^a e 2 ^a varreduras, antes e após exposição ao calor por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.....	85
Tabela 16 - Temperaturas de degradação das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.....	87
Tabela 17 - (a) Índice de carbonila (IC), (b) Índice de vinil (IV) e (c) grau de cristalinidade (X _c) para as amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ expostas ao envelhecimento acelerado, natural e ao calor	89
Tabela 18 - Características físico-químicas do composto orgânico durante o processo de compostagem.....	92
Tabela 19 - Resultados das análises de metais do aditivo pró-degradante, do <i>masterbatch</i> e do composto orgânico (branco), antes e após 30, 60, 365 e 505 dias de experimento	96
Tabela 20 - Valores de entalpia de fusão, tempo de cristalização e grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX ₁ e PEOX ₂ , antes e após exposição à compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias	100

Tabela 21 - Média das propriedades mecânicas do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição ao solo simulado	112
Tabela 22 - Parâmetros analisados do solo simulado, antes e após o experimento.....	113
Tabela 23 - Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e tempo de cristalização das amostras PE e PEOX ₁ , controle e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias.....	118
Tabela 24 - Valores de temperatura inicial, final e máxima de degradação e perda de massa das amostras PE e PEOX ₁ controle e após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado	120
Tabela 25 - Valores de temperatura inicial, final e máxima de degradação e perda de massa para as amostras PE e PEOX ₁ , antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias	121
Tabela 26 - Valores de peso seco e úmido das culturas controle e tratamento	131
Tabela 27 - Análise de metais do solo e do aditivo pró-degradante utilizados no experimento de fitotoxicidade	132
Tabela 28 - Análise de absorção de manganês dos tecidos vegetais	132
Tabela 29 - Parâmetros analisados nos testes de fitotoxicidade.....	133
Tabela 30 - Análise de metais dos substratos MPC - controle, MPC - PE, MPC - PEOX ₂ e das respectivas massas fúngicas	137

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM	- <i>American Society for Testing Materials</i>
ATR	- Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada
C/N	- Relação carbono/nitrogênio
CRR	- Crescimento relativo da raiz
DRX	- Difração de raios X
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GRS	- Germinação relativa das sementes
HDPE	- Polietileno de alta densidade
IC	- Índice de carbonila
iPP	- Polipropileno isotático
IV	- Índice de vinil terminal
LDPE	- Polietileno de baixa densidade
LLDPE	- Polietileno linear de baixa densidade
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MO	- Microscopia ótica
MPC	- Meio de produção de cogumelos
PE	- Poli (etileno)
PMMA	- Poli (metil metacrilato)
PP	- Poli (propileno)
PS	- Poli (estireno)
RSU	- Resíduos sólidos urbanos
T_c	- Temperatura de cristalização
t_c	- Tempo de cristalização
TGA	- Análise termogravimétrica
T_m	- Temperatura de fusão
X_c	- Grau de cristalinidade
Φ	- Taxa de aquecimento do ensaio de DSC
UV	- Região do espectro eletromagnético (100 – 400 nm)
UV-A	- Radiação UV na faixa de 400 – 315 nm
UV-B	- Radiação UV na faixa de 315 – 280 nm
UV-C	- Radiação UV na faixa de 280 – 200 nm

RESUMO

A ampla aplicação dos polímeros, em função dos avanços tecnológicos em diferentes áreas, aliada a motivos econômicos, tem elevado a suas quantidades em lixões, aterros domésticos e industriais. Polímeros termoplásticos degradam de forma gradual ou rápida, dependendo da sua natureza química e condições ambientais. Polímeros contendo aditivos pró-degradantes, a base de metais, cuja função é acelerar o processo de degradação, têm despertado interesse da academia e da indústria. No entanto, avaliar as reais condições de degradação destes polímeros com aditivos pró-degradantes e os subprodutos de seus processos de degradação no meio ambiente são de interesse científico e tecnológico. Neste trabalho, filmes feitos a partir da mistura de polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) com diferentes percentuais de aditivo pró-degradante foram estudadas em dois ambientes distintos: em compostagem em escala real por 505 dias e em solo simulado, segundo norma ASTM G 160-3 por 90 dias. Diferentes formas de iniciação à degradação, envelhecimento acelerado, natural e calor em estufa, foram testadas sobre as amostras de HDPE/LLDPE aditivadas. Testes de biosorção de metais por fungos do gênero *Pleorotus sajor-caju*, além do teste fitotoxicidade avaliando a germinação e crescimento das plantas, foram realizados sobre o aditivo pró-degradante. Para monitorar os processos de degradação dos filmes, as seguintes técnicas foram empregadas: Espectroscopia na Região do Infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial, Termogravimetria, Microscopia Eletrônica e Ótica e Espectroscopia de Absorção Atômica. Quanto aos processos abióticos de iniciação à degradação, concluiu-se que o processo de exposição das amostras à ação do calor foi o mais efetivo, promovendo a oxidação da cadeia dos filmes contendo aditivos pró-degradantes, após 113 dias de exposição. Contudo, 180 dias de exposição ao envelhecimento natural não foram suficientes para observar esse fenômeno nos filmes, independente da presença do aditivo pró-degradante. A iniciação da degradação dos filmes de polietileno aditivados por ação de envelhecimento acelerado (72 e 144h) favoreceu os processos bióticos subsequentes em solo simulado. Os diferentes microrganismos presentes nos diferentes meios (compostagem e solo simulado) foram fundamentais para que ocorresse a degradação dos filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes. Foram observadas alterações de cor na superfície dos filmes (decorrentes da formação do biofilme), saliências, fissuras, poros e fragmentação, características do processo de biodegradação. Os fungos *Pleorotus sajor-caju* mostraram-se eficientes na remoção de alguns metais (Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn) presentes no aditivo pró-degradante e no *masterbatch*. Os resultados observados na germinação e no crescimento das plantas mostraram que o aditivo pró-degradante não causou efeitos fitotóxicos nos meios, favorecendo o desenvolvimento das raízes e possibilitando um maior crescimento vegetativo das culturas. A eficiência dos aditivos pró-degradantes na degradação biótica de filmes de polietileno somente se evidencia mediante oxidação induzida por processos abióticos de envelhecimento acelerado e calor, para os tempos de exposição citados neste estudo.

Palavras-chave: aditivo pró-degradante, polietileno, fotodegradação, termodegradação, biodegradação, biosorção, fitotoxicidade.

ABSTRACT

The extensive application of polymers, due to technological progress in several areas and to economic reasons, has increased the amount of this material in landfills and home and industrial embankments. Thermoplastic polymers degrade gradually or fast, depending on the chemical nature and environmental conditions. Polymers with pro-oxidant, based on metals, whose function is to accelerate the degradation process, have called attention of academy and industry. However, it is of technological and scientific interest the valuation of their real degradation conditions and the byproducts from their degradation processes on the environment. In this work, films prepared from the mixture of high density polyethylene (HDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) with different fractions of pro-oxidant were studied in two distinct environments: in composting (in real scale for 505 days) and in soil burial test (according to ASTM G 160-3 for 90 days). Different degradation initiation processes of the polyethylene samples (with pro-oxidant) were tested by accelerated aging, weathering and heat. Pro-oxidant was studied by biosorption of metals by fungals of genus *Pleorotus sajor-caju*, besides phytotoxicity tests to valuate the germination and growth of plants. In order to follow the degradation processes of the films, the following techniques were used: Infrared Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetry, Optical and Scanning Electronic Microscopy and Atomic Absorption Spectroscopy. Concerning the abiotic processes of degradation initiation, we concluded that the process of exposure to heat was the most effective, promoting the chain oxidation of the films containing pro-oxidant, after 113 days of exposure. However, 180 days of exposure to weathering were not enough to observe this phenomenon, regardless the presence of pro-oxidant. The degradation initiation by accelerated aging (72 and 144 h) of polyethylene films with pro-oxidant favoured the subsequent biotic processes in soil burial. The different microorganisms present on different environments (composting and soil burial) were essential for the occurrence of degradation of the polyethylene films with pro-oxidant. Changes in surface color of the films (due to biofilm formation), prominences, cracks, pores and fragmentations were also observed, all features of the biodegradation process. The fungals *Pleorotus sajor-caju* were efficient in removing some metals (Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn) present in the pro-oxidant and in the masterbatch. The results for germination and growth of the plants showed that the pro-oxidant has not caused phytotoxic effects in the environments, favouring the growth of the roots and enabling a higher vegetative growth of the plants. The efficiency of the pro-oxidants in biotic degradation of polyethylene films is only evident by means of induced oxidation by abiotic processes of accelerated aging and heat, for the exposure times mentioned in this work.

Keywords: pro-oxidant, polyethylene, photodegradation, thermal degradation, biodegradation, biosorption, phytotoxicity

1 INTRODUÇÃO

Com as crescentes mudanças nas atividades sociais, econômicas e industriais no mundo, os polímeros vêm sendo utilizados em quase todos os setores, como alternativa ou na substituição a outros materiais [1].

Os plásticos estão presentes em diversos segmentos da indústria tais como: embalagens para alimentos, bebidas e medicamentos, fibras têxteis, componentes automobilísticos, eletroeletrônicos e filmes, por apresentarem características, em geral, de boa processabilidade, versatilidade de uso e baixo custo [2].

Segundo Chiellini & Solaro (1989) [3], em função do seu uso extensivo e suas propriedades características, ao serem descartados sem controle ou inadequadamente, os materiais poliméricos podem ameaçar ambientes naturais e a qualidade de vida no planeta. A solução para aumentar a degradabilidade dos materiais poliméricos tem despertado interesse da comunidade científica, sendo tema de inúmeros estudos [1,2,4-8].

Entre as poliolefinas, o polietileno (PE) tem alcançado uma posição importante em diversos setores, devido ao baixo custo e à versatilidade como consequência da boa processabilidade, propriedades mecânicas, alta estabilidade térmica e baixa densidade. O PE, em suas diferentes estruturas, está entre as poliolefinas de maior emprego no Brasil, sendo utilizado na fabricação de diversos produtos, tais como: sacolas plásticas para acondicionamento e embalagem de diversos produtos, causando sempre muita discussão entre técnicos, políticos e ambientalistas [9].

Devido às características apresentadas, os produtos de PE são usados por um período muito curto e uma única vez, tornando-se resíduos rapidamente [10]. Como resultado, grandes quantidades de materiais poliméricos acumulam-se no meio ambiente, em locais como: aterros sanitários, lixões, usinas de compostagem [2] e em outros locais inadequados, como por exemplo, no ambiente marinho.

O consumo mundial aparente de polietileno de alta densidade (HDPE) em 2008 foi de 837,3 mil toneladas, e de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) foi de 651,2 mil toneladas [11]. De acordo com dados publicados no ano de 2007, no Anuário Brasileiro de Fornecedores de Embalagens, a previsão é que em 2010 o mercado mundial consumirá 1.621 mil toneladas de embalagens poliméricas [12].

Neste contexto, a necessidade de se criar alternativas para o desenvolvimento de materiais que atendam a um descarte ecologicamente adequado atraiu a atenção de diversos pesquisadores, principalmente na área das embalagens e dos *mulching films* (filmes plásticos destinados à cobertura de solos) [2,10, 13-15].

Considerados de degradação lenta, as poliolefinas são hidrocarbonetos hidrofóbicos, resistentes à hidrólise, e por esta razão não podem hidrobiodegradar [16]. Polímeros convencionais sintéticos como o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o poliestireno (PS) requerem a ação de fatores abióticos para favorecer os processos de degradação [16, 17].

Embora poucos produtos sejam concebidos considerando-se o destino final, tecnologias para desenvolver novos materiais estão relacionadas ao seu ciclo de vida e consideram o impacto ambiental destes, desde sua transformação até o descarte final [18]. Uma das alternativas propostas para reduzir o acúmulo de resíduos poliméricos no meio ambiente e a poluição que os mesmos causam é o uso de materiais biodegradáveis, tais como os intrinsecamente biodegradáveis, os hidrobiodegradáveis e os oxibiodegradáveis [19, 20].

Os materiais oxibiodegradáveis pertencem à categoria da poliolefinas tradicionais (polietileno, polipropileno e poliestireno), aos quais são adicionados catalisadores que aceleram a oxidação química das cadeias poliméricas, denominados agentes pró-degradantes [2,16,17].

Patentes relacionadas ao desenvolvimento de tais tipos de catalisadores fazem referência a uma mistura que torna a poliolefina degradável contendo, por exemplo, cobalto, manganês, ferro, cobre ou cério [21]. Os metais possuem a função de acelerar o processo oxidativo da

cadeia do polímero, promovendo a fragmentação do material, como resultado de uma oxidação química das cadeias poliméricas, desencadeadas por exposição à luz e/ou calor [2,10,14,16]. Este processo pode modificar a superfície do material, tornando-a hidrofílica, favorecendo o ataque dos microrganismos, que podem bio-assimilar os produtos oxidados de baixa massa molecular [16].

Segundo Koutny et al. (2006) [10], os agentes pró-degradantes representam uma solução promissora para o problema da contaminação ambiental gerada a partir de filmes de polietileno. Isto pode ser observado através das elevadas taxas de biodegradação (mineralização) obtidas em processos de compostagem (composto maturo ou solo simulado), após de 18 meses de contato dos filmes oxibiodegradáveis com microrganismos [13].

Os aditivos pró-degradantes são completamente compatíveis com a infra-estrutura existentes para as poliolefinas tradicionais (PE, PP e PS). O aditivo é blendado com o polímero sem modificar sua estrutura química podendo ser processados nos produtos acabados utilizando as mesmas condições processamento utilizadas para as poliolefinas tradicionais. Este não é o caso dos sistemas dos polímeros hidrobiodegradáveis, que exigem condições de processamento muito diferentes.

Os materiais oxibiodegradáveis representam uma tecnologia acessível, mostrando-se compatível com o processo de reciclagem pós-consumo, e com as regulamentações de toxicidade quando em contato com alimentos. Além disso, o uso dos pró-degradantes pode ser programado para fornecer diferentes desempenhos ao material, dependendo dos produtos requeridos e o seu ambiente de eliminação.

Assim, este trabalho visa contribuir na discussão sobre a degradação de filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes, dispostos em diferentes meios, por meio de análises das propriedades térmicas, morfológicas e químicas e, principalmente, a influência sobre o meio ambiente após o descarte, por meio de análises de metais e fitotoxicidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais poliméricos e o meio ambiente

Os materiais poliméricos possuem inúmeras aplicações, por apresentarem características de impermeabilidade, maleabilidade, durabilidade e uma excelente relação custo/benefício, contribuindo, assim, para o desenvolvimento social e econômico. Com o passar do tempo esses materiais tornaram-se essenciais para a melhoria da qualidade de vida, sendo utilizados para confeccionar artefatos plásticos, elastoméricos ou compostos estruturados [1].

Resíduos sólidos poliméricos, pós-consumo, devem ser gerenciados considerando diferentes possibilidades de destinação, tais como usinas de reciclagem e separação, compostagem, recuperação energética (pirólise), combustão (incineração) e disposição em aterros sanitários devidamente projetados [22]. Dependendo do ambiente de disposição final, os resíduos poliméricos pós-consumo podem decompor-se por diversos mecanismos e de forma gradual.

O consumo aparente¹ de transformados plásticos em 2009 foi de aproximadamente 5,38 milhões de toneladas, 1,6% de aumento em relação ao ano de 2008 [23]. Este aumento pode ser evidenciado pelas grandes quantidades de resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no Brasil (Tabela 1), com uma contribuição de 47% somente da região sudeste [24].

Tabela 1 - Quantidade total gerada de RSU por região e no Brasil [24]

Região	2008		2009	
	RSU Gerado (t/dia)/ Índice (kg/hab/dia)	População Urbana (hab)	RSU Gerado (t/dia)	Índice (kg/habitante/dia)
Norte	11.333 / 1,002	11.482.246	12.072	1,051
Nordeste	45.437 / 1,207	38.024.507	47.665	1,254
Centro-Oeste	12.355 / 1,047	11.976.679	13.907	1,161
Sudeste	83.180 / 1,087	74.325.454	89.460	1,204
Sul	17.353 / 0,766	22.848.997	19.624	0,859
BRASIL	169.658 / 1,080	158.657.883	182.728	1,152

Fontes: Pesquisa ABRELPE 2009, PNAD (2001 a 2008) e IBGE (contagem da população 2009)

Considerando a média de composição dos resíduos no Brasil, 57,41% desses é matéria orgânica, 13,2% papel/papelão, 16,45% plástico, 2,4% vidro, 0,5% alumínio, 1,6% materiais ferrosos, 0,5% inertes e 8,1% outros. A geração de resíduos está sendo muito maior do que a sua decomposição [25].

De acordo com dados publicados por Conceição em 2009 [26], o índice de reciclagem dos materiais poliméricos é muito baixo, cerca de 19% quando comparado a outros materiais, como: latas de alumínio (96%); vidro (44%); papel (50%); aço (35%). Devido a este fator, os materiais poliméricos requerem atenção especial a respeito da sua eliminação e/ou reciclagem após a vida útil de serviço [25].

Estudos sobre a degradação de polímeros, em diferentes meios, têm despertado interesse da comunidade científica, principalmente quando relacionados aos impactos ambientais por eles provocados. A busca de novas alternativas para a recuperação (reciclagem), ou ainda o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis ou oxibiodegradáveis tem sido fonte de vários estudos [19,20].

Uma tendência dos últimos anos é o emprego de aditivos, que favorecem a degradação dos materiais poliméricos em tempos inferiores aos convencionais. Este estudo, em especial, trata da utilização de filmes de polietileno aditivados com agentes pró-degradantes, também chamados filmes oxibiodegradáveis [10,27-29].

Os filmes oxibiodegradáveis consistem na adição de uma pequena quantidade de aditivo pró-degradante no polímero durante a fabricação, mudando, desta forma, o comportamento e a taxa de degradação do material. Os materiais poliméricos contendo aditivos pró-degradantes não apenas fragmentam, mas, são consumidos por bactérias e fungos e, deste modo, continuam a degradar transformando-se em dióxido de carbono, água e biomassa sem deixar resíduos sólidos ou nocivos ao solo, plantas ou microrganismos.

O desafio dos estudos de degradação de materiais poliméricos oxibiodegradáveis está no fato de poder prever a taxa de degradação destes em diferentes meios, isto é, obter dos

materiais a máxima eficiência de suas propriedades enquanto artefato e, pós-consumo, sua capacidade de degradar em tempos inferiores aos convencionais. O tempo de vida útil do plástico, que é o tempo em que suas propriedades se mantêm inalteradas, pode ser regulado pela escolha correta do tipo e concentração do aditivo utilizado [30].

2.2 Degradação de polímeros

Mudanças físicas ou químicas nos polímeros podem ser resultado de fatores ambientais (luz, calor, umidade ou atividade biológica) e de processamento, que induzem mudanças nas propriedades dos mesmos (deteriorização de funcionalidades), levando à cisão da cadeia e, conseqüentemente, a transformações químicas do polímero, sendo caracterizada como degradação [2,31].

As reações de degradação dos polímeros por meio de ações abióticas envolvem vários fatores, de acordo com os processos de: cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais; reticulação; auto-oxidação; eliminação ou substituição de cadeias laterais; reações intramoleculares; e despolimerização. As reações podem ter sua origem por ação térmica, mecânica e química (termo-oxidação, fotodegradação e foto-oxidação), e também por ação de microrganismos, desencadeando processos de degradação bióticos, ou seja, biodegradação [32].

2.2.1 Degradação abiótica de polímeros – conceitos

Degradação é uma reação química que altera a qualidade de interesse de um material ou de um composto polimérico, ou seja, as características inerentes ao uso de um determinado artefato polimérico como: flexibilidade, resistência elétrica, aspecto visual, resistência mecânica e dureza [32].

A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares, podendo desencadear um

processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e dos processos aos quais são submetidos (mecânicos, térmicos, químicos e os que envolvem a presença de luz) [33].

A degradação mecânica ocorre durante o processamento, principalmente quando o polímero é processado em temperaturas acima das recomendadas. O efeito mecânico da degradação está associado ao cisalhamento, o que pode desencadear a formação de macrorradicais, os quais podem reagir com o oxigênio (O_2), produzindo radicais peroxil, iniciando o processo de auto-oxidação. Pode também ocorrer cisão- β ou haver recombinação dos macrorradicais, causando a reticulação. Dependendo da estrutura química do polímero o esforço mecânico poderá também provocar a despolimerização [32].

Segundo Lucas et al. (2008) [33], a nível macroscópico, após esforços mecânicos, os danos não são imediatamente visíveis, mas em nível molecular a degradação já pode ter iniciado. Fatores mecânicos não são predominantes durante o processo de biodegradação, mas danos mecânicos podem ativá-lo e/ou acelerá-lo. Nessas condições, tensões mecânicas atuam em sinergia com outros fatores abióticos como temperatura, radiação solar e química [34].

A degradação química pode ser evidenciada por qualquer material polimérico produzido em escala industrial que possua algum tipo de contaminante que possa iniciar a degradação por ataque químico. Esses contaminantes podem ser resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero, aditivos, etc. Alguns destes contaminantes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz na presença de oxigênio se tornam eficientes pró-degradantes. Aparentemente parecem inertes, mas podem ser quimicamente ativados por aquecimento. Como descrito acima, muitos contaminantes podem ser ativados na presença de luz e/ou de calor. Por isso, podem originar reações de foto e termodegradação [32,35].

A termodegradação é a degradação de polímeros pela ação do calor, do ataque químico ou cisalhamento (tempo de residência). Estes efeitos exercem um efeito marcante sobre sua estabilidade térmica, provocando a perda de propriedade pela reação com o oxigênio presente na atmosfera, formando produtos oxidados de baixa massa molecular e dióxido de carbono (CO_2). A termo-oxidação ocorre devido à presença do O_2 segundo um mecanismo que compreende quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação (Figura 1) [35,36].

A iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero, podendo ocorrer na cadeia principal ou não, promovendo a formação de macrorradicais ($\text{P}\bullet$) altamente reativos. Essa etapa pode ser induzida por fatores físicos (temperatura, radiação ultravioleta, tratamento mecânico) e/ou fatores químicos (traços de iniciadores usados como peróxidos e hidroperóxidos). Os macrorradicais, na presença de O_2 , formam radicais peróxi ($\text{POO}\bullet$) altamente reativos, que abstraem um hidrogênio instável de outra molécula do polímero, gerando hidroperóxidos (POOH) e outro radical alquil. Estas reações de formação de hidroperóxidos envolvem a quebra de ligações carbono-hidrogênio, apresentando altos valores de energia de ativação [37].

Os hidroperóxidos são compostos instáveis e se decompõem facilmente, dando continuidade às reações de oxidação. Os radicais ($\bullet\text{OH}$) gerados na decomposição dos hidroperóxidos são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero, dando origem a novos radicais no sistema. A etapa de terminação das reações de oxidação ocorre pelo acoplamento de dois radicais livres, podendo formar produtos estáveis, como os compostos POH e P-P , ou não estáveis, tais como os peróxidos, o que evidencia a natureza autocatalítica do processo [2,38,39].

Devido à presença de impurezas (hidroperóxidos e grupos carbonílicos), introduzidas durante o processamento, as poliolefinas sofrem mudanças que podem afetar a oxidação abiótica. No polietileno as reações de termo-oxidação são influenciadas por fatores como:

pressão do oxigênio, temperatura, taxa de iniciação, espessura da amostra e estrutura supermolecular [41].

Jakubowicz (2003) [16], com a finalidade de relacionar os parâmetros: temperatura, O₂ e produtos de baixa massa molecular, durante a degradação termo-oxidativa de filmes de polietileno contendo aditivos pró-degradantes, propôs que a temperatura é o fator de maior importância na taxa de degradação termo-oxidativa dos materiais. A concentração de O₂ não apresenta uma importância significativa.

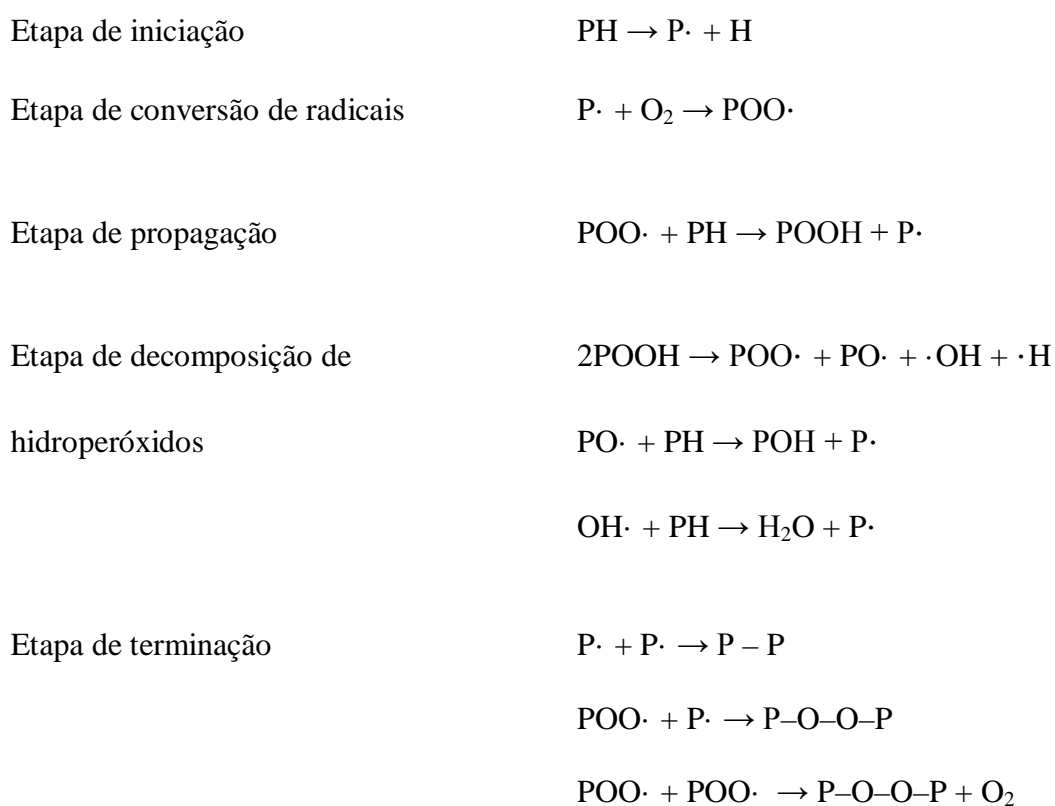


Figura 1: Etapas do processo de termo-oxidação (PH – polímero olefínico) [37-40].

Longos períodos de exposição a temperatura elevada causam efeitos danosos sobre as propriedades mecânicas e térmicas, bem como na morfologia superficial, devido à degradação térmica. Com o aumento do tempo de envelhecimento, observa-se um aumento na cristalinidade, na massa molar, nas cisões de cadeias, nas hidroxilas, nas carbonilas, e/ou nos grupos vinil, além de fissuras superficiais [42].

Termo-oxidação e foto-oxidação são reações de degradação similares, diferem apenas na sequência de etapas de iniciação que levam aos ciclos de auto-oxidação [43]. Reações de foto-oxidação geram quantidades maiores de ácidos [44], enquanto a peroxidação iniciada por calor permite a obtenção de produtos cetona, mais estáveis quando comparados ao processo por radiação UV [2].

A fotodegradação é o processo de decomposição do material pela ação da luz. Muitos dos polímeros sintéticos são suscetíveis à degradação iniciada pela luz ultravioleta (UV) e visível, com comprimentos de onda de 100 a 400 nm e 400 a 700 nm, respectivamente. A radiação UV possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas na cadeia principal do polímero, levando a mecanismos de iniciação responsáveis pela degradação [32].

Os mecanismos das reações de degradação e oxidação são determinados por impurezas presentes no polímero, as quais absorvem quanta de luz e formam estados excitados [43]. Os elétrons excitados que desencadeiam as reações são gerados pela absorção de luz, nas faixas de comprimento de onda classificadas em: UVA, de 315 a 400 nm, UVB, de 280 a 315 nm e UVC, de 200 a 280 nm (Figura 2), sendo a faixa UVB a mais agressiva para polímeros [6,45].

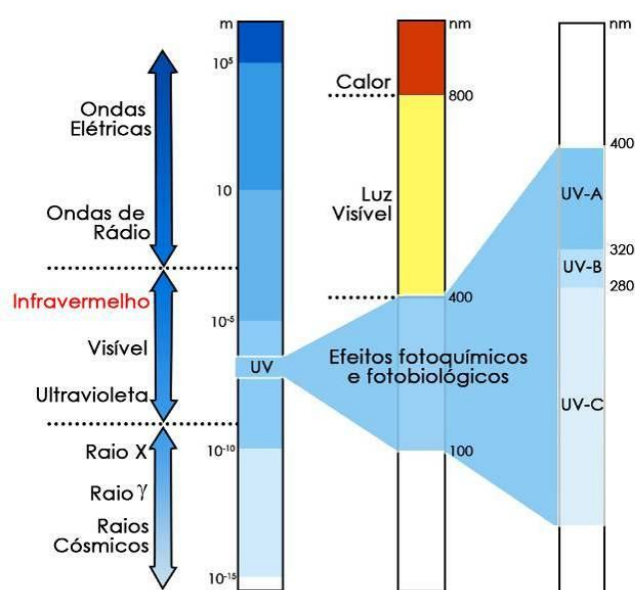


Figura 2: Regiões do espectro eletromagnético [46].

Na degradação fotoquímica, a luz que é absorvida pelo sistema e pode resultar em um efeito fotoquímico [47]. O grupo químico responsável pela absorção de luz é denominado cromóforo, que é dividido em dois tipos: intrínseco e extrínseco. Segundo De Paoli (2008) [32], os cromóforos intrínsecos estão presentes na cadeia da macromolécula, são intrínsecos ao polímero, ou seja, o polímero possui em sua estrutura agrupamentos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. O segundo tipo de cromóforos que absorvem luz são os extrínsecos. Esses são causadores dos processos de iniciação fotoquímica que ocorrem em polímeros, são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar. Por exemplo, o polietileno sofre fotodegradação, mas só tem ligações C-C e C-H que não produzem nenhuma transição eletrônica na região do espectro solar. A degradação fotoquímica neste caso é causada por cromóforos extrínsecos.

Cetonas e lactonas são os primeiros produtos da oxidação de grupos carbonílicos formados durante a foto-oxidação de poliolefinas. Éster, ácidos carboxílicos e insaturações vinil são os segundos produtos, derivados principalmente de reações fotoquímicas de cetonas [48].

Fotodegradação natural é o processo pelo qual a luz solar, através de foto-oxidação e quebra direta de ligações, reduz o peso molecular dos polímeros, de modo que os artigos poliméricos tornam-se frágeis e fragmentados. Os fatores ambientais responsáveis pelas reações de degradação de polímeros expostos ao ambiente natural são: radiação solar, oxigênio atmosférico, temperatura ambiente, umidade, vento, poluentes do ar e contaminantes. Esses fatores atuam sinergicamente. Portanto, os efeitos combinados são diferentes daqueles obtidos pela exposição individual dos componentes [49].

Os tratamentos abióticos realizados sobre as poliolefinas são essenciais para modificar a estrutura química. São destinados a oxidar (introduzir oxigênio na forma de hidroxilas,

carbonilas, peróxidos), degradar (reduzir o peso molecular) e desestruturar (modificar a estrutura cristalina) [50], tornando a matriz polimérica suscetível à biodegradação [10].

2.2.2 Degradação biótica de polímeros – conceitos

O processo de degradação biótica de um polímero é resultante da ação de enzimas produzidas por microrganismos, como bactérias, fungos e algas, ocorrendo no meio ambiente. A biodegradação é um processo natural no qual produtos orgânicos presentes no ambiente são convertidos a compostos simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como: carbono, nitrogênio e enxofre [7, 33,43, 51,52].

A biodegradação é frequentemente confundida com deteriorização ou perda da integridade física de um material. Primeiramente, a biodegradação é uma transformação bioquímica de compostos por microrganismos, e resulta na mineralização ou incorporação em biomassa microbial. A mineralização de compostos orgânicos gera dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e biomassa microbial sob condições aeróbicas (com O_2), e metano (CH_4), CO_2 , H_2O e biomassa microbial sob condições anaeróbicas (sem O_2) [43,53].

Fatores abióticos como hidrólise química, foto-oxidação, termo-oxidação, desintegração física, entre outros, podem facilitar os processos de biodegradação dos polímeros, através do aumento da área superficial, facilitando a colonização microbial, ou através da redução da massa molecular [53].

A biodegradação de materiais poliméricos inclui diversas etapas e processos, tais como [33]:

- biodeteriorização: a ação combinada de microrganismos, fatores abióticos e/ou outros organismos decompositores, os quais fragmentam os materiais biodegradáveis em frações minúsculas;

- despolimerização: os microrganismos secretam agentes catalíticos (enzimas e compostos contendo radicais livres) capazes de quebrar as moléculas poliméricas, reduzindo progressivamente seu peso molecular. Este processo gera oligômeros, dímeros e monômeros.
- assimilação: no citoplasma, moléculas transportadas completam o metabolismo microbial para produzir energia, biomassa e numerosos metabolitos primários e secundários;
- mineralização: alguns metabolitos simples e complexos podem ser excretados e alcançar o meio extracelular (ácidos orgânicos, aldeídos, terpenos, antibióticos, etc). Moléculas simples como CO₂, N₂, CH₄, H₂O e diferentes sais dos metabolitos intracelulares que são completamente oxidados são liberados no ambiente.

Segundo Shah et al. (2008) [31], durante a degradação o polímero é primeiramente convertido a monômeros, os quais são mineralizados. Diversos polímeros apresentam dimensões volumosas para atravessar as membranas celulares. Deste modo, eles devem primeiramente ser despolimerizados para monômeros menores antes que possam ser absorvidos e biodegradados no interior das células microbiais. A quebra inicial do polímero pode ser resultado de uma variedade de forças físicas e biológicas que podem causar danos mecânicos, como fratura dos materiais poliméricos. Outro fator importante é o crescimento de fungos, que pode causar dilatação em pequena escala e ruptura, com a penetração do fungo no polímero sólido.

Na última década, um grande número de procedimentos de testes padrões relativos aos plásticos biodegradáveis tem sido desenvolvido e estabelecido por várias organizações nacionais e internacionais. A *American Society for Testing Materials* (ASTM) [55] reuniu na terminologia D883-99 definições pertinentes ao assunto biodegradação. Segundo a norma citada, plásticos biodegradáveis (*biodegradable plastics*) reportam-se a duas designações: plásticos degradáveis (*degradable plastics*), que tem como definição “plásticos capazes de sofrer mudanças significativas na estrutura química em condições específicas de ambiente, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos

apropriados para plásticos, e em um período de tempo especificado no método” e a outra designação descreve *biodegradable plastics* como “plásticos cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas”. Outras definições a partir de normas autorizadas são apresentadas na Tabela 2.

Segundo Shah et al. (2008) [31], a biodegradação é gerenciada por diferentes fatores, que estão relacionados com as características do polímero, a natureza do pré-tratamento e o tipo de microrganismos. Agentes biológicos tais como bactérias, fungos e suas enzimas consomem uma substância como fonte de alimento de modo que sua forma original desaparece. Mas para isso, certas condições ambientais como umidade, temperatura e disponibilidade de O₂ são essenciais para o crescimento ótimo e atividade degradativa dos microrganismos, tornando a biodegradação um processo relativamente rápido [51].

As características poliméricas tais como: mobilidade, tacticidade, cristalinidade, peso molecular, grupos funcionais e substituintes, plastificantes e aditivos desempenham um papel importante na taxa de degradação dos materiais poliméricos [31].

O grau de cristalinidade afeta a difusão de água pelas camadas superficiais do polímero. Desta forma, o ataque enzimático é dificultado nas regiões de segmentos rígidos. A hidrólise enzimática de um polímero depende da hidrofilicidade da cadeia polimérica. Como o ataque por microrganismos deve ocorrer sempre na superfície do polímero, o início da degradação por hidrólise pode ser facilitado pelo aumento da hidrofilicidade superficial [32].

Tabela 2 - Definições de degradação e biodegradação para polímeros de acordo com várias normatizações [6]

NORMAS	Definição de degradação / biodegradação
ISO 472-88	Plásticos biodegradáveis são os que sofrem uma mudança significativa nas suas estruturas químicas, sob condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades a serem medidas por normas apropriadas para plásticos, e aplicadas em um período de tempo determinado para sua classificação. As mudanças nas estruturas químicas resultam da ação natural de microrganismos.
DIN 103.2-93	Biodegradação é um processo que resulta em metabólitos naturais e produtos. Processo em que bactérias, fungos, leveduras e suas enzimas consomem as substâncias como fonte de alimento, de modo que a sua forma original desapareça. É um processo relativamente rápido, dependendo das condições de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio.
ASTM D20-96	Plásticos degradáveis são materiais plásticos que sofrem cisão das ligações na cadeia principal de um polímero através de forças químicas, biológicas e/ou físicas no meio ambiente a uma taxa que leva a fragmentação ou desintegração. Os materiais são transformados em compostos de baixo peso molecular, na presença de organismos de ocorrência natural.
ASTM D5488-94d	Biodegradação é definida como “processo capaz de decompor os materiais em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos, ou biomassa, na qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por testes <i>standard</i> , em um período específico de tempo, refletindo condições disponíveis de eliminação”. Biodegradabilidade é também definida como a tendência de um material em obter a separação interna de suas moléculas constituintes por processos naturais (após digestão microbial).
ASTM D6400-99	Em plásticos biodegradáveis, a degradação é resultante da ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas.
ABNT NBR 15448-2	Requisitos e métodos de ensaio para determinar a compostabilidade de embalagens plásticas, visando a revalorização de resíduos pós-consumo, por meio de apontamento das características de biodegradação aeróbia seguida da desintegração e impacto no processo de compostagem.

Para tornar o PE biodegradável é necessário modificar seus níveis de cristalinidade, massa molar e propriedades mecânicas, que são responsáveis pela sua resistência à

degradação [56]. A degradação do PE pode ser alcançada melhorando os níveis de hidrofiliabilidade e/ou reduzindo o comprimento de suas cadeias poliméricas por meio da oxidação, tornando-as acessíveis à degradação microbiana [57]. Para que as poliolefinas possam sofrer algum processo de biodegradação, é necessário que o peso molecular seja reduzido para valores inferiores a 500 g/mol [58]. Segundo Singh & Sharma (2008) [43], polímeros hidrofóbicos sem ligações hidrolisáveis tais como PE, polipropileno (PP), poli(metilmacrilato) (PMMA) e poliestireno (PS) são mais estáveis à biodegradação.

Os plásticos oxibiodegradáveis são baseados nas poliolefinas usuais como PE, PP, PS contendo aditivos à base de metais de transição (catalisadores) que aceleram a degradação em determinadas condições específicas de temperatura, umidade e/ou presença de luz. Os fragmentos menores poderão ser biodegradados se atingirem a faixa de massas moleculares adequada para serem usados como nutrientes pelos microrganismos [2,32].

Os processos de hidrobiodegradação e oxibiodegradação diferem-se devido à presença de dois aditivos, amido e pró-oxidantes, usados nos processamentos juntamente com PE. A blenda de PE e amido tem uma fase contínua de amido que torna o material hidrofílico e, portanto, pode ser catalisado por enzimas amilase. Deste modo, a matriz hidrofílica com PE continua a ser hidro-biodegradável. Nesse caso a macromolécula reage com a água e se hidrolisa em fragmentos menores que podem ser usados como nutrientes pelos microrganismos. No caso dos aditivos pró-oxidantes, a biodegradação ocorre seguindo processos de fotodegradação e degradação química (oxidação). Como os pró-degradantes apresentam uma combinação metálica, os metais catalisam a peroxidação térmica, conduzindo à posterior biodegradação dos produtos oxidados de baixa massa molecular [58-60].

2.3 Degradação do Polietileno

Polietileno é um termoplástico formado de longas cadeias do monômero etileno [61]. A molécula eteno (C_2H_4) possui dois grupos CH_2 conectados por ligações duplas, como mostrado na Figura 3.

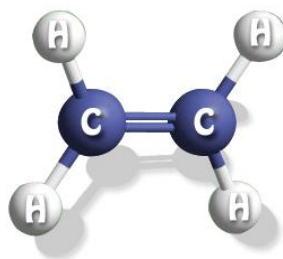


Figura 3: Molécula de eteno, com dois grupos CH_2 conectados por ligações duplas (o autor).

O PE é um polímero semicristalino cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, diferentes tipos de polietilenos podem ser produzidos:

- a) O polietileno de alta densidade (HDPE) é polimerizado via mecanismos de reações iônicas com catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou catalisadores ácidos. O HDPE possui um grau muito reduzido de ramificações, e como resultado é um polímero altamente cristalino. Consequentemente, o HDPE possui alta densidade. É utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção [62].
- b) O polietileno de baixa densidade (LDPE) é polimerizado em reações radiculares a elevadas temperaturas e pressões. Devido à natureza das reações radiculares, possui uma quantidade significativa de ramificações curtas e longas na cadeia. O LDPE pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. É aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, para embalagens de alimentos

líquidos e sólidos, como laminados e plastificados para alimentos, além de possuir uma ampla aplicação nas embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras [62].

- c) O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é polimerizado por meio de reação iônica, similar ao HDPE, e envolve pequenas quantidades de uma α – olefina tais como: 1-buteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno ou 1-octeno. Quando uma α – olefina como 1-buteno é inserida dentro da cadeia do polímero, o grupo etila torna-se uma cadeia lateral curta da molécula de LLDPE. Como a cadeia lateral reduz a cristalinidade do polietileno, o conteúdo de α – olefina é controlado para corresponder à cristalinidade pretendida [63]. O LLDPE é um termoplástico muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o LDPE em várias aplicações. Na Tabela 3 são apresentadas algumas das propriedades do HDPE, do LDPE e do LLDPE.

Tabela 3 - Propriedades do HDPE, do LDPE e do LLDPE [61]

Propriedades	HDPE	LDPE	LLDPE
Temperatura de fusão (°C)	125 - 132	98 - 115	100 - 125
Densidade (g/cm ³)	0,94 - 0,97	0,91 - 0,94	0,90 - 0,94
Cristalinidade (% a partir densidade)	62 - 82	42 - 62	34 - 62
Cristalinidade (% a partir calorimetria)	55 - 77	30 - 54	22 - 55

Por ser mais ordenada que a fase amorfa, a fase cristalina do PE torna-se impermeável ao O₂ [64]. Seus domínios cristalinos impedem a difusão de O₂ e H₂O, limitando a degradação química [33]. Portanto, as reações de degradação ocorrem predominantemente em regiões amorfas e são controladas pela difusão de O₂ nesta região. Enquanto cisão de cadeia ocorre na fase amorfa do polímero, a reticulação induzida pela radiação UV ocorre em regiões cristalinas imperfeitas [49].

O LDPE e o LLDPE apresentam grande quantidade de ramificações ou substituintes, que implicam na existência de átomos de carbono terciário na cadeia principal, favorecendo a cisão da ligação C-H e a formação de radicais livres. Deste modo, dependendo do PE, dois processos de propagação tornam-se evidentes: reticulação e a cisão- β [32]. Na Figura 4 são apresentados os mecanismos de reticulação e cisão- β em cadeias poliméricas de PE.

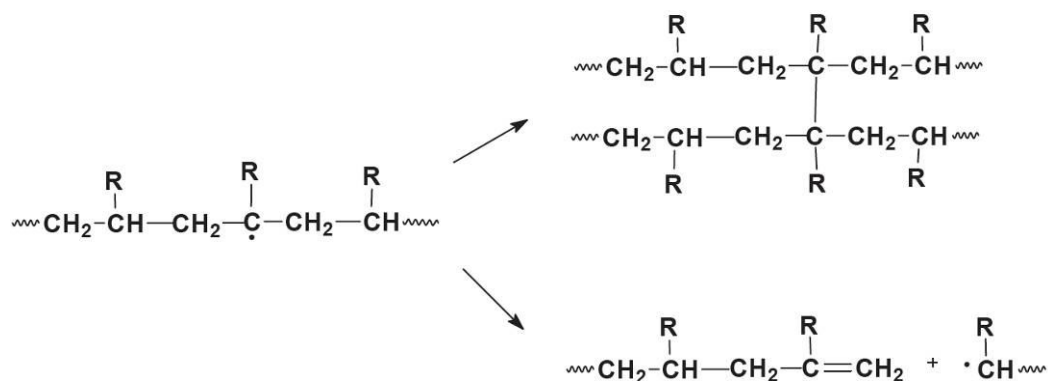


Figura 4: Mecanismo de reticulação e de cisão- β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R=CH₃, C₆H₅ ou cadeia alquílica) [32].

Durante a oxidação térmica as poliolefinas geralmente induzem a cisão da cadeia principal. Na presença de O₂, cisão de cadeia é a reação predominante [41] e na ausência de O₂, predomina a reticulação com um aumento da massa molar em função da degradação.

Segundo Stark & Matuana (2004) [64], durante o processo de fotodegradação do PE, os mecanismos de cisão de cadeia e reticulação competem entre si, ocorrendo simultaneamente. A cisão de cadeia diminui a massa molar, enquanto a reticulação aumenta a massa molar pelo aumento de ligações entre as cadeias do polímero.

A degradação por cisão de cadeia do PE pode ser sensível à temperatura, pressão, radiação UV e solventes. Existem três processos principais: despolimerização nos finais da cadeia para monômeros; transferência intramolecular no final da cadeia para produzir frações menores, e transferência intermolecular resultando na cisão das cadeias para produzir curtos segmentos de cadeias. As ramificações dissociam-se para formar fragmentos, por serem mais

instáveis que as cadeias lineares [50]. O mecanismo de degradação térmica para o PE é apresentado na Figura 5.

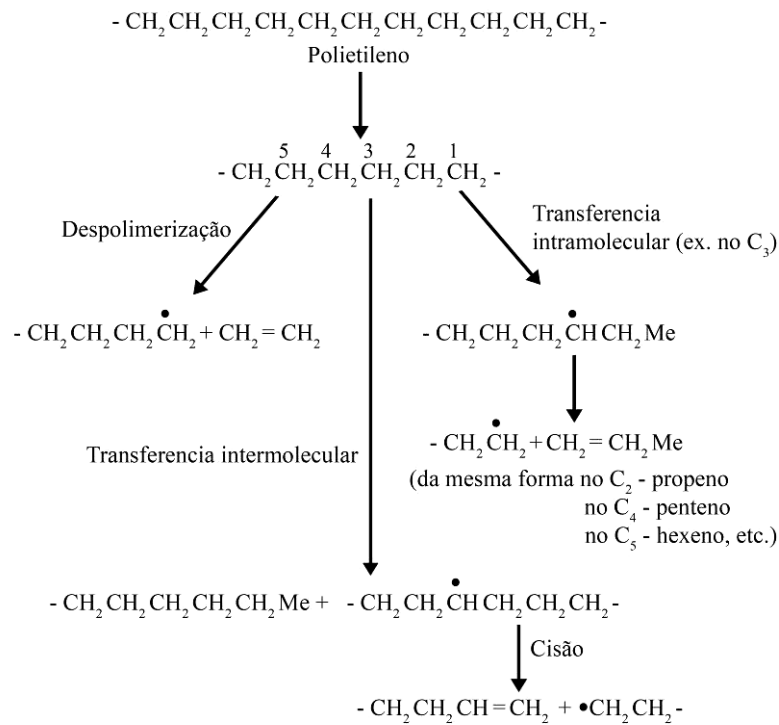


Figura 5: Mecanismos das diferentes vias de degradação do polietileno (adaptado) [50].

Os radicais livres são gerados nas poliolefinas por meio de processos oxidativos, e são afetados por parâmetros estruturais tais como: defeitos em cadeia, insaturações e ramificações. As ramificações representam as ligações relativamente fracas, suscetíveis à absorção de O₂ para originar hidroperóxidos e quebrar as ligações. Segundo Chiellini et al. (2006) [17], a hierarquia suscetível à oxidação das poliolefinas é a seguinte: iPP > LDPE > LLDPE > HDPE.

Quando formados, os radicais livres atuam como iniciadores da auto-oxidação do PE e participam dos mecanismos clássicos de oxidação, levando a reações em cadeia via radical livre e finalmente à oxidação do polietileno. A consequência é a formação de produtos de degradação tais como ácidos carboxílicos, cetonas, lactonas, etc. [41].

A Figura 6 apresenta defeitos na cadeia para o polietileno, que provocam o aparecimento das ligações fracas. Esses defeitos são produzidos em maior ou menor escala pelos diferentes métodos industriais de obtenção de PE.

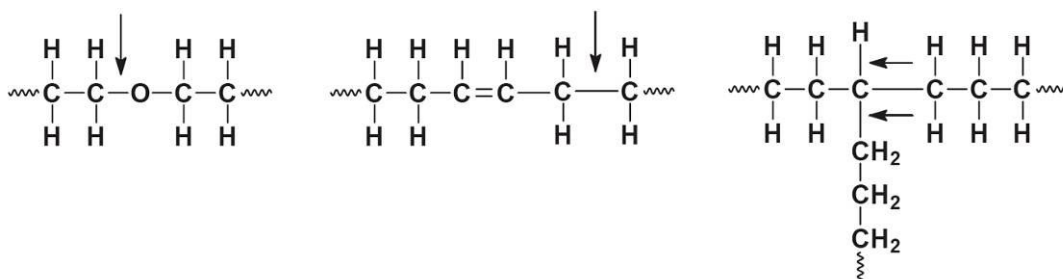


Figura 6: Ilustração dos tipos de defeitos que podem ocorrer no PE, originando ligações fracas (indicados pelas setas) [32].

Polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como as poliolefinas, não deveriam absorver radiação UV presente na luz solar; porém, a presença de agrupamentos cromóforos originados em processos de pré-degradação, resíduos de iniciador e impurezas (mesmo em pequenas quantidades), iniciam a fotólise da cadeia polimérica [32].

Os agrupamentos cromóforos alteram a estrutura química principalmente pela introdução de grupos: vinil ($>C=CH_2$), carbonilas ($>C=O$) e hidroperóxidos ($-OOH$), os quais absorvem luz e formam estados excitados, como resultado da foto iniciação ou restos de catálise (Figura 7) [65-67].

Estes agrupamentos funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvedores de radiação UV. Os cromóforos causam a fotodegradação, ou seja, mudam as propriedades físicas e ópticas dos polímeros, por meio de danos visuais (amarelecimento), perda de propriedades mecânicas, mudanças na cristalinidade, no peso e na distribuição do peso molecular [43]. Esses grupos excitados se decompõem via reações fotoquímicas com mecanismos do tipo *Norrish* I, II e III [4,6,51,68].

Outra forma de decomposição fotoquímica é a ocorrência de reação com mecanismo do tipo *Norrish* II (Figura 9), com cisão intramolecular, não radicalar, que ocorre pela formação de um estado de transição de seis membros; a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono γ resulta em decomposição por cisão α , formando uma olefina e um álcool ou cetona; para polietilenos grupos carbonílicos (1715 cm^{-1}) e vinil terminal ($905 - 915\text{ cm}^{-1}$) são formados [64,66,69].

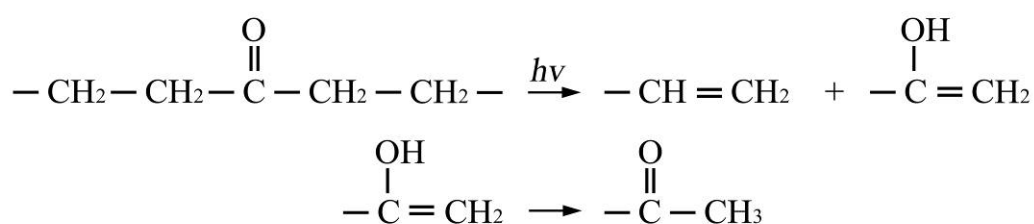


Figura 9: Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo *Norrish* II.

Nas reações de fotodegradação tipo *Norrish* III ocorre a cisão intramolecular não radicalar da ligação C–C adjacente à carbonila, envolvendo a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β , e conduzindo à formação de uma olefina e de um grupo aldeídico. Na Figura 10, tem-se o mecanismo de reação tipo *Norrish* III.

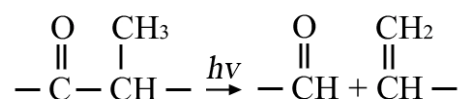


Figura 10: Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo *Norrish* III [6].

Cetonas, ácidos carboxílicos e grupos vinil terminais são os três maiores grupos funcionais que se desenvolvem com a fotodegradação do PE. Grupos carbonílicos e grupos vinil terminais podem ser uma indicação direta de mecanismos de cisão de cadeia e de reação de degradação do tipo *Norrish* II. O envelhecimento do PE à radiação UVB resulta no aumento da cristalinidade, que também indica a ocorrência de mecanismos de cisão de cadeia [64].

Weon (2010) [42] submeteu amostras LLDPE que continham antioxidantes a processos de degradação termo-oxidativos em um forno a 100 °C por períodos de 720, 2400, 6000 e 7200 h. As amostras de LLDPE envelhecidas apresentaram diversas bandas características, a partir de 720 h, que evidencia a degradação do material. A presença de grupos funcionais originados a partir de estiramentos $>C=O$ ($1680 - 1780 \text{ cm}^{-1}$), atribuídos a cetonas, aldeídos, éster, lactonas, insaturações α e β de cetonas. O aumento do tempo de exposição influenciou fortemente na temperatura de fusão (T_m), na temperatura de cristalização (T_c) e no grau de cristalinidade (X_c). Para a amostra envelhecida por 7200 h, houve um aumento de $\sim 5 \text{ °C}$ na T_m e T_c , e um significativo aumento ($\sim 21 \%$) no X_c .

Estudos realizados por Gulmine et al. (2003) [70] sobre o envelhecimento acelerado do PE, simulando diferentes condições de intemperismo, revelaram mudanças nas fusões endotérmicas, medidas por DSC. Essas mudanças são atribuídas aos tamanhos dos cristalitos e as diferenças nos pesos moleculares, que foram originados pela quebra da cadeia e recristalização secundária. Segundo o autor, as amostras sofreram efeitos do envelhecimento, como cisão de cadeia e reticulação. Com o aumento do tempo de envelhecimento, novas bandas começaram aparecer no espectro de infravermelho em torno de 1714 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramento $>C=O$ de um grupo cetona. As sobreposições da banda de carbonila foram atribuídas a vibrações de estiramento $>C=O$ em aldeídos e/ou éster (1733 cm^{-1}), grupos de ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}) e γ -lactonas (1780 cm^{-1}). No índice de carbonila (IC) também foi observado um aumento após o processo de envelhecimento.

2.3.1 Degradação abiótica de polietilenos aditivados com pró-degradantes

Os aditivos pró-degradantes apresentam em sua composição íons metálicos de transição adicionados na forma de estearatos e outros ligantes orgânicos. Na maioria das vezes são estearatos de Fe^{3+} , Mn^{2+} [16] ou Co^{2+} [71], que têm por função acelerar a degradação da poliolefina no final de sua vida útil.

Enquanto os complexos de Fe^{3+} executam o papel nos processos de foto-oxidação como uma fonte de radicais para as reações de iniciação de degradação, os complexos de Mn^{2+} e Co^{2+} são necessários para oxidação sem a influência de luz, embora eles possuam a função de catalisar a decomposição de peróxidos associados com a quebra da cadeia. Sob a influência de luz, os peróxidos podem ser decompostos e a quebra da cadeia ocorre após a absorção de um fóton, sem a necessidade de catalisar um íon metálico [10] (Figura 11).

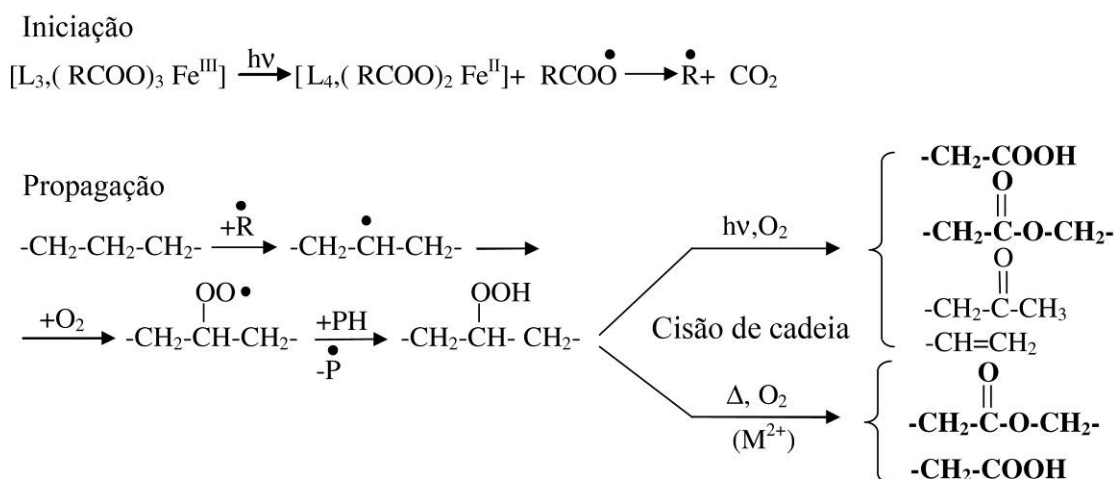


Figura 11: Modelo simplificado de degradação abiótica de PE contendo pró-degradante pela ação do oxigênio do ar, luz e/ou calor. PH: cadeia polimérica; L: ligante apropriado [10].

A incorporação de aditivos pró-degradantes na cadeia do PE inicia a degradação do polímero pela formação de radicais livres, os quais reagem com o O_2 molecular para criar peróxidos e hidroperóxidos. Os peróxidos e hidroperóxidos formados atuam como iniciadores da auto-oxidação do PE e participam dos mecanismos de oxidação, levando a reações em cadeia via radical livre e finalmente à oxidação do polímero [41].

Pelo fato de os pró-degradantes e o O_2 molecular estarem presentes exclusivamente na região amorfa do polímero, a oxidação ocorre nesta região, enquanto a zona cristalina permanece intacta [10].

Em 1999, Khabbaz e colaboradores [41] monitoraram as mudanças químicas e morfológicas de filmes de LDPE contendo aditivo pró-degradante e amido de milho, expostos a processos termo-oxidativos a temperaturas de 60 e 100 °C por um período de 14 dias. As

amostras contendo aditivo pró-oxidante foram mais suscetíveis a termodegradação durante o período testado. Com o aumento da temperatura de exposição, observaram redução drástica no peso molecular numérico médio (M_n) e peso molecular ponderal médio (M_w) e aumento na polidispersão, indicando que a cisão de cadeia foi a reação predominante. O aumento no grau de cristalinidade (X_c) para as amostras com pró-degradante após o envelhecimento (60 °C), foi atribuído à cisão das ligações moleculares cruzando a região amorfa, ou seja, a cisão de cadeia resultou em segmentos livres para cristalizar. Segundo os autores, o aumento do X_c também pode ser evidenciado através da criação de novas ligações polares intermoleculares, devidas aos grupos carbonílicos. Para as amostras envelhecidas a 100 °C houve redução no X_c , devido ao rompimento da ordem cristalina.

Roy et al. (2008) [72] estudaram os processos de foto-oxidação e termo-oxidação do LLDPE na presença do aditivo estearato de cobalto. O estearato de cobalto foi altamente efetivo na aceleração da fotodegradação dos filmes de LLDPE a concentrações maiores do que 0,2% (m/m). De acordo com os autores, o LLDPE é um polímero semicristalino no qual as cadeias poliméricas passam através da região cristalina e amorfa. Devido à gradual diminuição da fase amorfa, a cristalinidade das amostras aumenta. Este aumento poderia ser parcialmente atribuído a mudanças nos tamanhos dos cristais e diferenças nos pesos moleculares que foram acarretadas pela quebra de cadeias e recristalização secundária. A incorporação de estearato de cobalto levou a um aumento significativo no índice de carbonila (IC) em um período de tempo relativamente curto.

Efeitos sinérgicos da exposição à luz solar, envelhecimento térmico e biodegradação em meio de cultura, sobre de filmes LLDPE contendo pró-degradantes foram examinados por Corti et al. (2010) [15]. Os filmes com pró-degradantes exibiram um elevado nível de oxidação revelado pelo aumento do IC, T_m e leve aumento no X_c . Os filmes expostos à luz solar seguido de envelhecimento térmico apresentaram elevada taxa de oxidação quando submetidos à biodegradação. Além disso, nas análises morfológicas, os filmes mostraram um

abundante crescimento e colonização de micélios de colônia de fungos sobre a superfície oxidada, enquanto outras colônias produziram esporos que cresceram em torno (nas bordas) dos filmes. Corti et al. sugerem que a oxidação abiótica da cadeia principal do polímero produz metabolitos, que suportam atividades metabólicas em células de fungos, levando à degradação biótica.

Chiellini et al. (2006) [17] avaliaram a degradação oxidativa de filmes de PE contendo aditivos pró-degradantes em um forno com temperaturas de 55 e 70 °C, por um período de 42 dias, em condições de ar seco e com umidade relativa de 75%. A presença dos produtos da oxidação após o tratamento a 70 °C foi evidenciada através da sobreposição de bandas na região da carbonila (1680 – 1850 cm^{-1}), correspondente a ácidos (1712 cm^{-1}), cetonas (1723 cm^{-1}), aldeídos (1730 cm^{-1}) e lactonas (1780 cm^{-1}). O IC apresentou um acentuado aumento com o tempo de exposição em todas as amostras envelhecidas a 70 °C. Segundo o autor, o elevado nível de umidade, que é comparável com o que ocorre em condições reais no meio ambiente (ex.: compostagem aeróbia), não influenciou a quantidade total de oxidação, alcançada por todas as amostras. Os pró-degradantes usados na formulação com LDPE foram eficientes na indução da degradação oxidativa da cadeia principal do polímero.

Investigações realizadas por Zhao et al. (2007) [73] trataram da degradação fotocatalítica de PE com TiO_2 no ambiente sob a influência da luz solar ($\lambda=387$ nm) e sob radiação UV ($\lambda=254$ nm). Através de análises de FTIR observaram que a degradação das amostras de PE- TiO_2 foi muita mais completa e rápida do que das amostras de PE puro. Após 100 h de radiação UV as amostras PE- TiO_2 apresentaram novos picos em 1713, 1631 e 1177 cm^{-1} , atribuídos a $>\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$, respectivamente.

Os processos de degradação abióticos envolvem efeitos sinérgicos, provocando o início das reações químicas de degradação. Muitas vezes os efeitos não ocorrem exatamente ao mesmo tempo, mas o início do processo de degradação leva à formação de radicais livres

[32], e a subsequente auto-oxidação, desconectando as contínuas ligações C—C das poliolefinas [43].

2.3.2 Degradação biótica de polietilenos aditivados com pró-degradantes

As embalagens plásticas são consideradas um problema no final da sua vida útil. A sua inércia inerente permite que persistam no ambiente por muito tempo e o seu baixo custo faz com que sejam altamente descartáveis [74].

Polímeros ambientalmente degradáveis (biodegradáveis) constituem uma nova espécie de materiais plásticos, os quais são projetados para exibir uma degradação significativa que resulte em produtos finais ambientalmente compatíveis, como CO₂, H₂O, e outras substâncias (biomassa) dentro de um período de tempo aceitável [75].

Jakubowicz et al. (2006) [76] avaliaram a degradação biótica e abiótica de filmes de PE contendo diferentes concentrações de manganês (Mn) como aditivo pró-degradante. A termo-oxidação foi realizada a 60 e 70 °C, em um forno (ar seco) ou em uma câmara climatizada, variando a umidade do ar. Os testes simulando vários ambientes foram realizados em compostagem e em meio aquoso, ambos a 58 ± 2 °C. Segundo Jakubowicz, a atividade catalítica do metal permite a fácil decomposição dos peróxidos, a qual leva à oxidação do PE e ao acúmulo de grupos carbonílicos. O aumento no IC como uma função do tempo no ar seco foi significativamente lento, e praticamente linear. Contudo, o aumento no IC no ar úmido foi rápido e apresentou uma significativa aceleração após poucos dias de exposição. O processo de degradação no composto foi lento, demonstrando que alguns componentes líquidos, tais como amônia e peróxido de hidrogênio, os quais podem ser gerados pelos microrganismos, possuem um efeito desativador sobre o processo.

Estudos realizados por Bonhomme et al. (2003) [58] sobre a biodegradação do PE formulado com aditivo pró-degradante evidenciaram que os processos de envelhecimento acelerado ou de intemperismo por exposição em luz UV favoreceram o crescimento dos

microrganismos. Pré-envelhecimentos por luz ou calor mostraram-se como precursores abióticos essenciais para a biodegradação e produção de produtos oxidados de baixo peso molecular, os quais foram rapidamente bioassimilados por microrganismos termófilos.

Koutny et al. (2006) [77] estudaram a biodegradabilidade de filmes de HDPE e LDPE, ambos contendo aditivos pró-degradantes e antioxidantes, em colônias selecionadas de microrganismos em meio mineral. Após um pré-tratamento abiótico de foto-oxidação por 120 h, seguida de termo-oxidação por mais 300 h, as amostras foram inoculadas durante 200 dias em meio mineral. Simultaneamente, as amostras foram monitoradas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Segundo o autor, após o período de tratamento abiótico pela ação de luz e calor, o material apresentou-se quimicamente transformado, com perda das propriedades mecânicas e desintegração em pequenos fragmentos. Em nível molecular a oxidação abiótica resultou numa dramática redução do peso molecular, introdução de grupos polares e aumento da hidrofília, tornando-se mais vulnerável ao ataque microbial.

Os polímeros são excelentes substratos para microrganismos heterotróficos, que utilizam luz como fonte de energia e compostos orgânicos (álcool, carboidratos, ácidos orgânicos, etc.) como fonte de carbono [78].

Existem dois tipos de microrganismos que são importantes na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos: bactérias e fungos. As bactérias são organismos unicelulares, relativamente simples e muito pequenos, cujo material genético não está envolto por uma membrana nuclear especial; por essa razão são denominados procariotos. Sua ação degradativa é também devida à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias, para que as bactérias obtenham materiais nutrientes. Diferentemente dos fungos, no caso das bactérias os processos degradativos podem ser tanto aeróbios quanto anaeróbios [51].

Os fungos são microrganismos de particular importância na degradação dos materiais poliméricos. São nucleados, formam esporos, não sintetizam clorofila, reproduzindo-se

sexuadamente e assexuadamente. Os fungos são eucariotos, organismos cujas células possuem um núcleo definido, circundado por um envelope especial chamado membrana nuclear [51].

As necessidades nutricionais dos fungos exigem a presença de alguns metais como: C, O, H, N, P, K, Mg, S, B, Mn, Cu, Mo, Fe e Zn. Outros elementos também são requeridos, dependendo das espécies envolvidas. Algumas espécies, do gênero *Penicillium* e *Aspergillus*, são onívoras, podendo sobreviver em qualquer substrato que contenha matéria orgânica e umidade [79].

O pH mais favorável para desenvolvimento é aproximadamente 6 para a maioria das espécies, mas algumas dos gêneros *Plasmodiophora* e *Fusarium*, por exemplo, preferem a faixa entre 4,5 e 5, enquanto outras, como *Verticillium*, preferem a faixa entre 7 e 8 [79]. O crescimento dos fungos é mais lento que o das bactérias, e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação [1]. A temperatura ideal para o crescimento é entre 0 e 35 °C, mas a temperatura ótima para a maioria é entre 20 e 30 °C. A umidade ideal para a maioria das espécies é em torno da saturação [79].

Os fungos produzem enzimas como lípases, invertases, lactases, proteinases, amilases, etc., que hidrolisam substratos para suprimirem-se de materiais nutrientes. Suas ações resultam de processos aeróbios [1].

As bactérias e os fungos possuem uma grande importância na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos. Como os microrganismos têm dimensões reduzidas, são estudados como população, e não individualmente. O crescimento celular gera um aumento de massa e de tamanho da população, seguido de divisão celular. O crescimento e a reprodução de microrganismos, à medida que utilizam alimento (substrato) disponível, podem ser representados graficamente por meio da curva do crescimento, conforme apresentado na Figura 12, na qual a concentração do substrato (s) e o logaritmo de número de células (x) encontram-se no eixo das ordenadas, e o tempo no eixo das abscissas.

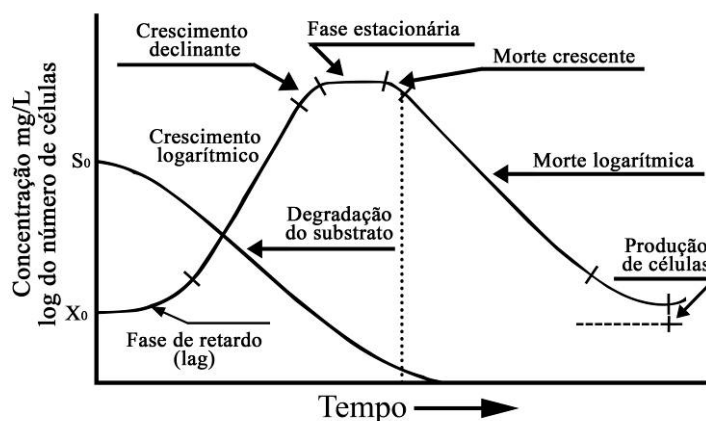


Figura 12: Curva do crescimento contínuo de microrganismos [80].

No grupo dos fungos também estão incluídos organismos de dimensões consideráveis, como os cogumelos, e outros fungos com formas microscópicas, como bolores e leveduras [81].

O gênero *Pleurotus* spp., comumente conhecido como ‘cogumelo ostra’, é um dos decompositores primários da madeira e resíduos vegetais [82], sendo classificado na classe dos basidiomicetes, ordem Agaricales e família Polyporaceae [79]. Entre os basidiomicetes, *Pleurotus sajor-caju* e *Phanerochaete chrysosporium* têm sido propostos como microrganismos com potencial para serem utilizados em bioprocessos como a remoção de cor de efluentes industriais [83]. Devido à ação das suas enzimas lignolíticas eles também apresentam a habilidade de metabolizar e degradar fenóis clorados, dioxinas, pesticidas, dicloroanilinas e corantes [84].

Os fungos do gênero *Pleurotus* sp. secretam as enzimas fenol-oxidases, que catalisam as reações que envolvem a remoção tanto de fenóis potencialmente tóxicos liberados durante a degradação da lignina, como toxinas produzidas por outros organismos. Como consequência, as enzimas por eles secretadas têm aplicação potencial em corantes, indústria têxtil ou de papel, bem como na degradação de fungicidas, inseticidas, hidrocarbonetos aromáticos, resíduos fenólicos e vários xenobióticos, que são reconhecidos como poluentes ambientais [85].

2.3.2.1 Processo de Compostagem

Compostagem é um processo controlado de decomposição microbiana, de oxidação e oxigenação de massa heterogênea no estado sólido e úmido, passando pelas seguintes fases: uma fase inicial rápida, de fitotoxicidade, ou composto imaturo; seguida da semicura ou bioestabilização; e finalmente, a cura, maturação ou a humificação, acompanhada da mineralização de determinados componentes da matéria orgânica, encerrando desta forma o processo [86].

A compostagem pode ser definida como uma biooxidação aeróbica exotérmica de um substrato orgânico heterogêneo, nos estado sólido, caracterizado pela produção de CO₂, H₂O, liberação de substâncias minerais e formação de matéria orgânica estável [87]. A figura 13 apresenta uma sequência simplificada do processo de compostagem.

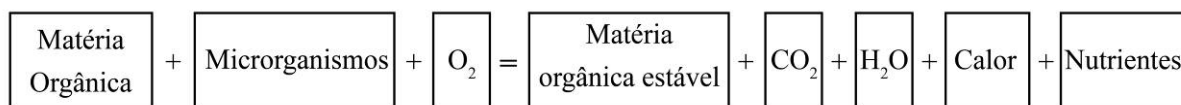


Figura 13: Esquema simplificado do processo de compostagem [87].

Chiellini et al. (2003) [13] avaliaram a biodegradação de amostras de LDPE termicamente degradadas, contendo aditivo pró-degradante, em solo simulado contendo terra florestal e composto maturo. As análises de MEV mostraram claramente a colonização na superfície dos filmes por microrganismos filamentosos, como fungos e actinomicetes, após 42 dias de incubação em solo. Após o tratamento térmico, típicas bandas de absorção de carbonila puderam ser observadas, indicando a funcionalização oxidativa do polímero com o aditivo pró-degradante. Contudo, uma significativa redução na absorção dos picos carbonílicos (C=O) e um aumento no índice de insaturações (C=C) foram observados após a incubação no solo, devido à assimilação de cadeias poliméricas oxidadas pelos microrganismos. O aumento das absorbâncias em 1300 e 950 cm⁻¹ observadas com o aumento

do tempo de incubação foi atribuído a fragmentos de baixo peso molecular. Após 70 semanas as amostras desapareceram completamente, sem deixar fragmentos significativos no meio.

A técnica de compostagem foi desenvolvida com a finalidade de obter rapidamente e em melhores condições a estabilização da matéria orgânica. Na natureza essa estabilização ou humificação dos restos orgânicos se dá em prazo indeterminado, ocorrendo de acordo com as condições em que ela se encontra [86].

No Brasil cerca de 65% do resíduo orgânico é composto de matéria orgânica, a qual é responsável pela produção de chorume e gases que poluem o meio ambiente, quando o lixo é disposto de maneira inadequada. A compostagem, no entanto, é uma solução eficiente e de baixo custo para o tratamento da fração orgânica. De acordo com Mota (2002) [88], compostagem é “um processo aeróbio controlado, desenvolvido por uma população diversificada de microrganismos, de tratamento e estabilização de resíduos orgânicos para a produção de húmus”.

O processo de compostagem compreende diversas etapas, desde a fabricação da leira ou pilha até a preparação do composto orgânico. A montagem da pilha pode ser feita com o uso de um engradado de madeira, como mostrado na Figura 14. As quatro faces do engradado podem ser presas com arame ou por encaixe.

A compostagem é um processo biológico que pode ser afetado por diversos fatores, os quais influenciam na atividade microbológica, como: teor de umidade, temperatura, aeração, concentração de nutrientes, tamanho de partículas e pH [88].

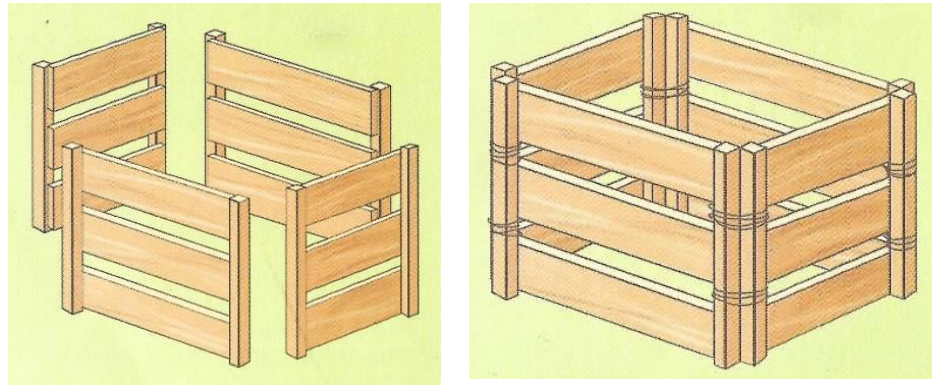


Figura 14: Montagem da pilha para disposição do composto orgânico.

A temperatura é importante no que diz respeito à velocidade do processo de biodegradação, sendo resultado da atividade biológica. À medida que o processo de compostagem se inicia, há proliferação de populações complexas de diversos microrganismos (bactérias, fungos, actinomicetos), que vão se sucedendo de acordo com as características do meio. De acordo com as temperaturas ótimas de crescimento, os microrganismos são classificados como: psicrófilos (0 – 20 °C), mesófilos (15 – 43 °C) e termófilos (40 – 85 °C) [87].

No início do processo há um forte crescimento dos microrganismos e a massa em decomposição se aquece, entrando na fase mesófila. Com a elevação gradativa da temperatura, resultante do processo de biodegradação, a população de mesófilos diminui e os microrganismos termófilos proliferam-se com mais intensidade [87]. Prosseguindo com a decomposição, a atividade biológica global se reduz de maneira significativa e a fase mesófila se instala novamente. Nessa fase, a maioria das moléculas facilmente biodegradáveis foi transformada, o composto apresenta odor agradável, a temperatura encontra-se igual a do ambiente e o composto já está completamente curado ou humificado [86].

A Figura 15 representa a evolução genérica da temperatura em função do tempo de uma leira em compostagem.

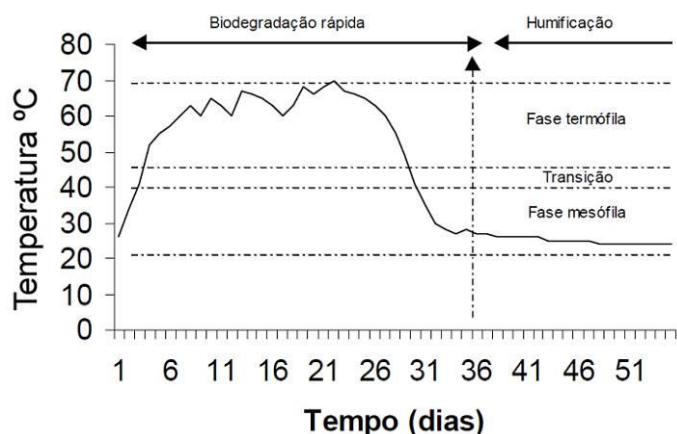


Figura 15: Evolução genérica da temperatura *versus* tempo na compostagem [87].

A produção de calor e o desprendimento de dióxido de carbono e vapor d'água são características relacionadas ao metabolismo exotérmico dos microrganismos, à respiração dos mesmos e à evaporação da água favorecida pela elevada temperatura gerada no interior da massa em compostagem [89].

Na compostagem, por ser um processo aeróbio, o fornecimento de ar é vital à atividade microbiana, pois os microrganismos aeróbios têm necessidade de O₂ para oxidar a matéria orgânica que lhes serve de alimento. Assim como a aeração, a temperatura é um fator indicativo do equilíbrio biológico, de fácil monitoramento e que reflete a eficiência do processo. Em compostagem, o registro de temperatura da ordem de 40 a 60 °C no segundo ou terceiro dia indica que o ecossistema está bem equilibrado e que o processo muito provavelmente ocorrerá de forma bem sucedida. Caso contrário, é sinal de um ou mais parâmetros físico-químicos (pH, relação C/N, umidade) não estão sendo respeitados, limitando assim a atividade microbiana [87].

A umidade é fundamental para a vida microbiana. Durante o processo de compostagem, o teor ótimo de umidade do composto situa-se entre 50 e 60%. O elevado teor de umidade (>65%) faz com que a água ocupe os espaços vazios do meio, impedindo a livre passagem do oxigênio, o que poderá provocar aparecimento de zonas de anaerobiose. Se o teor de umidade

de uma mistura é inferior a 40% a atividade biológica é inibida, bem como a velocidade de biodegradação [87].

O carbono (C) e o nitrogênio (N) são considerados os nutrientes principais, pois são necessários ao crescimento dos microrganismos [88]. O carbono é usado como fonte de energia e o nitrogênio é usado para síntese de proteínas.

De acordo com Kiehl (1985) [86], os microrganismos absorvem os elementos C e N em uma proporção de 30 partes de carbono para cada parte de nitrogênio, sendo as relações 26/1 e 35/1 mais recomendadas para uma rápida e eficiente compostagem. Segundo Bertoldi et al. (1983) [90], a relação C/N ótima no início do processo é de 25/1. Entretanto, Mota (2002) [88] cita que a relação C/N inicial mais favorável ao processo está entre 30 a 40/1.

Tanto a falta de nitrogênio quanto a falta de carbono limitam a atividade microbiológica. Se a relação C/N for muito baixa pode ocorrer grande perda de nitrogênio pela volatilização da amônia. Se a relação C/N for muito elevada os microrganismos não encontrarão N suficiente para a síntese de proteínas e terão seu desenvolvimento limitado. Como resultado, o processo de compostagem será mais lento. Independentemente da relação C/N inicial, no final da compostagem a relação C/N converge para um mesmo valor, entre 10 e 20, devido a perdas maiores de carbono que de nitrogênio no desenvolvimento do processo [87].

O pH também influencia a atividade microbiana. Quando são utilizadas misturas com pH próximo da neutralidade, o início da compostagem (fase mesófila) é marcado por uma queda sensível de pH, variando de 5,5 a 6,0, devido à produção de ácidos orgânicos. A passagem à fase termófila é acompanhada de rápida elevação do pH, que se explica pela hidrólise das proteínas e liberação de amônia. Assim, normalmente o pH se mantém alcalino, entre 7,5 e 9 [87].

2.3.2.2 Solo simulado

De acordo com a designação da norma ASTM G160-03 (Re-aprovada 2009) [91], a prática limita-se à avaliação da suscetibilidade microbiológica de materiais não metálicos quando em contato com o ambiente natural do solo. Essa prática é destinada para testar materiais sólidos com menos de 2 cm de espessura e 100 cm² ou sobre materiais de revestimentos, os quais podem ser testados na forma de filmes com tamanho mínimo de 50 x 50 mm. Essa prática pode ser aplicada a artigos que não passam a maior parte do seu tempo de serviço no solo.

Segundo a norma, é recomendado que essa prática seja combinada com exposições ambientais apropriadas, como por exemplo: luz solar simulando os efeitos do intemperismo e efeitos hidrolíticos do contato prolongado com meio aquoso.

Os resultados obtidos podem ser usados para comparar a suscetibilidade de materiais quando expostos a este procedimento. Essa prática pode ser considerada uma inoculação com culturas mistas de fungos e bactérias.

El-Rehim et al. (2004) [92] avaliaram os efeitos sinérgicos, combinando radiação UV presente na luz solar com tratamento em solo simulado, sobre a taxa de biodegradação de misturas de LDPE/amido. O IC das misturas expostas à radiação UV aumentou para 0,3, enquanto para as misturas expostas à radiação UV com posterior tratamento em solo simulado o aumento foi de 0,4. De acordo com as análises de difração de raios X (DRX), o tamanho médio dos cristais durante o processo de biodegradação diminuiu, evidenciado pela menor intensidade nos picos de difração. A combinação de efeitos sinérgicos acelera a taxa de biodegradabilidade, tornando o material mais suscetível a reações bióticas.

2.4 Avaliação da fitotoxicidade

Este teste se destina a avaliar os efeitos de substâncias sobre a germinação e o crescimento das sementes, não abrangendo efeitos crônicos ou efeitos sobre a reprodução. São aplicados para testar produtos químicos em geral e pesticidas. O teste avalia efeitos sobre a germinação de sementes e o crescimento inicial das plantas, prosseguindo com a exposição da substância testada no solo, de acordo com a norma francesa OECD-208, (1984) [93].

A germinação é uma sequência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação) às sementes; cada fator pode atuar por si ou em interação com os demais. A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado como a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento (revestimento externo das sementes) e formação da radícula (parte da plântula que dará a raiz principal do vegetal) [94].

Dentre os principais fatores que afetam a germinação pode-se citar: a luz, a temperatura, a disponibilidade de água e o oxigênio.

Segundo Souza (2005) [95], entre os fatores do ambiente, a água é que mais influencia o processo de germinação. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam no fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do eixo embrionário.

2.5 Estudo da biosorção de metais por *Pleurotus sajor-caju*

O desenvolvimento de estudos envolvendo o crescimento do fungo filamentosso *P. sajor-caju* e sua capacidade de biosorção de metais pode ser de grande relevância na medida em que esses metais estão presentes em distintos resíduos industriais, em efluentes líquidos e sólidos e têm efeitos inibitórios no crescimento de muitos organismos utilizados em tratamentos de descontaminação [85].

Os estudos realizados por Silva (2007) [85] avaliaram o crescimento e a capacidade de biosorção de metais por *Pleurotus sajor-caju*, em meios de cultivo líquido e sólido, contendo os metais Cu, Fe, Al, Zn, Cr e Ni. Como parâmetros foram avaliados a massa fúngica e os conteúdos de metais presentes nessas massas fúngicas. Segundo a autora, a adição de soluções dos sais sulfato de cobre II, sulfato de alumínio, sulfato de ferro II, sulfato de zinco, sulfato de cromo III e sulfato de níquel ao meio de cultivo sólido de *P. sajor-caju*, na concentração final de 30 mg.100g⁻¹, não foram letais ao fungo, na medida em que se obtiveram os corpos de frutificação nos quais foram realizados os testes de biosorção destes metais; os corpos de frutificação, obtidos do cultivo sólido de *P. sajor-caju*, apresentaram biosorção de Cu, Zn, Cr e Ni, superior ao controle. No entanto, não apresentaram biosorção superior ao controle para os meios nos quais foram adicionados sulfato de alumínio e sulfato de ferro II.

Em relação à absorção de metais pesados, outras observações feitas por Bano & Rajarathnam (1988) [96] indicam que *P. sajor-caju*, juntamente com *P. flabellatus*, quando comparados a outros basidiomicetes do gênero *Pleurotus* sp., são os melhores coletores de metais pesados e também apresentam altas taxas de degradação do meio. Isso leva à conclusão de que a mobilização de metais pesados do meio e a subsequente transferência para corpos de frutificação estão relacionadas ao grau de degradação do meio.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação de filmes de polietileno com e sem a incorporação de aditivos pró-degradantes, em diferentes meios de exposição.

3.2 Objetivos específicos

Objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar a eficiência do emprego de diferentes iniciadores abióticos (envelhecimento acelerado; natural e calor) no processo de oxidação de filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes;
- identificar as variáveis no processo da degradação de filmes de polietileno com e sem aditivo pró-degradante em processo de compostagem;
- identificar as variáveis no processo da degradação de filmes de polietileno com e sem aditivo pró-degradante em solo simulado;
- avaliar e caracterizar a micro e macromorfologia dos microrganismos dos diferentes meios de exposição;
- determinar a biosorção de alguns íons metálicos presentes no aditivo pró-degradante por meio do fungo *Pleurotus sajor-caju*;
- avaliar os efeitos fitotóxicos do aditivo pró-degradante sobre a germinação e crescimento de plântulas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- HDPE com índice de fluidez de $0,35 \text{ g} \cdot 10\text{min}^{-1}$, segundo norma ASTM 1238-046.
- LLDPE com índice de fluidez de $0,71 \text{ g} \cdot 10\text{min}^{-1}$, segundo norma ASTM D-1505.
- *Masterbatch* (pigmento de cor azul), desenvolvido pela Multicolor Ltda., com índice de fluidez $25 \pm 3 \text{ g} \cdot 10\text{min}^{-1}$, concentração de 18,6% e resistência térmica $260 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Aditivo pró-degradante, da marca d2w[®], certificado pela empresa RES Brasil.
- Etanol, da marca Merck, com grau de pureza de 99,9%.
- Tecido 100% algodão, 400 a $475 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, fornecido pela Cooperativa Têxtil de Galópolis, situada no Distrito de Galópolis, em Caxias do Sul / RS.
- Resíduo orgânico composto por restos de frutas, verduras e vegetais, fornecidos pelos restaurantes Universitário (RU) e Rossini e pela feira de produtos coloniais, localizados em Caxias do Sul/RS.
- Podas de árvores, fornecidas pela Companhia de Desenvolvimento de Caxias do Sul (Codeca).
- Composteira na forma de pilha, fabricada pela serralheria da Universidade de Caxias do Sul.
- Terra e a areia grossa coletadas no dia 05 de dezembro de 2009, no interior de Caxias do Sul / RS, RST – 453 (Rota do Sol), km 149, próximo ao Distrito de Fazenda Souza.
- Esterco de cavalo, coletado no dia 11 de dezembro de 2009, junto ao Posto Policial de Cavalaria Montada, dentro da Cidade Universitária, em Caxias do Sul/RS.
- Serragem de *Pinus* spp, farelo de trigo, carbonato de cálcio.

4.2 Métodos de preparação do estudo

Neste estudo filmes de polietileno formulados a partir da mistura de polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade na proporção 60/40, respectivamente, com e sem aditivos pró-degradantes, foram caracterizados inicialmente por meio das propriedades técnicas, químicas e morfológicas sendo posteriormente expostos em processo de compostagem e em solo simulado, sendo este último de acordo com a norma ASTM G 160-03. Ambos os testes simularam ambientes para avaliação da degradação biológica. Foram avaliados também formas de iniciação da degradação dos filmes de polietileno, com e sem aditivos pró-degradantes, por diferentes métodos de exposição: envelhecimento acelerado, envelhecimento natural e calor. Por fim, foram realizados testes de fitotoxicidade sobre a germinação e o crescimento de plântulas (OECD 208), com a finalidade de testar a toxicidade do aditivo pró-degradante, e análises da biosorção de metais dos filmes através de fungos do gênero *Pleorotus sajor-caju*.

4.2.1 Preparação dos filmes poliméricos

A mistura de HDPE/LLDPE foi preparada em uma extrusora mono-rosca industrial, duplo filete, com a relação L/D de 30/1, diâmetro da rosca de 45 mm, com perfil de temperatura de 142, 195, 195, 183 e 160 °C. Os dados das composições das amostras estão apresentados na Tabela 4. A amostra PE não apresenta aditivo pró-degradante em sua formulação, enquanto as amostras PEOX₁ e PEOX₂ contêm aditivo pró-degradante, sendo que a amostra PEOX₂ apresenta uma concentração maior de aditivo pró-degradante do que a amostras PEOX₁.

Tabela 4 - Composições e código de identificação dos filmes de PE

Código	HDPE (% em massa)	LLDPE (% em massa)	Masterbatch (% em massa)
PE	59,70	39,80	0,50
PEOX ₁	59,11	39,41	0,49
PEOX ₂	58,80	39,22	0,49

A utilização em maior proporção de HDPE na mistura (60%), ocorre devido o fato deste polímero, apresentar um nível extremamente baixo de defeitos, os quais facilitam a organização, resultando em um polímero com alto grau de cristalinidade e conseqüentemente melhores propriedades mecânica, como modulo de elasticidade, resistência ao impacto, dureza e deformação.

Na figura 16 pode ser observado o processamento dos filmes de polietileno na Indústria METALLYNE Metalúrgica Ltda., em Farroupilha/RS. Os filmes foram doados pela indústria para a realização deste trabalho.



Figura 16: Processamento de extrusão por sopro dos filmes.

4.2.2 Processos de iniciação de degradação dos filmes

A iniciação (processos de oxidação da cadeia polimérica) fotoquímica dos filmes poliméricos (PE, PEOX₁, PEOX₂) foi realizada por meio de dois processos: envelhecimento acelerado em câmara UVB e exposição dos filmes ao envelhecimento natural. O processo de iniciação térmica, proposto neste estudo foi realizado em estufa com circulação de ar.

4.2.2.1 Iniciação da degradação dos filmes por envelhecimento acelerado

A iniciação das reações de degradação foto-oxidativa dos filmes de polietileno, foi realizada em uma câmara de envelhecimento acelerado com comprimento de onda de 313 nm, da marca Comexim Matérias Primas Ind. Com. Ltda., segundo norma ASTM G 154-00 adaptada [97], intercalando a exposição à atmosfera de condensação a 40 °C e radiação UVB

a 60 °C, a cada 4 horas, finalizando o ciclo a cada 8 horas. Na câmara foram utilizadas lâmpadas fluorescentes com vapor de mercúrio, modelo TL 40W/12, da marca Philips. As amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ foram cortadas no tamanho de 6x6 cm, sendo retiradas da câmara após 72, 144, 340 e 480 horas de exposição ao envelhecimento acelerado.

O suporte utilizado para fixar as amostras no centro da câmara pode ser visualizado na Figura 17 (a) e a disposição das amostras dentro da câmara pode ser visualizada na Figura 17 (b).

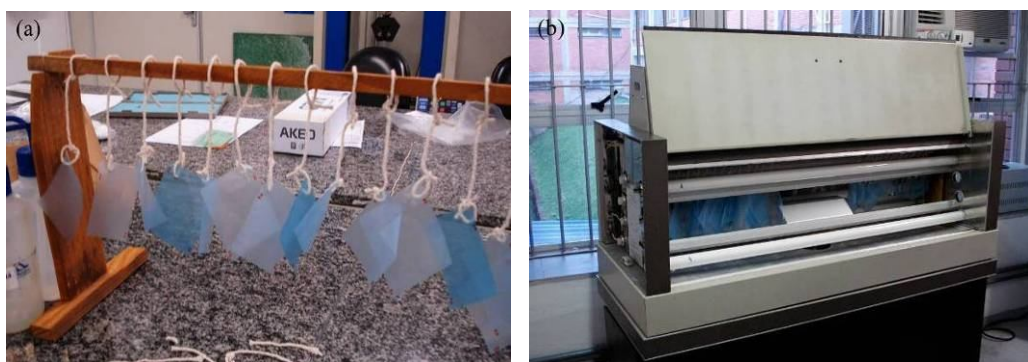


Figura 17: Etapas do processo de exposição das amostras à câmara de envelhecimento acelerado: (a) suporte usado para fixar as amostras; (b) disposição das amostras dentro da câmara de envelhecimento.

4.2.2.2 Iniciação da degradação dos filmes por envelhecimento natural

As amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ foram expostas ao envelhecimento natural (intemperismo) por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias. Os filmes de 6x6 cm, foram expostos sobre uma plataforma de madeira inclinada na direção sul na Universidade de Caxias do Sul (Figura 18), com um ângulo de 30° em relação ao solo. A plataforma apresentava as seguintes características físicas: longitude de -51,179° Oeste; latitude de -29,168° Sul; e altitude de 760 a 800 m acima do nível do mar [98]. Os filmes foram fixados sobre o vidro com fita isolante, o qual foi colado sobre a plataforma. As amostras foram expostas ao envelhecimento natural a partir do dia 10/03/2010 até o dia 10/09/2010, totalizando 180 dias de exposição, durante o outono e o inverno.



Figura 18: Filmes PE, PEOX₁ e PEOX₂ expostos ao envelhecimento natural.

4.2.2.3 Iniciação da degradação dos filmes por ação do calor em estufa

A iniciação da degradação dos filmes PE, PEOX₁ e PEOX₂ por ação do calor foi realizada em uma estufa elétrica, com circulação forçada de ar, da marca Erzinger Ind. Mec. LTDA, modelo 90/65/70. (Figura 19 (a)), na temperatura de 55 ± 5 °C [13]. As amostras foram expostas por um período 120, 240, 480, 960 e 2712 horas (Figura 19 (b)).



Figura 19: Exposição dos filmes PE, PEOX₁ e PEOX₂ ao calor por um período de 2712 horas:

(a) estufa com circulação de ar forçada; (b) disposição das amostras dentro da estufa.

4.2.3 Preparação e caracterização do composto orgânico da composteira

O composto orgânico utilizado na confecção da composteira foi preparado a partir de restos de vegetais e frutas e podas de árvores, misturados na proporção 75/25, com 150 kg de resíduos vegetais e frutas e 50 kg de podas de árvores. O sistema de compostagem utilizado foi na forma de pilhas e as dimensões da composteira utilizada foram: 120 cm de comprimento, 100 cm de largura e 70 cm de altura. O processo de compostagem ocorreu do

dia 22/05/2009 à 14/10/2010, totalizando 17 meses (Figura 20). A composteira foi montada na Universidade de Caxias do Sul, com as seguintes características físicas: longitude de $-51,179^\circ$ Oeste; latitude de $-29,168^\circ$ Sul; e altitude de 760 a 800 m acima do nível do mar [98].



Figura 20: Composteira (120 x 100 x 70 cm), na forma de pilha.

Amostras do composto orgânico (~1 kg) foram monitoradas durante o período do experimento, através dos seguintes parâmetros: umidade (%); pH; sólidos voláteis (%); nitrogênio total (g/kg); fósforo total (g/kg) e carbono orgânico total (%). Os metais Mg, Mn, Cr, K, Na, Zn, Co, Al, Ba, Ca, Cu, Fe e Pb foram monitorados de acordo com o Método 3050B, em um espectrômetro de absorção atômica (AAS), da marca Varian e modelo SpectrAA 250 Plus.

4.2.3.1 Avaliação da degradação biótica dos filmes em processo de compostagem

Filmes foram cortados no tamanho 5 x 5 cm e enterrados a uma altura de aproximadamente 20 cm da superfície do composto orgânico (Figura 21 (a)), iniciando a proliferação de diversas populações de microrganismos (Figura 21 (b)). Foram utilizadas neste estudo 7 amostras em triplicata, totalizando 63 amostras.



Figura 21: (a) Disposição dos filmes na composteira; (b) distribuição das amostras.

Os filmes foram retirados para análise da biodegradação após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de exposição. A cada retirada, as amostras foram lavadas com água destilada e solução de etanol (70%) e dispostas durante 24 h em um dessecador [6].

4.2.3.2 Avaliação biológica dos microrganismos presentes no composto orgânico

A avaliação biológica foi desenvolvida e executada no Laboratório de Micologia Médica do Centro de Ciências da Saúde da Universidade de Caxias do Sul, com a seguinte metodologia: os filmes coletados da composteira foram lavados com água destilada; a água contendo resíduos do composto orgânico foi homogeneizada e centrifugada por 10 min a 1500 rpm em uma centrífuga da marca Fanem Baby I, modelo 206 BL; o líquido sobrenadante foi desprezado e cerca de 0,1 mL do sedimento foi inoculado em placa de Agar-Sabouraud-dextrose e incubado a 25 °C por 7 dias em uma estufa bacteriológica de cultura modelo 502, da FANEM ORION.

Durante o período de incubação foi acompanhado o crescimento e avaliado a macro e a micromorfologia dos microrganismos presentes no composto orgânico.

4.2.4 Preparação e caracterização do solo simulado – ASTM G 160-03

A avaliação da suscetibilidade microbial das amostras foi realizada de acordo com a norma ASTM G 160-03 adaptada [91]. O solo simulado utilizado para a avaliação da

degradação dos filmes de polietileno com e sem aditivo pró-degradante foi preparado a partir da mistura de 5 kg de solo fértil, 5 kg de areia grossa e 5 kg de esterco de cavalo, totalizando 15 kg de substrato.

A terra e a areia grossa foram peneiradas (Figura 22 (a), (b)) utilizando uma peneira de 3,5 *mesh* e novamente pesadas para que o peso final ficasse em 5 kg.



Figura 22: Aspecto do solo (a) antes do peneiramento e (b) após o peneiramento.

O esterco de cavalo coletado junto ao Posto Policial de Cavalaria Montada, na Universidade de Caxias do Sul, apresentava o aspecto úmido e aglomerado como mostrado na Figura 23.



Figura 23: Aparência do esterco de cavalo.

A mistura dos três substratos, areia grossa, solo fértil e esterco de cavalo, foi realizada com o auxílio de uma betoneira da marca HORBACH, durante 20 minutos. A Figura 24 ilustra o processo de mistura dos substratos na betoneira.

Após o processo de mistura e homogeneização, o solo simulado foi armazenado por um período de 5 meses, em condições de umidade e temperatura ambiente. Este processo de preparação é essencial para que ocorra a maturação do composto (solo simulado) [91].



Figura 24: Etapas de preparação do solo simulado na betoneira:
(a) areia grossa, (b) terra e (c) esterco de cavalo.

De acordo com a norma ASTM G 160-03, o solo simulado encontra-se em condições ideais para avaliar a suscetibilidade microbial quando um tecido 100% algodão com gramatura entre 400 e 475 g.m⁻² enterrado no solo perder ao menos 50% da resistência à tração na ruptura, após o enterramento por 5 dias no solo simulado.

A eficácia do solo simulado após o armazenamento foi testada com amostras padrões de tecido 100% algodão. As amostras (corpos-de-prova) de tecido utilizadas nesse ensaio foram cortadas nas dimensões de 100 x 100 x 0,1 cm e gramatura de 414 g.m⁻² (Figura 25).



Figura 25: Corpos-de-prova do algodão para testar a eficácia do solo simulado.

Os ensaios de resistência à tração dos tecidos 100% algodão, antes e após exposição ao solo simulado, foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 3000,

conforme norma ASTM D882, com célula de carga de 200 kgf, com extensômetro interno e velocidade de 50 mm.min⁻¹. Nesse experimento foram utilizados 5 corpos-de-prova para cada ensaio, antes e após exposição.

O solo simulado foi monitorado antes e após o experimento pelos parâmetros: pH, umidade, sólidos voláteis, carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total. Para esses parâmetros, foram separados aproximadamente 500 g de solo simulado, retirados de diferentes pontos da amostra e encaminhados para o Laboratório de Saneamento Ambiental (LASAM) da Universidade de Caxias do Sul.

O controle de umidade foi avaliado periodicamente, durante todo o experimento. Segundo a norma ASTM G 160-03 a umidade deve ser mantida entre 20 e 30 %.

Semanalmente, amostras de solo (aproximadamente 40 g) armazenadas em copos de poliestireno foram analisadas. As amostras de solo foram transferidas para placas de Petry e a massa fresca foi medida em uma balança da marca OHAUS, modelo AS200. Logo após esse processo as amostras de solo foram encaminhadas para uma estufa elétrica com controlador de temperatura modelo N480D, marca Tecnolab, na temperatura de 103 ± 5 °C, por 48 horas e a massa seca foi avaliada.

O valor da umidade semanal foi obtido através da Equação 1:

$$u = \left[(m_i - m_f) / m_i \right] \times 100 \quad (1)$$

onde u é a umidade do solo (%), m_i é a massa inicial do solo (g) e m_f é a massa final do solo (g).

Os ajustes de umidade foram realizados semanalmente, conforme a necessidade, com o auxílio de um borrifador plástico e de uma seringa descartável.

A temperatura e a umidade relativa do ar foram avaliadas diariamente, cerca de três vezes ao dia, com o auxílio de um termômetro de mercúrio e um medidor de umidade relativa do ar, respectivamente.

4.2.4.1 Avaliação da degradação biótica dos filmes em solo simulado

A suscetibilidade microbiana dos filmes PE e PEOX₁ após 72 e 144 h de exposição em câmara de envelhecimento acelerado e sem exposição a nenhum processo de iniciação foi avaliada através do aterramento em solo simulado, de acordo com a norma ASTM G 160-03 [91]. As amostras submetidas à avaliação foram cortadas nas dimensões de 2 x 2 cm, em triplicata.

O solo utilizado nesse experimento foi dividido em 54 partes iguais e distribuído em 54 copos transparentes de polipropileno (PP) de 200 mL cada, onde as amostras foram incubadas por um período de até 90 dias (Figura 26), dentro de uma estufa construída na parte externa do Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais (LPQM), na Universidade de Caxias do Sul (Figura 27 (a), (b)).



Figura 26: Disposição dos filmes poliméricos nos copos de PP com solo simulado.

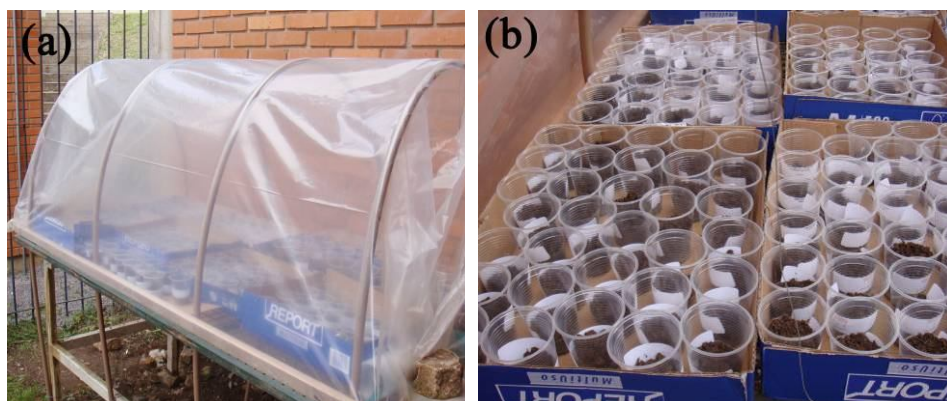


Figura 27: Amostras poliméricas (a) dispostas na estufa e (b) dispostas dentro dos copos.

As amostras foram retiradas com o auxílio de espátulas e pinças. Cada amostra foi lavada, primeiramente com água destilada e em seguida em uma solução de etanol 70% [6].

A água destilada, contendo os resíduos do solo, foi reservada em recipientes de polipropileno esterilizados e encaminhada para o Laboratório de Micologia Médica do Centro de Ciências da Saúde da Universidade de Caxias do Sul, para análise dos microrganismos presentes, conforme metodologia descrita no item 4.2.3.2. Amostras PE e PEOX₁ foram retiradas após 30, 60 e 90 dias de exposição.

4.3 Avaliação da fitotoxicidade dos aditivos pró-degradantes sobre crescimento e germinação de plântulas

Os testes de fitotoxicidade foram realizados de acordo com a Norma OECD 208, adaptada [93]. A escolha das plantas utilizadas no procedimento foi de acordo com a norma, que sugere a escolha de espécies pertencentes a 3 categorias diferentes. A Tabela 5 apresenta as diferentes categorias, com suas espécies e seus respectivos nomes científicos. Nesse trabalho foram escolhidas as plantas: aveia, rabanete e alface.

Tabela 5 - Diferentes categorias de plantas para testes de fitotoxicidade (OECD 208)

Categoria	Espécies para testar	Nome científico
1	Azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Arroz	<i>Oryza sativa</i>
	Sorgun	<i>Sorghum bicolor</i>
	Aveia	<i>Avena sativa</i>
	Trigo	<i>Triticum aestivum</i>
2	Mostarda	<i>Brassica alba</i>
	Rabanete	<i>Raphanus sativus</i>
	Nabo	<i>Brassica rapa</i>
	Repolho chinês	<i>Brassica campestris var. chinensis</i>
3	Alface	<i>Lactuca sativa</i>
	Agrião	<i>Lepidium sativum</i>
	Ervilha	<i>Vicia sativa</i>
	Feijão	<i>Phaseolus aureus</i>
	Trevo vermelho	<i>Trifolium pratense</i>

O aditivo pró-degradante, material testado, foi triturado no moinho criogênico para obter uma menor granulometria e assim ser mais facilmente misturado ao solo (Figura 28).



Figura 28: Aditivo pró-degradante após a trituração no moinho criogênico.

O solo utilizado nesse experimento foi cedido pela floricultura da Universidade de Caxias do Sul, localizada no Instituto de Biotecnologia. O solo foi peneirado para remoção de pedras e fragmentos grosseiros em uma peneira de 9 *mesh*.

Foram utilizados 6 vasos e em cada um deles foi adicionado 1 kg de terra. Em três vasos foram acrescentados 10 g do agente pró-degradante triturado (vasos tratamento), e os outros três foram usados como controle contendo somente solo (vasos controle). Os vasos foram colocados na estufa (Figura 29), onde o solo ficou em contato com o aditivo durante 5 dias, antes do plantio das sementes.



Figura 29: Vasos controle somente com solo (esquerda) e vasos tratamento contendo o aditivo pró-degradante triturado e o solo (direita).

Em cada vaso foram plantadas 5 sementes. As sementes foram semeadas após o quinto dia, da preparação dos vasos. A Figura 30 mostra o esquema de semeadura das sementes.

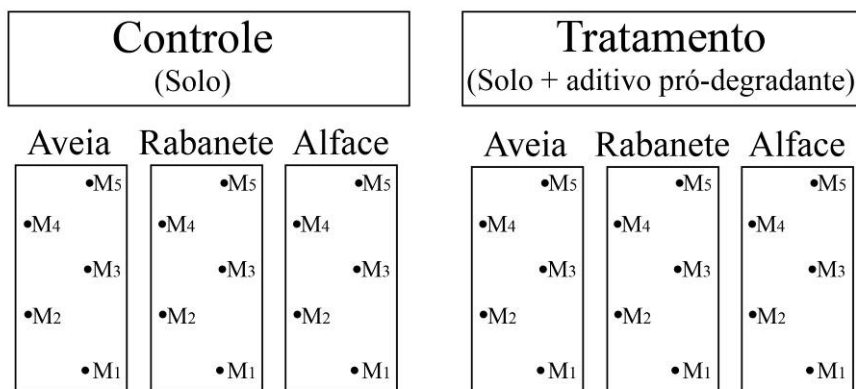


Figura 30: Esquema de semeadura das sementes (M = muda).

Após a germinação das sementes, o desenvolvimento das plantas foi acompanhado diariamente, por um período de 48 dias. Como parte do procedimento, as culturas foram regadas a cada 2 dias. Também foram medidas as temperaturas interna e externa da estufa e o crescimento vegetativo (altura) de cada planta. As plantas (Figura 31) mantiveram-se saudáveis durante todo o processo experimental.



Figura 31: Plantas durante o processo experimental.

Com o término do cultivo (48 dias), as plantas foram colhidas para a determinação da massa fresca e seca. Para a determinação da massa seca as plantas foram secas em estufa a 60 ± 5 °C, por um período de 48 horas.

Antes do plantio das sementes foi realizado no solo análises de metais. Com o término do experimento novas amostras de solo e os tecidos vegetais (secos) também foram

encaminhados para análise de metais no laboratório da Central Analítica (CEAN) da Universidade de Caxias do Sul.

Os parâmetros analisados para os testes de fitotoxicidade foram, em porcentagem, a germinação relativa das sementes (GRS) e o crescimento relativo das raízes (CRR), apresentados nas equações 2 e 3, respectivamente [99]:

$$\text{GRS}(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes germinadas}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes germinadas no controle}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{CRR}(\%) = \frac{\text{comp. médio da raiz controle} - \text{comp. médio da raiz tratamento}}{\text{comp. médio da raiz controle}} \times 100 \quad (3)$$

4.4 Avaliação da capacidade de biosorção de metais pelos fungos *Pleurotus sajor-caju* sobre filmes de polietileno contendo aditivos pró-degradantes

Neste estudo foi avaliado o crescimento e a biosorção de metais pelo fungo filamento *Pleurotus sajor-caju* sobre as amostras PE (sem aditivo pró-degradante) e PEOX₂ (com aditivo pró-degradante). Esse trabalho foi desenvolvido no laboratório de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul.

Para essa avaliação foram preparados diferentes meios de cultivo para a incubação dos fungos:

1. meio de produção de cogumelos (MPC), composto por 94% serragem de *Pinus* spp, 5% (m/m) de farelo de trigo e 1% (m/m) de carbonato de cálcio;
2. terra (*t*);
3. terra e MPC (*t*-MPC), composto por 50% (m/m) de terra e 50% (m/m) de MPC.

Para manter o teor de umidade em valores próximos a 66%, condição considerada ideal para o desenvolvimento fúngico, foi acrescentado a cada meio de cultivo 2 volumes de água

para cada volume de MPC. A preparação dos meios de cultivo pode ser visualizada na Figura 32 (a) e (b).



Figura 32: Preparação dos meios de cultivo (a) meio de cultura de terra; (b) meios de cultura MPC.

Os diferentes meios de cultivo foram distribuídos em nove sacos de PP (fermentadores), com dimensões de 15,5 x 25 cm (Figura 33). Os sacos foram utilizados para o crescimento fúngico e cada saco continha 400 g (massa úmida) do meio de cultivo. Posteriormente, os meios foram esterilizados em autoclavagem a 120 °C e 1 atm, durante duas horas [85].



Figura 33: Saco de PP contendo o meio de cultivo.

Após o processo de esterilização foram inoculados 5% (m/m) de semente de *Pleurotus sajor-caju* em cada saco (Figura 34 (a)). Para os nove sacos de PP contendo o cultivo, três sacos foram utilizados como controle (sem filmes), a três foram adicionados os filmes PE (sem aditivo pró-degradante) e a outros três foram adicionados os filmes PEOX₂ (contendo aditivo pró-degradante) (Figura 34 (b)), totalizando 54 sacos.

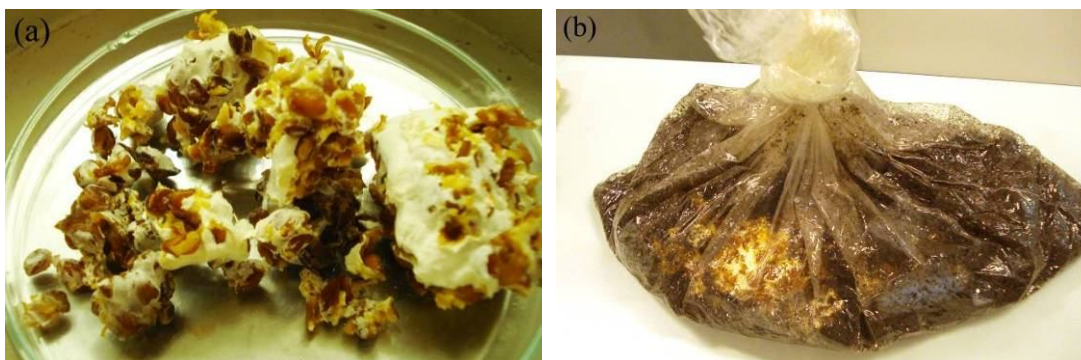


Figura 34: (a) Semente do fungo *P. sajor-caju*; (b) saco de PP contendo o meio de cultura juntamente com fungo e os filmes.

Esses cultivos foram incubados a 24 ± 3 °C e umidade de 90% em uma estufa até crescimento dos fungos (Figura 35 (a)). Logo após, os cultivos foram transferidos para uma sala externa de incubação localizada no Instituto de Biotecnologia, com as mesmas condições de umidade e temperatura da estufa (Figura 35 (b)).

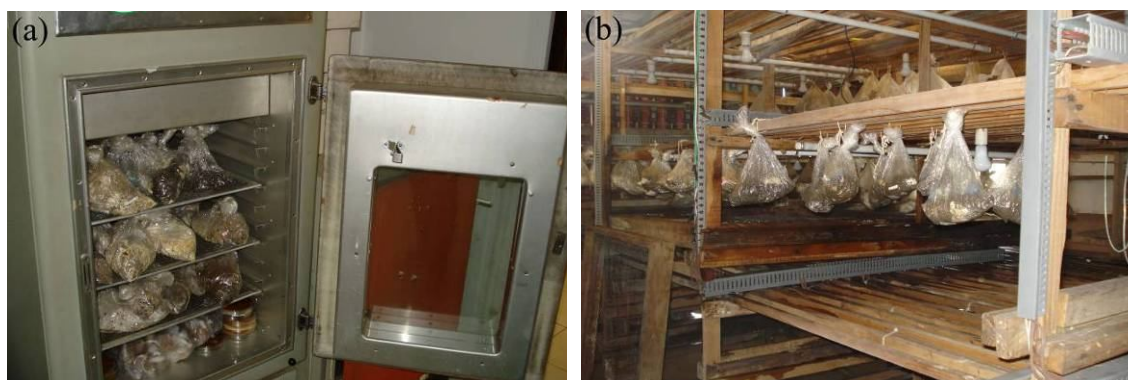


Figura 35: Incubação dos meios de cultivo (a) na estufa e; (b) na sala, ambos os ambientes com temperatura e umidade controladas.

Os fungos foram colhidos semanalmente, conforme a frutificação, e avaliados quanto à massa seca. Após a conclusão do experimento (90 dias) foram realizadas análises para determinação de metais dos meios de cultivo (substratos) e das massas fúngicas no Laboratório da Central Analítica (UCS).

4.5 Técnicas de caracterização dos filmes de polietileno

A caracterização dos filmes PE, PEOX₁ e PEOX₂, dos processos de degradação biológica em diferentes meios (compostagem e ASTM G 160-03), dos processos de iniciação de degradação (descritos nos itens: 4.2.2.1, 4.2.2.2, 4.2.2.3) foram realizadas através das seguintes técnicas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Análises realizadas nas amostras nas diferentes etapas do estudo

Meios de exposição	Técnicas				
	FTIR	TGA	DSC	MEV	MO
Composteira	X	X	X	X	X
ASTM G 160-03	X	X	X	X	Na
Envelhecimento acelerado	X	X	X	Na	Na
Intemperismo natural	X	X	X	Na	Na
Calor	X	X	X	Na	Na

Na - não analisado

4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho

As análises estruturais foram realizadas em um espectrômetro da Thermo Scientific Nicolet™, modelo iS™10, no modo FT-IR (Infravermelho por Transformada de Fourier), na forma de filmes, por transmissão e no modo ATR (Refletância Total Atenuada). Os espectros foram tomados como uma média de 32 varreduras com 4 cm⁻¹ de resolução.

A absorção da carbonila é composta de diferentes sobreposições de bandas correspondentes a ácidos (1712 cm⁻¹), cetonas (1723 cm⁻¹), aldeídos (1730 cm⁻¹) e lactonas (1780 cm⁻¹) [15,41,70] e a partir dessa absorção é possível calcular o nível de oxidação do material através do índice de carbonila (IC):

$$IC = \frac{A_1}{A_2} \quad (4)$$

onde A₁ é área de absorção da banda entre 1700 e 1780 cm⁻¹, referente aos picos dos grupos carbonílicos [15], e A₂ é a área da banda em 1463 cm⁻¹, considerada uma das bandas características do polietileno que não sofre alteração [68,70,100].

O índice de vinil terminal (IV) pode ser calculado conforme:

$$IV = \frac{A_3}{A_2} \quad (5)$$

onde A_3 é a área de absorção da banda em 908 cm^{-1} referente aos grupos vinílicos [64], e A_2 é área da banda em 1463 cm^{-1} , correspondente ao polietileno [68,70,100].

4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as análises de DSC utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60, com taxas de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2). As amostras foram aquecidas de -30 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (primeira varredura), mantidas por 1 minuto nesta temperatura, resfriadas até $-30 \text{ }^\circ\text{C}$, submetidas a uma isoterma de 1 minuto e reaquecidas até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (segunda varredura). Os ensaios foram realizados com aproximadamente 10 mg, extraídas de diferentes pontos da amostra.

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição nos diferentes meios foi calculado de acordo com a Equação 6:

$$X_c = \frac{\Delta H_{f(\text{polímero})}}{\Delta H_{f(\text{mistura})}^\circ} \times 100 \quad (6)$$

onde X_c é o percentual de cristalinidade do polímero, $\Delta H_{f(\text{polímero})}$ é a entalpia de fusão do polímero, em $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; os valores de $\Delta H_{f(\text{mistura})}^\circ$ foram determinados usando a entalpia de fusão para o polietileno 100% cristalino ($\Delta H_{f(\text{mistura})}^\circ = 293 \text{ J/g}$) [41].

O grau cristalinidade (X_c) das amostras foi determinado com base no pico de fusão do primeiro aquecimento no DSC, porque esse evento térmico está associado à cristalinidade dos polímeros, sem alterações da história térmica.

O tempo de cristalização das amostras foi calculado de acordo com a Equação 7:

$$t_c = \frac{(T_{ci} - T_{cf})}{\Phi} \quad (7)$$

onde t_c é o tempo de cristalização (min); T_{ci} e T_{cf} são as temperaturas do início e do término do processo de cristalização ($^{\circ}\text{C}$), respectivamente; Φ é a taxa de aquecimento do ensaio ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.5.3 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um TGA-50, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$, em atmosfera de N_2 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). As amostras foram aquecidas de 25 até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial das amostras foi analisada por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) SSX-550 Superscan, da Shimadzu, com tensão de aceleração entre 8 e 15 kV, após uma deposição de ouro ou carbono na superfície.

4.5.5 Microscopia ótica (MO)

As análises de microscopia ótica foram realizadas em um microscópio da marca NIKON, modelo EPIPHOT 200.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados sobre a degradação das amostras de polietileno, na forma de filmes, com e sem aditivo pró-degradante, em diferentes meios, e os processos de iniciação à degradação “promovida” sobre as amostras serão aqui apresentados.

Para este estudo as amostras foram codificadas conforme está sendo apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Codificação das amostras de polietileno utilizadas.

Amostras	Descrição
PE-virgem	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante (Branco)
PEOX ₁ -virgem	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante (Branco)
PEOX ₂ -virgem	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante (Branco)
PE-controle	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; amostra controle armazenada no escuro
PEOX ₁ -controle	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; amostra controle armazenada no escuro
PEOX ₂ -controle	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; amostra controle armazenada no escuro
PE-UV	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; exposto a processos de envelhecimento acelerado
PEOX ₁ -UV	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto a processos de envelhecimento acelerado
PEOX ₂ -UV	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto a processos de envelhecimento acelerado
PE-N	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; exposto ao envelhecimento natural
PEOX ₁ -N	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto ao envelhecimento natural
PEOX ₂ -N	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto ao envelhecimento natural
PE-E	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; exposto ao calor em estufa
PEOX ₁ -E	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto ao calor em estufa
PEOX ₂ -E	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto ao calor em estufa
PE-Bio	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; sem iniciação, exposto na composteira
PEOX ₁ -Bio	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; sem iniciação, exposto na composteira
PEOX ₂ -Bio	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; sem iniciação, exposto na composteira
PE _c -S	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; amostra controle armazenada no escuro (sem iniciação), exposta em solo simulado
PEOX _{1c} -S	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; amostra controle armazenada no escuro (sem iniciação), exposta em solo simulado
PE-72uv-S	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; exposto por 72 h ao envelhecimento acelerado seguido da exposição em solo simulado
PEOX ₁ -72uv-S	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto por 72 h ao envelhecimento acelerado seguido da exposição em solo simulado
PE-144uv-S	Filme de HDPE/LLDPE, sem aditivo pró-degradante; exposto por 144 h ao envelhecimento acelerado seguido da exposição em solo simulado
PEOX ₁ -144uv-S	Filme de HDPE/LLDPE, com aditivo pró-degradante; exposto por 144 h ao envelhecimento acelerado seguido da exposição em solo simulado

5.1 Caracterização dos filmes de polietileno, do aditivo pró-degradante e do *masterbatch*

5.1.1 Caracterização por FTIR

As bandas de absorção características na região do infravermelho para o polietileno são apresentadas na Tabela 8 [101].

Tabela 8 - Principais absorções do polietileno na região do infravermelho e suas atribuições [101]

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição	Intensidade
2919	CH ₂ estiramento assimétrico	forte
2851	CH ₂ estiramento assimétrico	forte
1473 e 1463	Estiramento de deformação	forte
1377	CH ₃ deformação simétrica	fraca
1366 e 1351	Deformação vibracional	média
1306	Deformação no plano	fraca
1176	Deformação vibracional	muito fraca
731 - 720	Deformação fora do plano	média

Os polímeros puros (HDPE e LLDPE) e os filmes produzidos a partir da mistura de HDPE/LLDPE, com e sem aditivo pró-degradante, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (Figura 36). Os espectros dos polímeros puros HDPE e LLDPE são apresentados no Anexo 1.

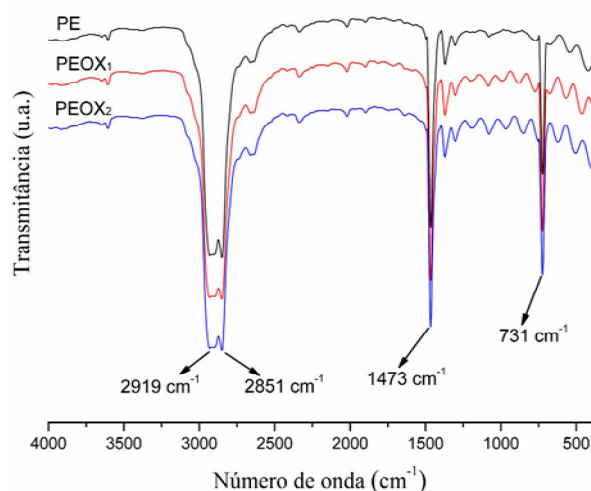


Figura 36: Espectros na região do infravermelho das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂.

Como pode ser observado na Figura 36, os espectros apresentam características semelhantes, variando somente em intensidade, o que pode ser atribuído às variações nas

espessuras dos filmes. Para todas as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, não houve degradação dos filmes durante o processamento, mesmo para as amostras onde o aditivo pró-degradante foi incorporado.

As bandas características do polietileno, 2919 cm⁻¹, 1473 cm⁻¹ e 731 cm⁻¹ (deformações angulares do CH₂) aparecem no espectro dos polímeros puros HDPE e LLDPE e no espectro das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ (Figura 36). A banda em 1473 cm⁻¹ será utilizada neste estudo para monitorar as alterações estruturais, causadas nos filmes poliméricos, decorrentes dos processos aos quais os polímeros forem submetidos.

Os espectros do aditivo pró-degradante e do *masterbatch* (pigmento) são apresentados na Figura 37 (a) e (b), respectivamente. As bandas em 2915 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹, 1463 cm⁻¹ e 719 cm⁻¹, características do polietileno, também são observadas nos espectros do aditivo pró-degradante e do *masterbatch*.

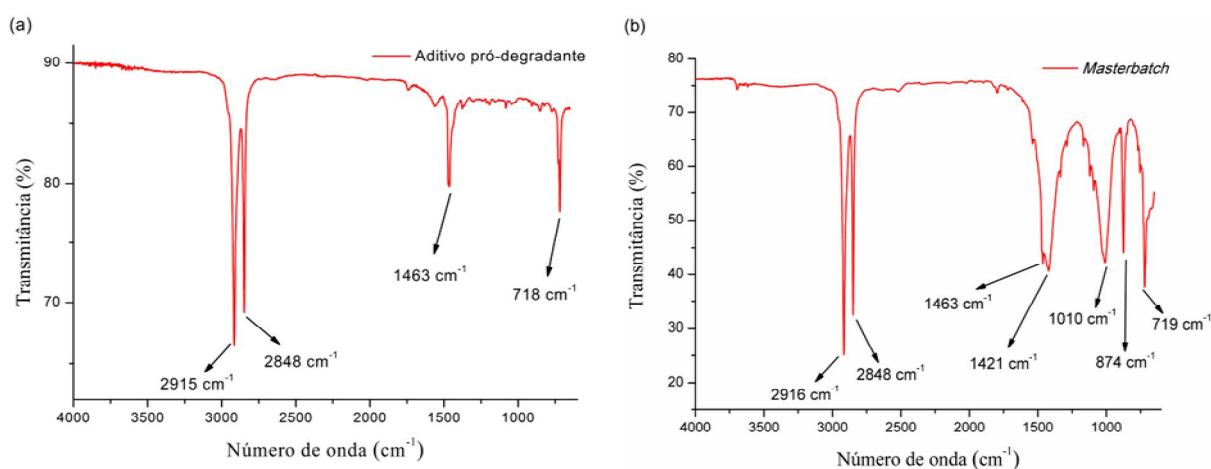


Figura 37: Espectros de infravermelho (a) do aditivo pró-degradante e (b) do *masterbatch* (pigmento).

5.1.2 Caracterização térmica por DSC e TGA

A fusão do HDPE puro ocorreu no intervalo de 125 a 132 °C e do LLDPE puro ocorreu no intervalo de 100 a 126 °C (Anexo 2). A temperatura de fusão (T_m) da amostra PE foi observada no intervalo de 123 a 130 °C, da amostra PEOX₁ foi observada no intervalo de 121 a 132 °C e da amostra PEOX₂ ocorreu no intervalo de 121 a 130 °C. As curvas endotérmicas

relativas à 1ª varredura e as curvas exotérmicas, dos polímeros puros (HDPE e LLDPE) e das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, podem ser visualizadas no Anexo 2.

Nas curvas exotérmicas dos polímeros puros, assim como das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, um único pico exotérmico pode ser observado (Anexo 2). Para processos de cristalização não-isotérmicos, esse único evento é atribuído à co-cristalização entre o HDPE e o LLDPE [108]. As propriedades de uma mistura polimérica dependem de seus componentes, em especial daquele que existe em maior proporção e que funciona como a matriz da mistura, nesse caso o HDPE [109].

Os valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos polímeros puros (HDPE e LLDPE) e das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, calculados de acordo com a Equação 6, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos polímeros puros HDPE e LLDPE e das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂

1ª varredura	Amostras				
	HDPE	LLDPE	PE	PEOX ₁	PEOX ₂
ΔH_f (J/g)	155,70	117,83	128,53	105,22	106,59
X_c (%)	53	40	44	36	36

O intervalo observado para a fusão (T_m) do aditivo pró-degradante foi de 90 a 110 °C. Para o *masterbatch* a fusão ocorreu no intervalo de 118 a 127 °C (curvas endotérmicas no Anexo 3).

A Figura 38 apresenta as curvas de perda de massa, obtidas por TGA, em uma faixa de temperatura específica para os polímeros puros (HDPE e LLDPE) e para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, analisadas de 30 °C a 700 °C.

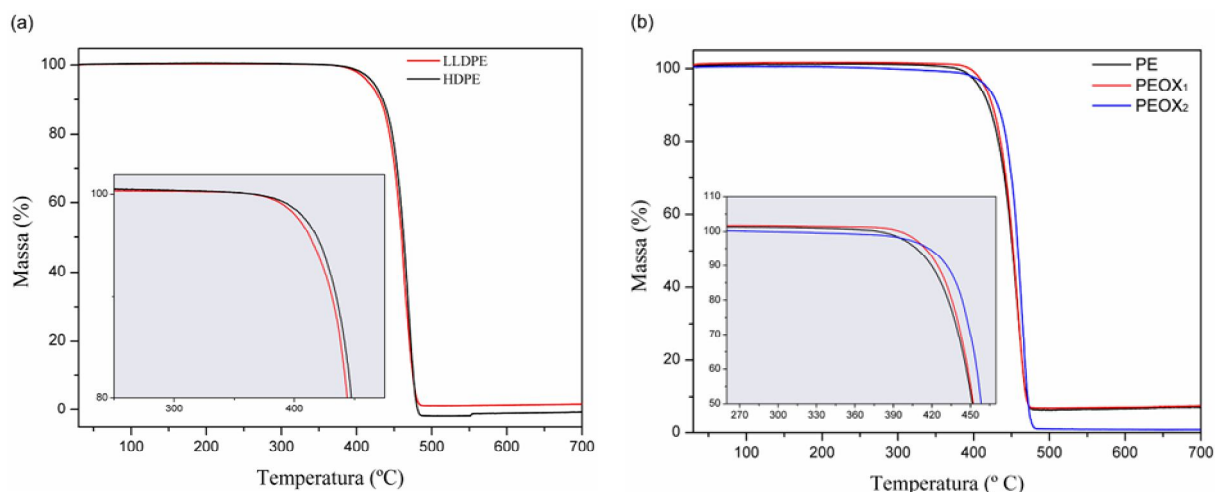


Figura 38: Termogramas (TGA) (a) dos polímeros puros e (b) das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂.

Os polímeros puros HDPE e LLDPE apresentaram um único evento de perda de massa, com temperatura de degradação máxima em torno de 461 e 460 °C, respectivamente (Figura 38 (a)).

Nas amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ foi observado um único evento de perda de massa, com temperatura de degradação máxima de 450, 451 e 458 °C, respectivamente (Figura 40 (b)). As perdas de massa registradas foram de: 94% para a amostra PE; 94,1% para a amostra PEOX₁; e 99,7% para a PEOX₂. Segundo Peterson et al. (2001) [37], sob atmosfera de N₂ o polietileno degrada em uma única etapa, que inicia em torno de 350 °C e atinge massa igual a zero em aproximadamente 490 °C.

O aditivo pró-degradante apresentou dois eventos de perda de massa, com temperatura máxima de degradação em torno de 348 °C e 458 °C e perdas de massas de 10,1% e 83,8%, respectivamente (Figura 39). O segundo evento foi atribuído a temperatura de fusão do polietileno, enquanto a causa da primeira perda de massa é desconhecida.

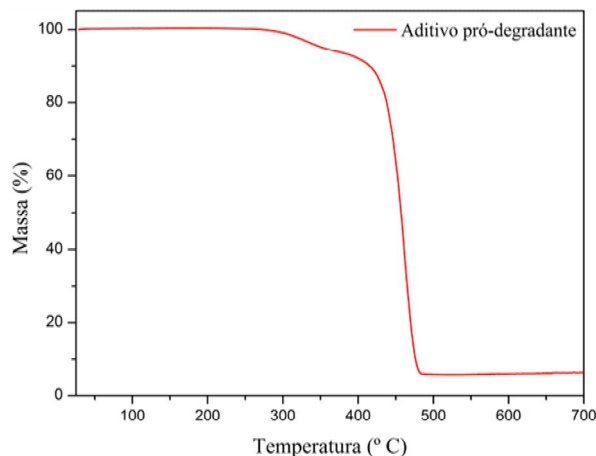


Figura 39: Curva termogravimétrica do aditivo pró-degradante.

A Tabela 10 apresenta os valores da análise de metais realizada sobre o aditivo pró-degradante e o *masterbatch*.

Tabela 10 - Análise de metais do aditivo pró-degradante e do *masterbatch*, por espectroscopia de absorção atômica

Elementos	Aditivo pró-degradante (mg/kg)	Masterbatch (mg/kg)	Limite de detecção (mg/kg)
Alumínio	11,410	9693,000	0,1
Bário	-	49,930	0,1
Cádmio	-	-	0,02
Cálcio	63,700	131134,200	0,01
Chumbo	-	-	0,05
Cobalto	-	-	0,02
Cobre	2,270	-	0,01
Cromo	-	-	0,04
Ferro	13,400	248,280	0,04
Magnésio	22,600	15264,980	0,01
Manganês	1717,713	27,985	0,01
Níquel	-	-	0,05
Potássio	-	513,240	0,01
Sódio	-	12676,340	0,01
Zinco	1,296	2439,917	0,01

(-) abaixo do limite de detecção

De acordo com a análise de metais realizada sobre o aditivo pró-degradante, foi possível detectar quantidades elevadas de manganês (Mn) em sua formulação, comprovando que o aditivo pró-degradante contém esse metal em maior quantidade.

O *masterbatch* apresenta os metais Al, Ca, Mg, e Zn em decorrência da composição dos pigmentos e cargas empregados em sua composição. A cor dos filmes neste estudo é azul. Em um *masterbatch*, geralmente são utilizados os seguintes componentes: óleo mineral, estereato de zinco, azul de ftalociana, azul ultramar, dióxido de titânio, cera de polietileno e resíduos [102].

5.2 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno

Segundo De Paoli (2008) [32], a literatura atual não é suficiente para determinar com precisão que os agentes pró-degradantes tornam os filmes de PE degradáveis a ponto de se tornarem biodegradáveis. Sendo assim, é de grande interesse o estudo de métodos e processos que permitam acelerar sua degradação, para chegarem a um sistema de descarte ecologicamente aceitável.

Os aditivos pró-degradantes têm a função de promover/acelerar o processo de oxidação química das cadeias poliméricas, e essas reações podem ser desencadeadas após exposição à luz e/ou calor [2]. Nesta etapa do estudo, os filmes de PE com e sem aditivos pró-degradantes foram avaliados após exposição à luz e calor.

A Figura 40 apresenta algumas alterações no espectro de infravermelho que, segundo a literatura, ocorrem na estrutura química do polietileno e são promovidas pelos processos de degradação [15,17,66,70,73,103].

As alterações na estrutura químicas do polietileno após os processos de degradação podem ser evidenciadas, de forma geral, pelo aparecimento de grupos funcionais característicos como: carbonila ($>C=O$), duplas ligações ($-C=C-$) e vinil terminal ($>C=CH_2$) [65,66,70].

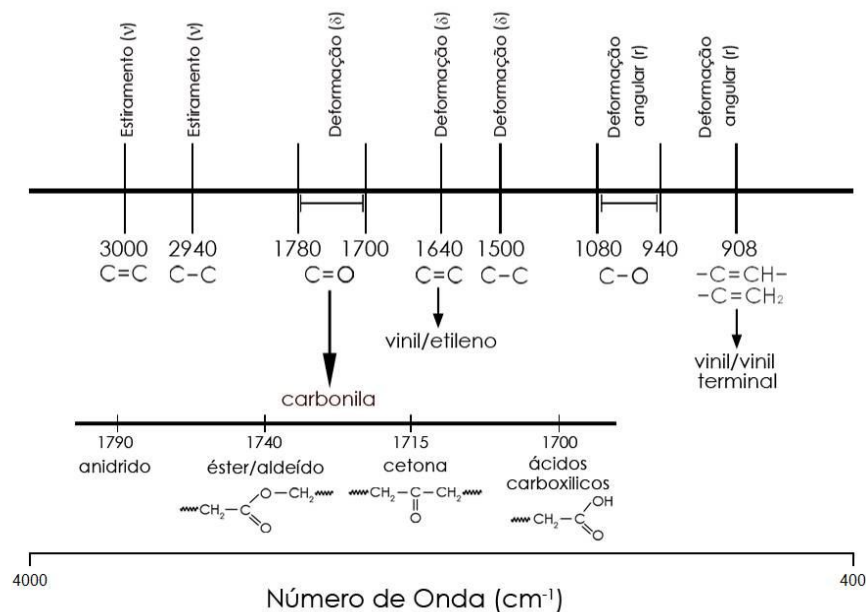


Figura 40: Absorções no espectro de infravermelho, causadas por alterações na estrutura química do PE após processos de degradação [17,66,70,76], adaptada pela autora.

5.2.1 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno promovida pelo envelhecimento acelerado

As amostras PE-controle (sem aditivo pró-degradante), PEOX₁-controle e PEOX₂-controle (contendo aditivo pró-degradante) armazenadas no escuro, foram submetidas ao envelhecimento acelerado por 72, 144, 340 e 480 h de exposição. As características das amostras foram avaliadas com respeito às modificações na estrutura química, variações na cristalinidade, e no comportamento térmico.

5.2.1.1 Caracterização por FTIR após envelhecimento acelerado

A Figura 41 apresenta os espectros de FTIR das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 h.

Pode-se observar, com o aumento do tempo de exposição (0 a 480 h), a ocorrência de um aumento na absorção de diversas bandas: deformação do grupo (-C=O) em 1715 cm⁻¹,

atribuída à carbonila, deformação do grupo ($-C=C-$) em 1640 cm^{-1} , atribuída a duplas ligações, deformação angular do grupo ($H_2C=C-$) entre $915-905\text{ cm}^{-1}$, atribuída a duplas ligações vinil terminal, decorrentes de reações do tipo *Norrish* II sobre cetonas [15,66,103].

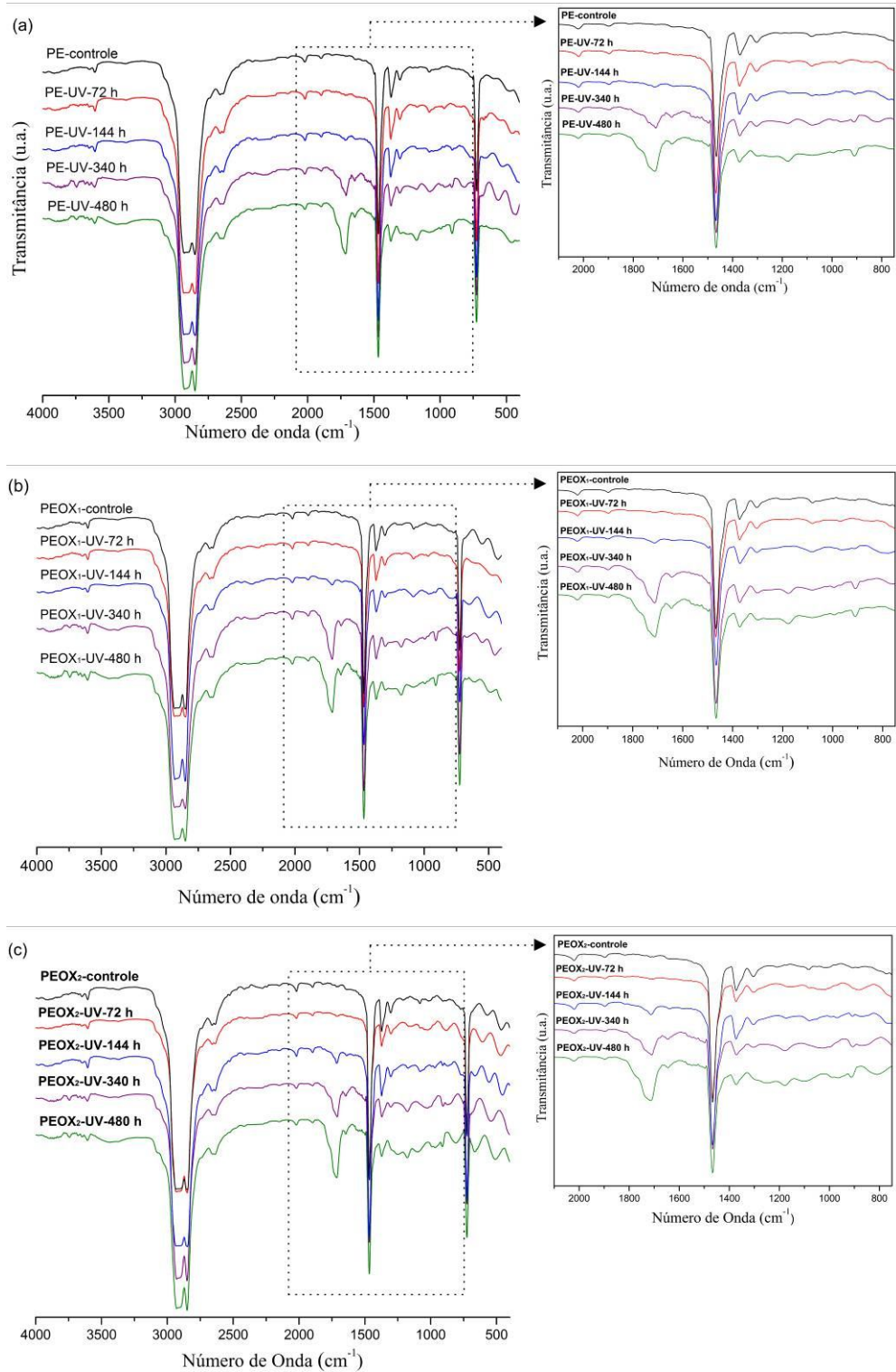


Figura 41: Espectros de FTIR destacando a região de $1500\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$: (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 h.

Os hidroperóxidos são os compostos principais produzidos a partir de mecanismos de foto-oxidação do LLDPE. A sua decomposição pode levar à formação de diversos produtos oxidados, como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, éster, vinil, etc. [103].

Com o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado, novas bandas foram observadas, indicando que mais produtos da oxidação dos polímeros se formaram. A banda de carbonila observada foi atribuída à deformação de grupos cetona (1715 cm^{-1}), aldeídos e/ou éster (1733 cm^{-1}), decorrentes de reações de mecanismos do tipo *Norrish* I, de grupos de ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}) e anidridos (1790 cm^{-1}) [15,41,70,104,105].

A decomposição dos hidroperóxidos via reações fotoquímicas evidencia a formação de reações do tipo *Norrish* I, II e III [6,103].

O índice de carbonila (IC), medido durante diferentes períodos de exposição, é apresentado na Figura 42.

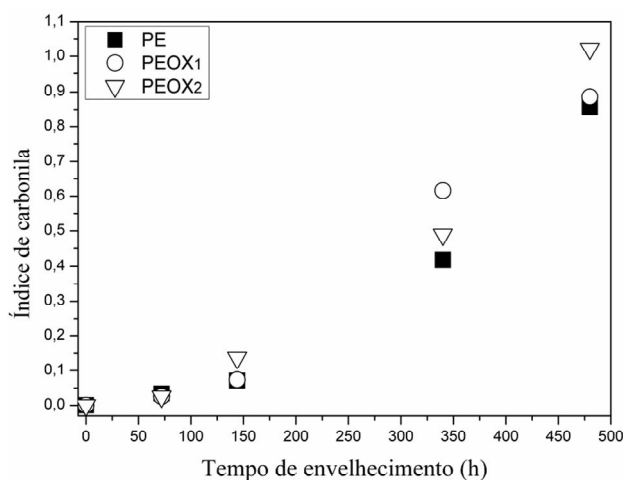


Figura 42: Índice de carbonila das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de até 480 h.

A partir de 72 h um aumento foi observado, indicando que a decomposição dos peróxidos prevaleceu sobre a sua formação [106]. As amostras aditivadas (PEOX₁ e PEOX₂) apresentaram um aumento levemente superior no IC em relação à amostra PE, comprovando a ação do aditivo pró-degradante. Aumentos no IC também foram relatados por outros autores

após a exposição das amostras a processos de iniciação de radiação, calor e intemperismo [15,17,76].

A Figura 43 apresenta o índice de vinil terminal (IV), com base na banda de absorção no FTIR em 908 cm^{-1} , medido durante diferentes períodos de exposição.

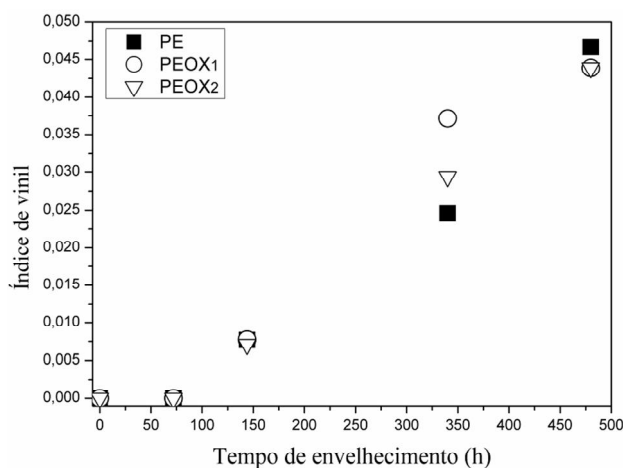


Figura 43: Índice de vinil das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de até 480 h.

Assim como a formação de grupos carbonílicos, os grupos vinílicos são um indicativo de cisão de cadeia, os quais podem resultar no mecanismo de degradação do tipo *Norrish II* [64].

O Índice de vinil (IV) para baixos tempos de exposição ao envelhecimento acelerado (72 e 144 h) evidenciou lenta formação de agrupamentos vinílicos, decorrentes da cisão das cadeias. A partir de 340 horas de exposição, o aumento do IV é evidente para ambas as amostras (PE, PEOX₁ e PEOX₂), sendo atribuído ao processo de envelhecimento acelerado, independente da presença do agente pró-degradante.

5.2.1.2 Caracterização térmica por DSC e TGA após envelhecimento acelerado

As curvas endotérmicas de DSC das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após o envelhecimento acelerado no intervalo de 30 a 195 °C, apresentadas no Anexo 4. De acordo com as curvas endotérmicas não foi evidenciada alteração na temperatura de fusão das

amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ após envelhecimento acelerado. Os parâmetros térmicos relativos às amostras são apresentados no Anexo 5.

A Figura 44 apresenta os valores de X_c para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado.

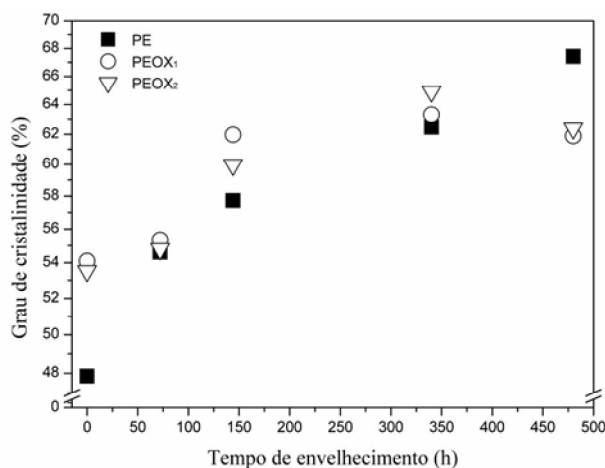


Figura 44: Grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de 480h.

Observa-se um aumento no X_c da amostra PE durante todo tempo de exposição, sendo que esta amostra possui grau de cristalinidade inicial inferior às amostras aditivadas (PEOX₁ e PEOX₂). Um aumento no X_c das amostras PEOX₁ e PEOX₂ foi observado até 340 h de exposição.

As amostras com diferentes teores de aditivo pró-degradante (PEOX₁ e PEOX₂) apresentaram um grau de cristalinidade inicial maior do que a amostra PE, que não possui aditivo na sua estrutura, demonstrando que o aditivo pró-degradante atua como agente de nucleação favorecendo o processo de cristalização [122].

Fenômenos tais como a cisão de cadeia, decorrentes da degradação do polietileno após envelhecimento acelerado, promovem alterações na mobilidade molecular, resultando em fragmentos livres para cristalizar [13,15,17,41]. A criação de novas ligações intermoleculares polares, devidas aos grupos carbonílicos, também pode contribuir para o aumento do grau de cristalinidade observado. Devido ao fato de a fase cristalina ser muito mais ordenada do que a

da fase amorfa, aquela torna-se impermeável ao O₂ [64], evidenciando o fato das reações de degradação ocorrerem predominantemente em regiões amorfas, pela difusão de O₂ nesta região.

As cadeias curtas produzidas durante a cisão de cadeia são mais móveis e são capazes de cristalizar mais rapidamente, o que aumenta a cristalização e a fragilização associada [64].

Para as amostras PEOX₁ e PEOX₂ com 480 h de exposição ao envelhecimento acelerado, ocorreu uma estabilização da cristalinidade. Isto pode ser atribuído ao rompimento da ordem cristalina causado pelo processo de oxidação [15,41]. Segundo Khabbaz & Albertsson (2000) [107], além do rompimento da ordem cristalina, a presença de ramificações de cadeias e produtos da oxidação também podem impedir a cristalização do material, contribuindo para a diminuição do X_c. Os valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras, na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas, podem ser visualizados no Anexo 6.

Nas curvas exotérmicas de DSC para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado não foram observadas variações significativas na temperatura máxima do pico de cristalização (~ 116 °C) (Anexo 7). O início da cristalização de ambas as amostras, antes da exposição, foi observado em torno de ~ 118 °C. Após a exposição ao envelhecimento acelerado observa-se uma pequena redução da temperatura de início de cristalização com o aumento do tempo de exposição.

De acordo com a Figura 45, pode ser observado que o tempo de cristalização das amostras é influenciado pelo fenômeno de cisão de cadeia que o envelhecimento acelerado promoveu; tanto menor o tempo de cristalização, quanto maior o tempo de exposição. A cisão da cadeia pode ter promovido mobilidade molecular adequada, que favoreceu a ocorrência dos processos de cristalização de forma mais rápida [15,41,64].

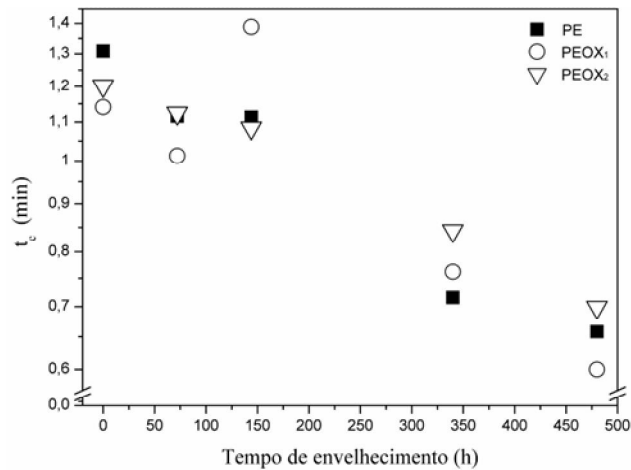


Figura 45: Tempo de cristalização das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por um período de até 480 h.

A aparência da amostra PEOX₂ após a exposição ao envelhecimento acelerado por um período de 480 h, pode ser visualizada no Anexo 8, e representa o comportamento típico de todas as amostras envelhecidas. O processo de exposição provocou a fragmentação das amostras, tornando-as frágeis e quebradiças.

A Tabela 11 apresenta a faixa de temperatura de degradação, a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima e o percentual de perda de massa em cada evento das amostras analisadas por TGA. Os termogramas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado, são apresentados no Anexo 9.

Com o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado há uma diminuição da temperatura inicial de degradação para as amostras expostas durante 340 e 480 h. Essa diminuição pode estar associada aos processos de oxidação e, conseqüentemente, à cisão de cadeia. A diminuição na temperatura inicial de degradação corrobora a estabilização da cristalinidade observada após 480 h de exposição.

Tabela 11 - Temperaturas de degradação das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas

Amostras	Temperatura inicial – final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de massa (%)
PE-controle	441,85 - 478,36	460,55	98,65
PE-UV-72 h	444,08 - 478,20	460,56	99,32
PE-UV-144 h	443,87 - 477,86	460,93	98,40
PE-UV-340 h	441,16 - 475,94	457,32	97,15
PE-UV-480 h	437,33 - 475,09	454,96	98,89
PEOX ₁ -controle	444,42 - 476,42	459,79	98,85
PEOX ₁ -UV-72 h	444,49 - 478,82	460,50	98,54
PEOX ₁ -UV-144 h	444,72 - 477,53	461,05	98,35
PEOX ₁ -UV-340 h	443,59 - 477,08	459,54	98,19
PEOX ₁ -UV-480 h	442,69 - 480,44	461,06	98,69
PEOX ₂ -controle	445,81 - 477,47	460,79	98,58
PEOX ₂ -UV-72 h	445,04 - 478,71	461,64	99,20
PEOX ₂ -UV-144 h	445,52 - 476,28	460,13	98,64
PEOX ₂ -UV-340 h	439,27 - 475,67	457,06	102,30
PEOX ₂ -UV-480 h	439,29 - 477,89	457,77	96,79

5.2.1.3 Caracterização por MEV após envelhecimento acelerado

As mudanças morfológicas das amostras foram investigadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 46 apresenta as micrografias eletrônicas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após 72, 144 e 480 h de exposição ao envelhecimento acelerado.

Foi possível observar, na Figura 46, que as amostras PE, PEOX₁, PEOX₂ após exposição ao envelhecimento acelerado apresentaram pequenos defeitos superficiais, principalmente as amostras PEOX₁-UV-144 h e PEOX₁-UV-480 h (Figura 46 (h,m)), que apresentam alterações como buracos, decorrentes do processo de degradação. Estes defeitos não foram observados nas amostras controle (PE-controle, PEOX₁-controle e PEOX₂-controle).

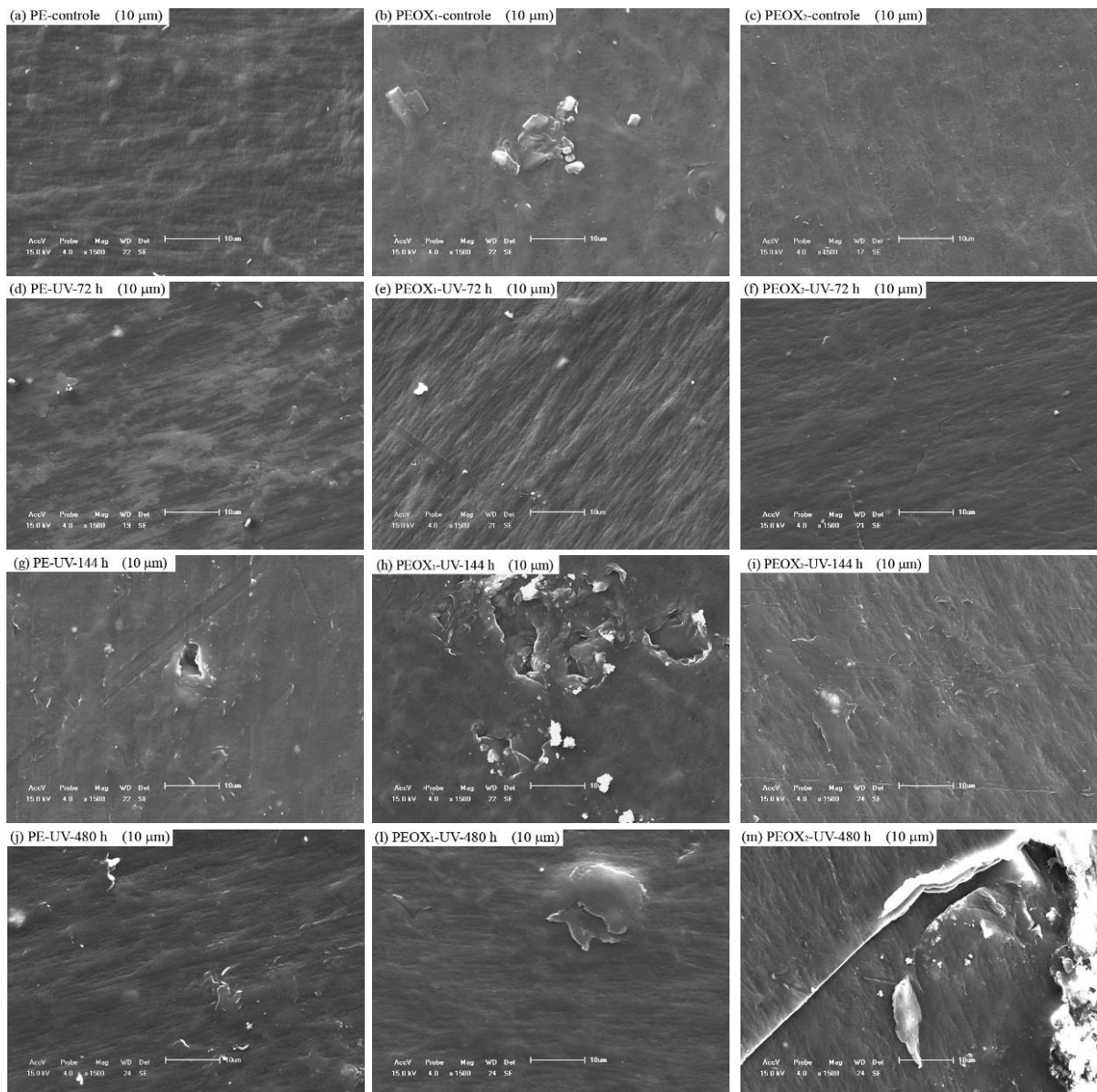


Figura 46: Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por 72, 144 e 480 h (aumento 1500 x).

5.2.2 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno promovida pelo envelhecimento natural

O processo de exposição ao envelhecimento natural ocorreu entre os meses de março a setembro de 2010, durante as estações de outono e inverno, na cidade de Caxias do Sul/RS, posicionada no sentido norte – sul. As amostras PE-controle, PEOX₁-controle e PEOX₂-controle, foram expostas ao intemperismo natural em uma plataforma de vidro e foram

retiradas para a caracterização após 30, 60, 90, 120 e 180 dias. Após a exposição, as amostras foram analisadas por FTIR, TGA e DSC.

5.2.2.1 Caracterização por FTIR após envelhecimento natural

No Anexo 10, podem ser observados os espectros de FTIR das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural por um período de 30, 60, 90, 120 e 180 dias.

Durante o período de exposição das amostras ao envelhecimento natural, não foi possível observar mudanças características dos processos de oxidação. Segundo Corti et al. (2010) [15], o nível de oxidação é determinado por uma variedade de parâmetros que interagem entre si, como difusão de átomos de carbono terciário, intensidade da luz solar, tempo de exposição, tipo e quantidade de aditivo pró-degradante usado no filme. De acordo com os resultados obtidos nas análises de FTIR, e avaliando as condições de teste empregadas neste experimento, durante os períodos de outono e inverno não foram evidenciados eventos de degradação promovidos pela exposição dos filmes ao envelhecimento natural.

Os únicos eventos observados foram: deformação vibracional de grupo funcional álcool (–OH) em 1080 cm⁻¹ e deformação angular do grupamento C–O em 1032 cm⁻¹ [15]. Chiellini et al. (2003) [13] atribuiu estas mudanças na região de impressão digital (1000 – 900 cm⁻¹) à formação de fragmentos de menor peso molecular.

5.2.2.2 Caracterização térmica por DSC e TGA após envelhecimento natural

O comportamento do evento de fusão das amostras não expostas e expostas ao envelhecimento natural, por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias foi praticamente o mesmo. O Anexo 11 apresenta as curvas endotérmicas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ para a primeira varredura, antes e após a exposição ao envelhecimento natural.

Através da caracterização das amostras por DSC, pode ser observado um leve aumento da temperatura de fusão com o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento natural. Comportamentos semelhantes também foram evidenciados por Corti et al. (2010) [15].

Os valores da temperatura inicial e final, temperatura de fusão para 1ª e 2ª varreduras, e tempo de cristalização para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural por um período de 30, 60, 90, 120 e 180 dias, são apresentados no Anexo 12.

A Tabela 12 apresenta os valores entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural.

Tabela 12 - Valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ para 1ª e 2ª varreduras, antes e após exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias

Amostras	1ª varredura		2ª varredura	
	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PE-controle	140,3	48	140,3	48
PE-N-30 dias	145,9	50	147,8	50
PE-N-60 dias	135,0	46	132,3	45
PE-N-90 dias	188,5	64	163,4	56
PE-N-120 dias	181,3	62	162,5	55
PE-N-180 dias	181,6	62	139,6	48
PEOX ₁ -controle	158,6	54	161,8	55
PEOX ₁ -N-30 dias	164,9	56	169,9	58
PEOX ₁ -N-60 dias	164,6	56	153,7	52
PEOX ₁ -N-90 dias	167,7	57	169,7	58
PEOX ₁ -N-120 dias	170,4	58	167,7	57
PEOX ₁ -N-180 dias	169,9	58	122,8	42
PEOX ₂ -controle	156,9	54	161,9	55
PEOX ₂ -N-30 dias	148,8	51	142,1	48
PEOX ₂ -N-60 dias	150,1	51	119,3	41
PEOX ₂ -N-90 dias	163,4	56	144,7	49
PEOX ₂ -N-120 dias	163,5	56	159,6	54
PEOX ₂ -N-180 dias	153,8	52	136,5	47

O aumento do grau de cristalinidade das amostras após exposição ao envelhecimento natural pode ser atribuído à cisão de cadeia (grupos laterais), que fornece ao polímero maior mobilidade e suscetibilidade à reorganização molecular [41].

Nas curvas exotérmicas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural, por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias, um único pico exotérmico pode ser observado (Anexo 13).

A Tabela 13 apresenta os dados termogravimétricos das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias.

Tabela 13 - Temperaturas de degradação das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias

Amostras	Temperatura inicial – final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de massa (%)
PE-controle	444,05 - 478,52	461,30	98,63
PE-N-30 dias	448,72 - 477,90	463,14	97,82
PE-N-60 dias	448,33 - 480,63	464,39	93,08
PE-N-90 dias	445,70 - 480,41	462,74	101,65
PE-N-120 dias	448,14 - 479,00	462,77	97,93
PE-N-180 dias	444,85 - 478,62	459,37	100,76
PEOX ₁ -controle	444,42 - 476,42	459,79	98,85
PEOX ₁ -N-30 dias	447,84 - 480,79	463,53	97,41
PEOX ₁ -N-60 dias	444,87 - 477,82	461,02	98,64
PEOX ₁ -N-90 dias	445,10 - 479,21	462,44	99,11
PEOX ₁ -N-120 dias	446,36 - 478,99	463,71	97,30
PEOX ₁ -N-180 dias	450,14 - 480,44	465,44	94,71
PEOX ₂ -controle	445,81 - 477,47	460,79	98,58
PEOX ₂ -N-30 dias	448,41 - 478,79	462,56	98,96
PEOX ₂ -N-60 dias	447,88 - 480,08	463,62	96,99
PEOX ₂ -N-90 dias	446,91 - 477,59	462,34	99,39
PEOX ₂ -N-120 dias	445,20 - 478,68	463,44	97,43
PEOX ₂ -N-180 dias	442,67 - 476,39	460,64	95,10

A técnica empregada, termogravimetria, ou o tempo de exposição podem não ter sido eficientes para permitir que se avaliassem variações nos eventos de degradação, promovidos

pela exposição dos filmes ao envelhecimento natural [110]. Os termogramas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural, são apresentados no Anexo 14.

Como aditivos pró-degradantes requerem a presença de oxigênio e alguma forma de energia de ativação, como luz (UV) ou calor, para iniciar a degradação oxidativa da cadeia principal do polímero, as baixas temperaturas e intensidade de luz UV ($\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$) registradas não favoreceram o desencadeamento do processo de degradação [2].

Outro fator a ser considerado é o fato de a base do aditivo pró-degradante em estudo ser de Mn. O Cr, o Cu, o Cd e o Mn são reconhecidos por apresentarem alta sensibilidade à degradação térmica. Diferentes aditivos pró-degradantes usam diferentes elementos/metals de transição, que possuem sensibilidade variável à luz e/ou calor. O Fe, por exemplo, é reconhecido por ser significativamente ativado por luz (UV) [2].

O processo de retirada das amostras após a exposição ao envelhecimento natural e o aspecto visual das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após 60 e 180 dias de exposição, são ilustrados nas Figuras 47 e 48.

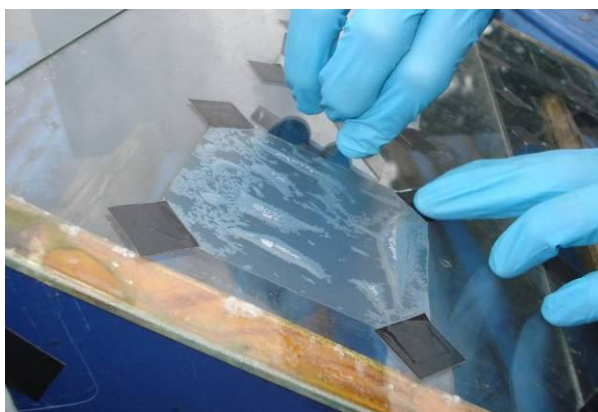


Figura 47: Processo de retirada das amostras de PE presas sobre a plataforma após a exposição ao envelhecimento natural (180 dias).

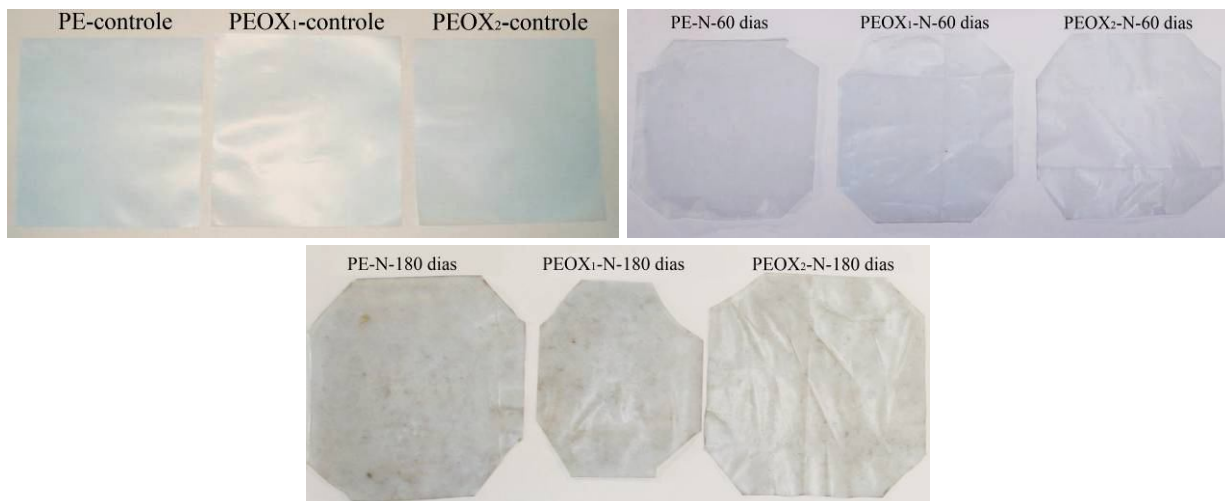


Figura 48: Aspecto visual das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após 60 e 180 dias de exposição ao envelhecimento natural.

Após o processo de exposição ao envelhecimento natural (180 dias), podem ser observadas alterações na coloração, como a descoloração do pigmento, além de uma grande quantidade de sujeira incrustada sobre a superfície.

5.2.3 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de polietileno promovida pela ação de calor

O processo de degradação térmica das amostras PE-controle, PEOX₁-controle e PEOX₂-controle foi realizado em estufa com circulação forçada de ar a 55 ± 5 °C, por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas de exposição.

5.2.3.1 Caracterização por FTIR após exposição ao calor em estufa

A Figura 49 ilustra os espectros de FTIR das amostras sem aditivo pró-degradante (PE) e com aditivo pró-degradante (PEOX₁ e PEOX₂), antes e após exposição ao processo de termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.

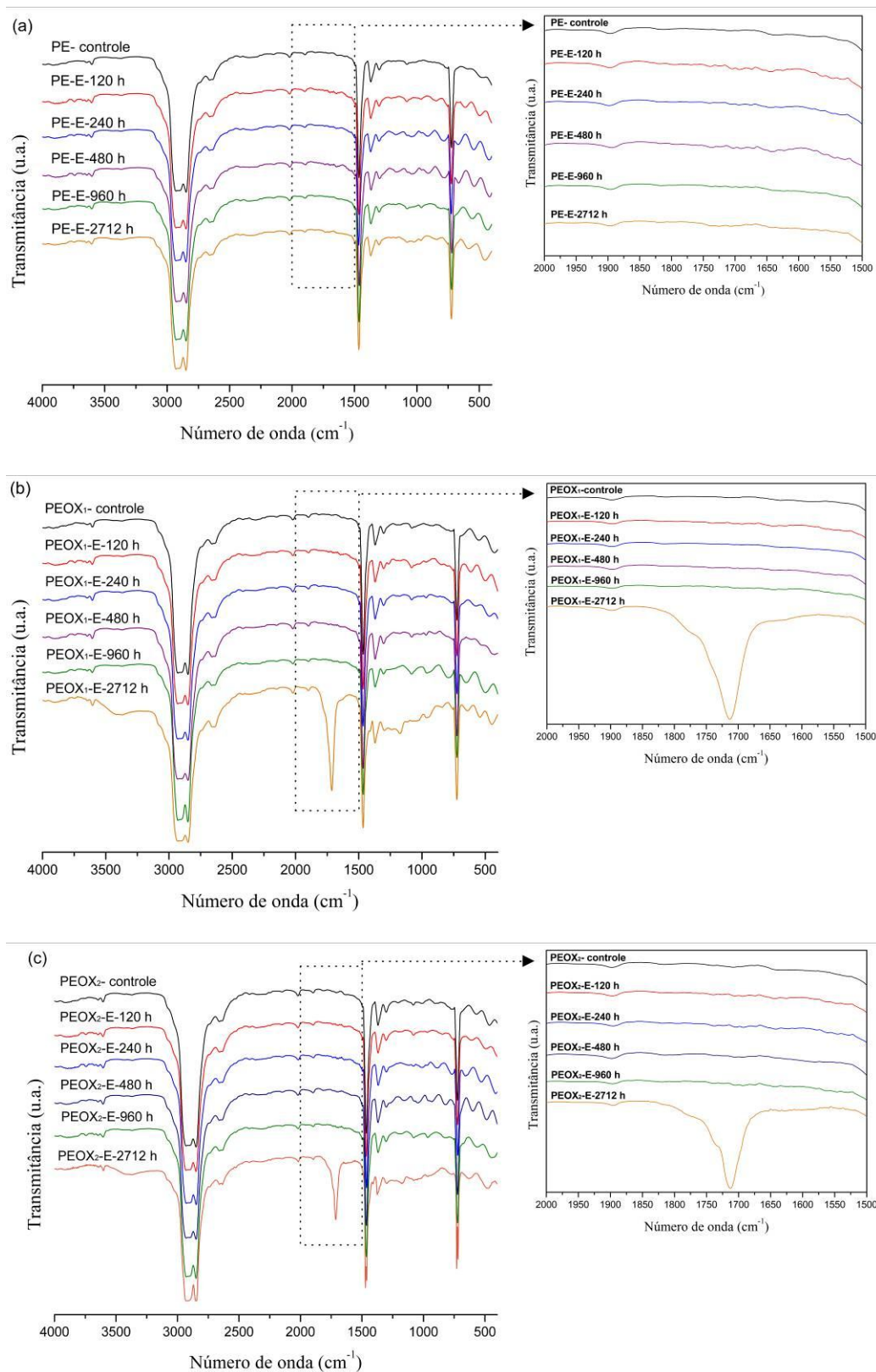


Figura 49: Espectros de FTIR das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição térmica por 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.

Na Figura 49 foi possível observar um significativo aumento na absorção da banda de carbonila após 2712 horas de exposição para ambas as amostras contendo aditivo pró-degradante (PEOX₁ e PEOX₂). Esse evento não foi observado para as amostras sem aditivo pró-degradante (PE).

A banda de carbonila observada nas amostras PEOX₁ e PEOX₂ foi atribuída à deformação do grupamento >C=O, referente à carbonila de cetona (1715 cm⁻¹). Resultados semelhantes também foram evidenciados por Chiellini et al. (2006) [17] ao realizar um pré-envelhecimento térmico a 70 °C sobre o polietileno oxibiodegradável, observando quantidades significativas de produtos oxigenados contendo cetona.

Yang et al. (2006) [111] demonstrou em seus estudos que os processos de termo-oxidação (100 °C) aplicados sobre o HDPE são induzidos a curtos tempos de experimento. Após 24 horas de exposição, o rendimento de lactonas, éster, cetonas e ácidos carboxílicos começa a crescer. Entre eles, a formação de cetona é muito rápida, cerca de duas vezes maior que as outras espécies. Neste trabalho também foi observada a formação de produtos oxigenados de cetona, mas em tempos maiores de exposição (2712 h). Isso pode ser correlacionado com a temperatura de exposição e o tipo de aditivo pró-degradante utilizado.

O aumento observado no índice de carbonila (IC) (Tabela 14) para os filmes expostos por um período de 2712 horas pode ser atribuído aos processos de cisão de cadeia decorrentes da termodegradação e à presença do aditivo pró-degradante, que tem como função promover os processos de oxidação, produzindo fragmentos de forma menor, ou seja, moléculas mais facilmente cristalizáveis [15,72,13].

Tabela 14 - Índice de carbonila das amostras PE-E-2712 h, PEOX₁-E-2712 h e PEOX₂-E-2712 h, após 2712 horas de exposição térmica

Amostras	Índice de carbonila (IC)
PE-E-2712 h	0,05
PEOX ₁ -E-2712 h	1,63
PEOX ₂ -E-2712 h	1,01

5.2.3.2 Caracterização térmica por DSC e TGA após exposição ao calor em estufa

O comportamento da fusão para a amostra PE (sem aditivo pró-degradante) é praticamente o mesmo em todas as amostras, envelhecidas ou não. As demais amostras, PEOX₁-E-2712 h e PEOX₂-E-2712 h, apresentaram picos de fusão de menor intensidade após a exposição. Isso pode estar atribuído ao rompimento da ordem cristalina, causada pela oxidação [107]. As curvas endotérmicas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao calor em estufa, são apresentadas no Anexo 15.

Segundo Khabbaz & Albertsson (2000) [107], as cadeias ramificadas e produtos da oxidação podem impedir a cristalização do material no subsequente resfriamento, a partir da temperatura de exposição até a temperatura ambiente. Isso contribui com a diminuição do X_c observado para as amostras PEOX₁-E-2712 h e PEOX₂-E-2712 h (Tabela 15).

O aumento no grau de cristalinidade (X_c) com o aumento do tempo de exposição até 960 horas pode ser atribuído à cisão de cadeias moleculares aprisionadas nas regiões amorfas, ou seja, à relaxação da tensão local, permitindo que segmentos livres cristalizem [15,41,106, 112]. Os valores das temperaturas inicial, final e de fusão das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao calor, são apresentados no Anexo 16.

O mesmo comportamento também foi evidenciado para o tempo de cristalização (t_c) das amostras (Tabela 15). Após 2712 horas de exposição para as amostras PEOX₁ e PEOX₂, reduções drásticas em t_c foram observadas, comprovando a ruptura da ordem cristalina.

Tabela 15 - Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e tempo de cristalização das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, na 1ª e 2ª varreduras, antes e após exposição ao calor por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas

Amostras	1ª varredura		Cristalização	2ª varredura	
	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	t_c (min)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PE-controle	140,26	48	1,31	140,31	48
PE-E-120 h	179,12	61	1,18	175,63	60
PE-E-240 h	170,24	58	1,14	165,06	56
PE-E-480 h	158,23	54	1,20	160,49	55
PE-E-960 h	179,64	61	1,27	173,05	59
PE-E-2712 h	148,48	51	1,26	163,98	56
PEOX ₁ -controle	158,57	54	1,17	161,77	55
PEOX ₁ -E-120 h	172,46	59	1,11	173,29	59
PEOX ₁ -E-240 h	169,24	58	1,29	172,48	59
PEOX ₁ -E-480 h	166,54	57	1,24	165,90	57
PEOX ₁ -E-960 h	169,20	58	1,35	163,63	56
PEOX ₁ -E-2712 h	53,83	18	0,69	46,80	16
PEOX ₂ -controle	156,89	54	1,20	161,86	55
PEOX ₂ -E-120 h	170,54	58	1,17	174,80	60
PEOX ₂ -E-240 h	169,85	58	1,14	173,45	59
PEOX ₂ -E-480 h	166,51	57	1,20	158,06	54
PEOX ₂ -E-960 h	154,23	53	1,31	169,63	58
PEOX ₂ -E-2712 h	59,17	20	0,67	52,07	18

As curvas exotérmicas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 h, são apresentadas no Anexo 17.

O processo de termodegradação evidenciou mudanças significativas nos termogramas das amostras PEOX₁ e PEOX₂, observados na Figura 50 (b) e (c).

As mudanças observadas nas temperaturas iniciais de degradação, principalmente após 2712 horas de exposição, sugerem que o aditivo pró-degradante foi responsável pela degradação do material polimérico, através da introdução de radicais livres, os quais reagem com o oxigênio molecular, formando os grupos carbonílicos, evidenciados pelas análises de FTIR, discutidas anteriormente.

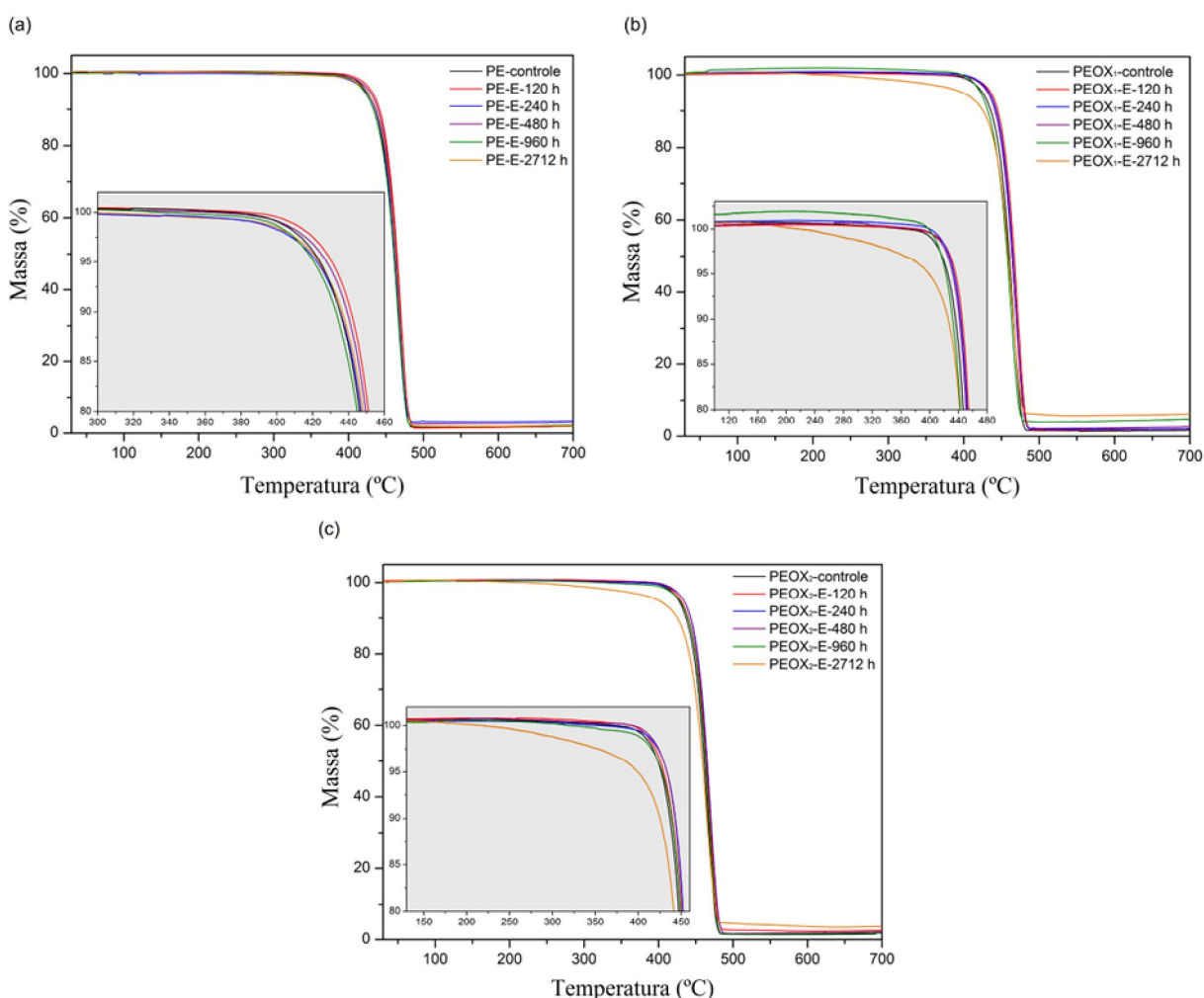


Figura 50: Termogramas das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.

Os termogramas das amostras PE sem aditivo pró-degradante (Figura 50 (a)), antes e após a exposição, não apresentaram mudanças nas temperaturas de degradação, comprovando a resistência do polietileno ao processo de degradação aplicado [13].

Através dos termogramas tem-se evidência da resistência do material quanto à termodegradação a 55 °C, visto que os processos de degradação só foram evidenciados a partir de 960 horas de exposição.

Os valores das temperaturas inicial, final e máxima de degradação, assim como os percentuais de perda de massa, são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Temperaturas de degradação das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas

Amostras	Temperatura inicial - final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de massa (%)
PE-controle	441,85 - 478,36	460,55	98,65
PE-E-120 h	449,95 - 480,99	464,52	98,67
PE-E-240 h	445,60 - 478,99	460,79	96,54
PE-E-480 h	447,11 - 478,93	462,83	97,47
PE-E-960 h	443,34 - 478,06	459,60	98,32
PE-E-2712 h	445,30 - 479,37	462,43	98,41
PEOX ₁ -controle	444,42 - 476,42	459,79	98,85
PEOX ₁ -E-120 h	451,27 - 481,15	466,62	98,47
PEOX ₁ -E-240 h	447,51 - 481,17	464,61	98,73
PEOX ₁ -E-480 h	448,13 - 479,13	463,14	98,00
PEOX ₁ -E-960 h	442,03 - 473,45	457,02	97,08
PEOX ₁ -E-2712 h	440,96 - 476,29	458,28	94,46
PEOX ₂ -controle	445,81 - 477,47	460,79	98,58
PEOX ₂ -E-120 h	448,46 - 480,07	463,86	99,00
PEOX ₂ -E-240 h	450,20 - 482,78	465,33	98,45
PEOX ₂ -E-480 h	448,10 - 482,57	464,64	98,59
PEOX ₂ -E-960 h	448,31 - 479,37	462,70	98,65
PEOX ₂ -E-2712 h	439,02 - 476,29	458,12	96,95

A perda de coloração e o início da fragmentação dos filmes foram observados a partir de 960 horas de exposição. Os danos visuais, como o amarelecimento, foram atribuídos à introdução de grupos funcionais como carbonilas e hidroperóxidos, que promovem mudanças nas propriedades físicas e ópticas dos polímeros (Figura 51) [43].

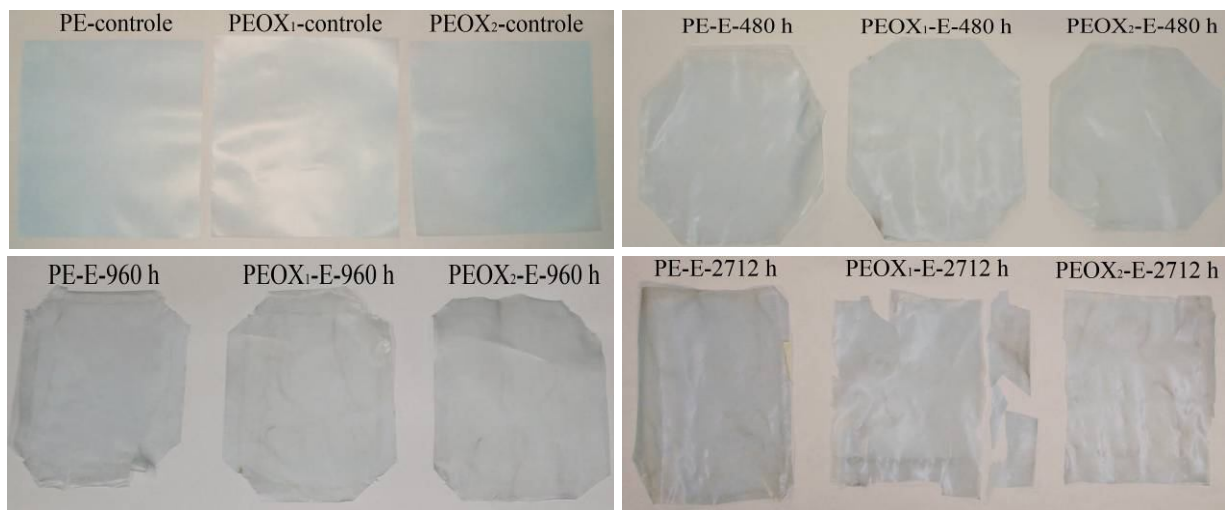


Figura 51: Aspecto visual das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas.

5.2.4 Avaliação comparativa dos diferentes métodos de iniciação à degradação

O processo de iniciação de degradação foi realizado com a exposição das amostras PE-controle, PEOX₁-controle e PEOX₂-controle em diferentes meios, tais como: envelhecimento acelerado (câmara de UV-B), envelhecimento natural (ao tempo) e envelhecimento ao calor (estufa).

A Tabela 17 apresenta uma comparação dos valores referentes ao índice carbonila, índice de vinil terminal e grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, expostas aos diferentes processos de iniciação. Para auxiliar na comparação utilizou-se as amostras que foram expostas por um período maior de tempo em cada meio, ou seja, 480 horas de exposição ao envelhecimento acelerado, 180 dias (4320 horas) de exposição ao envelhecimento natural e 2712 horas de exposição em estufa.

A partir dos valores de índice de carbonila obtidos para as amostras de polietileno expostas em diferentes condições, observa-se que o processo de exposição ao envelhecimento acelerado e ao calor em estufa influenciaram os processos de oxidação dos polímeros.

O processo de iniciação com a exposição das amostras aditivadas ao calor mostrou-se mais efetivo, evidenciado pelos elevados índices de carbonila registrados para as amostras

PEOX₁ e PEOX₂ após 2712 h de exposição. Isto comprova a função catalítica do aditivo pró-degradante, em especial dos complexos de Mn²⁺, os quais são essenciais na oxidação sem a influência de luz [77].

Tabela 17 - (a) Índice de carbonila (IC), (b) Índice de vinil (IV) e (c) grau de cristalinidade (X_c) para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ expostas ao envelhecimento acelerado, natural e ao calor

(a)

Amostras	Índice de carbonila	Índice de carbonila	Índice de carbonila
	UV- 480 h	N-180 dias (4320 h)	E-2712 h
PE	0,86	ND	0,05
PEOX ₁	0,89	ND	1,63
PEOX ₂	1,02	ND	1,01

*ND - não determinado

(b)

Amostras	Índice de vinil	Índice de vinil	Índice de vinil
	UV- 480 h	N-180 dias (4320 h)	E-2712 h
PE	0,047	ND	ND
PEOX ₁	0,044	ND	ND
PEOX ₂	0,044	ND	ND

*ND - não determinado

(c)

Amostra	X _c	X _c	X _c
	UV- 480 h	N-180 dias (4320 h)	E-2712 h
PE	67	62	51
PEOX ₁	62	58	18
PEOX ₂	62	52	20

O processo de iniciação com a exposição das amostras ao envelhecimento acelerado (480 h) promoveu a oxidação em ambas as amostras. Pode-se observar que a exposição ao envelhecimento acelerado promoveu a degradação dos polímeros, independente da presença do aditivo pró-degradante.

Somente as amostras expostas ao envelhecimento acelerado (UV) apresentaram a formação de grupos vinílicos. Portanto, as amostras expostas ao envelhecimento natural e na estufa não apresentaram valores para IV.

Os agrupamentos vinílicos (H₂C=C-) observados na região entre 915-905 cm⁻¹ no espectro de FTIR são decorrentes de reações do tipo *Norrish* II sobre cetonas [66,103]. Assim como ocorre com os agrupamentos carbonílicos, a formação de agrupamentos vinílicos é

devida à ação degradativa promovida pela radiação UVB, independente da presença do aditivo pró-degradante.

As amostras que foram expostas ao envelhecimento acelerado apresentaram os maiores valores no grau de cristalinidade. Isso pode ser explicado tendo como base os resultados obtidos nos índices de carbonila e vinil terminal, uma vez que a inserção desses agrupamentos favorece os mecanismos de cisão de cadeia e, conseqüentemente, a maior mobilidade molecular. Como resultado, é observado um aumento no grau de cristalinidade.

As amostras PEOX₁ e PEOX₂ expostas ao calor (estufa) por 2712 h apresentaram valores inferiores de X_c em relação às demais amostras. Isto pode ser atribuído aos processos de cisão de cadeia desencadeados pela oxidação e à formação de produtos da oxidação que promoveram o a quebra da ordem cristalina e a diminuição no X_c [15,41].

O envelhecimento acelerado (até 480 h) e a exposição ao calor (até 2712 h) foram as formas de iniciação à degradação mais eficientes para os filmes de polietileno, conforme resultados obtidos para IC, IV e X_c.

A incorporação de aditivo pró-degradante no polietileno favoreceu a oxidação das amostras, porém o mesmo atua de maneiras diferentes conforme o processo de iniciação proposto, como por exemplo luz UV e temperatura. O aditivo pró-degradante auxiliou na nucleação dos cristais, aumentando a cristalinidade das amostras.

5.3 Avaliação da degradação biótica de filmes de polietileno

É de grande interesse o estudo de métodos e processos que permitam acelerar a degradação de filmes de polietileno, uma vez que esses se encontram em grande proporção nos aterros sanitários, podendo ainda, se descartados de forma inadequada, promover a poluição do meio ambiente. Os aditivos pró-degradantes têm a função de promover/acelerar o processo de oxidação destes filmes. É de interesse deste estudo avaliar a potencialidade do

aditivo pró-degradante em degradar filmes de polietileno em um ambiente favorável ao desenvolvimento de microrganismos, em especial um processo de compostagem.

5.3.1 Avaliação da degradação biótica dos filmes de polietileno após exposição em processo de compostagem

A degradação biótica das amostras PE-virgem, PEOX₁-virgem e PEOX₂-virgem foi avaliada após exposição em compostagem, em escala real, sem processos abióticos de iniciação da degradação (Tabela 7). Dessa forma, as amostras foram testadas em relação ao real potencial de degradação, em processo de compostagem com descarte direto em composteira.

A degradação biótica das amostras foi avaliada através da modificação química por FTIR; estabilidade térmica por TGA; cristalinidade por DSC e morfológica por MO e MEV, antes e após a exposição à compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.

5.3.1.1 Características do composto orgânico – composteira

A Tabela 18 apresenta os resultados da análise da composição físico-química do composto orgânico, antes e após o processo de compostagem. Estes parâmetros (físico-químicos) permitem avaliar, ao longo do tempo, o processo de biodegradação aeróbia que ocorre dentro da composteira. Fatores como: temperatura; umidade e pH têm influência direta na evolução do crescimento de microrganismos e, portanto, determinam a eficiência do processo de biodegradação, assim como a quantidade de nitrogênio total, fósforo total, carbono orgânico e sólidos voláteis.

A amostra branco é referente ao composto orgânico com 0 dias de maturação (início do processo). Essa amostra foi coletada logo após a montagem da composteira, no dia 22/05/2009 e encaminhada para análise físico-química, como observado na Tabela 18.

Tabela 18 - Características físico-químicas do composto orgânico durante o processo de compostagem

		Parâmetros						
Dias		pH a 25 °C	Umidade (%)	Sólidos voláteis (%)	Carbono Orgânico (%)	Nitrogenio total (%)	Fósforo total (%)	Relação C/N
0	Branco	4,77	78,49	78,18	75,41	1,49	0,85	50,61
	PE	5,39	84,71	72,63	84,60	1,87	0,93	45,24
10	PEOX ₁	7,12	82,97	72,90	54,13	1,93	1,04	28,05
	PEOX ₂	7,53	85,35	74,11	55,73	2,58	1,20	21,60
	PE	8,25	81,01	75,40	58,42	1,69	0,30	34,57
20	PEOX ₁	8,32	80,61	75,96	56,56	3,14	0,18	18,01
	PEOX ₂	8,00	82,40	74,51	50,96	0,95	0,30	53,64
	PE	8,52	79,97	71,64	52,67	3,22	0,05	16,36
30	PEOX ₁	8,36	80,43	68,55	51,80	2,19	0,05	23,65
	PEOX ₂	8,21	81,92	73,86	56,10	1,93	1,26	29,07
	PE	8,90	80,71	66,33	50,21	2,36	1,56	21,28
40	PEOX ₁	8,24	81,59	69,10	55,08	1,60	0,75	34,43
	PEOX ₂	8,22	79,34	69,25	50,85	3,21	1,15	15,84
	PE	8,65	82,12	62,33	49,09	2,49	0,75	19,71
60	PEOX ₁	7,89	81,93	69,05	50,55	1,49	1,08	33,93
	PEOX ₂	8,12	81,74	59,81	47,69	0,63	0,39	75,70
	PE	ND	81,50	75,00	49,90	1,70	0,30	29,35
105	PEOX ₁	ND	82,00	68,00	43,59	3,17	0,15	13,75
	PEOX ₂	ND	82,20	77,00	49,42	0,87	0,27	56,80
	PE	7,85	61,20	54,40	27,92	1,81	0,12	15,43
365	PEOX ₁	7,82	64,50	61,00	32,02	2,15	0,15	14,89
	PEOX ₂	7,90	58,60	59,60	29,45	1,89	0,17	15,58
	PE	7,63	53,18	ND	25,22	1,83	0,23	13,82
505	PEOX ₁	7,56	56,86	ND	27,22	1,72	0,30	15,80
	PEOX ₂	7,59	47,46	ND	21,07	1,81	0,23	11,64

*(ND) = não determinado

No início do processo de biodegradação, devido aos resíduos orgânicos de origem vegetal, o pH é ligeiramente ácido, pois há formação de grupos ácidos. Entretanto, esses ácidos orgânicos reagem com bases liberadas do composto orgânico, elevando o pH na medida em que o processo biótico se desenvolve [86].

Como resultado das condições meteorológicas durante o experimento, a umidade variou de 84 a 47%, valores considerados elevados para o processo de compostagem. Entretanto, é

importante observar que a umidade se manteve acima de 40%, percentual mínimo para uma eficiente atividade microbiana [87].

Quanto à quantidade de carbono orgânico, utilizado como fonte de energia pelos microrganismos, observa-se um valor inicial de 75%, seguido de uma redução ao final do processo para aproximadamente 21%.

O teor de nitrogênio total iniciou próximo a 1,5% e oscilou durante todo o experimento. Essa oscilação pode ser atribuída à heterogeneidade do meio.

A relação carbono/nitrogênio (C/N) é o parâmetro que indica a degradação do composto orgânico [86]. A falta de nitrogênio, assim como a de carbono, limita a atividade microbiológica. Para um eficiente processo de compostagem, ao término do processo de maturação do composto orgânico a relação C/N converge para valores entre 10/1 e 20/1 [87]. A relação C/N no início do processo foi de 50/1, enquanto no final do processo, após 505 dias de compostagem, os valores foram de 11/1, indicando que o processo de compostagem ocorreu de forma efetiva.

O teor de sólidos voláteis diminuiu após o processo, apesar de apresentar certa oscilação, devida à heterogeneidade do meio. A diminuição dos sólidos voláteis também é um indicativo que o processo ocorreu efetivamente [6].

A temperatura é um parâmetro a ser monitorado, porque diz respeito à velocidade do processo de biodegradação, sendo resultado da atividade biológica. A Figura 52 ilustra o comportamento da temperatura até 120 dias do processo de compostagem.

O processo de compostagem iniciou a temperatura ambiente (18 °C), apresentando características de fase e de desenvolvimento de microrganismos mesófilos (15 a 40 °C). No segundo dia do processo, a temperatura aumentou para 43 °C, característica da presença de microrganismos termófilos (40 a 85 °C). Após 30 dias de processo, ocorreu uma diminuição na temperatura, com o composto retornando à fase mesófila [113]. A partir de 30 dias, a composteira passou a apresentar temperatura próxima à ambiente (~ 15 °C).

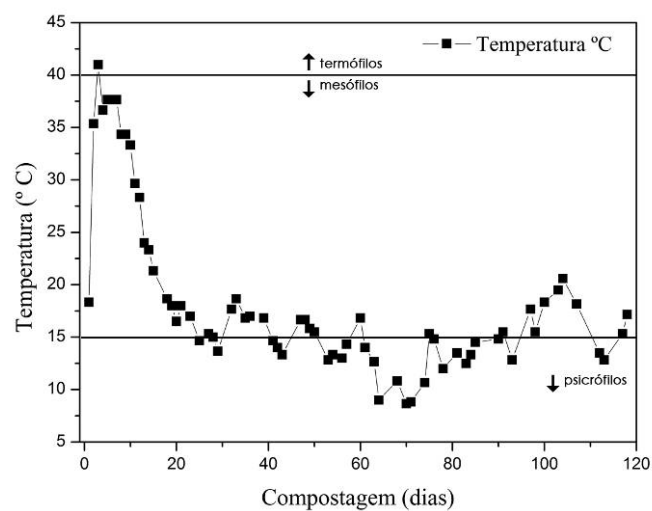


Figura 52: Evolução da temperatura da composteira durante 120 dias de processo.

O processo de biodegradação do composto orgânico, pela ação microbiana e pela própria incidência de chuva, promoveu uma diminuição na altura da pilha na composteira, como ilustrado na Figura 53, após 365 e 505 dias de experimento.



Figura 53: Fotografias da composteira ilustrando a redução na altura do composto orgânico: (a) início, (b) 365 dias e (c) 505 dias de compostagem.

As análises de metais do composto orgânico, do início ao fim do experimento, do aditivo pró-degradante e do *masterbatch* são apresentadas na Tabela 19.

Todos os metais presentes no aditivo pró-degradante também são encontrados no composto orgânico (0 dias – branco), com acréscimo dos metais Ba, K e Na.

Os metais Cd, Pb, Co, Cr e Ni não foram detectados pelos limites da técnica no aditivo e no composto orgânico (0 dias). O Ba, o Cr e o K foram identificados no *masterbatch* além dos metais já observados para o aditivo e o composto orgânico.

No decorrer do processo de compostagem foi observada redução dos metais Mg, K, N e Al e aumento na concentração de Ca, em relação ao composto orgânico inicial (Branco). Todos esses metais encontram-se em concentrações elevadas no *masterbatch*. Para os metais Cu, Fe, Zn, Mn foi observado um aumento nas suas concentrações após 365 dias do processo de compostagem.

Segundo Kiehl (2002) [86], a partir de 120 dias de compostagem o composto orgânico estaria maturado, com a biodegradação do mesmo. Contudo, observa-se a partir de 365 dias de compostagem um aumento na concentração de chumbo, antes não detectado. Outros metais, como Co e Cr, não identificados anteriormente, foram identificados com 365 dias e diminuíram após 505 dias de experimento. O aparecimento desses metais pode ser atribuído à coleta de outros resíduos presentes no solo abaixo da composteira.

O elevado valor de Mn no composto orgânico (0 dias) é atribuído as folhas de vegetais, das podas de árvores que foram utilizadas na preparação do composto orgânico. A sua diminuição após 30 e 60 dias pode ser atribuída a água das chuvas que o lixiviaram da composteira [114].

Tabela 19 - Resultados das análises de metais do aditivo pró-degradante, do *masterbatch* e do composto orgânico (branco), antes e após 30, 60, 365 e 505 dias de experimento

Elementos	Aditivo pró-degradante	Pigmento	Composto orgânico												Limite de detecção (mg/kg)			
			0 dias (Branco)			30 dias			60 dias			365 dias				505 dias		
			PE	PEOX ₁	PEOX ₂	PE	PEOX ₁	PEOX ₂	PE	PEOX ₁	PEOX ₂	PE	PEOX ₁	PEOX ₂		PE	PEOX ₁	PEOX ₂
Alumínio (mg/kg)	11,41	9693,00	66,97	415,00	532,00	349,00	298,00	434,00	218,00	165,80	80,63	155,96	ND	ND	ND	0,1		
Bário (mg/kg)	-	49,93	19,99	37,00	24,00	32,00	42,00	69,00	36,00	-	-	-	ND	ND	ND	0,1		
Cádmio (mg/kg)	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02		
Cálcio (mg/kg)	63,70	131134,20	13369,65	19635,00	8855,00	9091,00	1499,00	43885,00	11535,00	70453,58	92512,51	74389,23	ND	ND	ND	0,01		
Chumbo (mg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,57	6,49	8,89	14,68	18,25	23,23	0,05		
Cobalto (mg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,03	3,89	6,69	5,08	3,03	4,5	0,02		
Cobre (mg/kg)	2,27	-	1299,00	10,00	11,00	12,00	13,00	13,00	13,00	38,32	32,40	36,31	27,88	22,36	26,05	0,01		
Cromo (mg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45,79	43,88	35,86	-	5,50	6,56	0,04		
Ferro (mg/kg)	13,40	248,28	16094,00	354,00	411,00	619,00	557,00	514,00	584,00	16866,93	7216,34	15394,05	10966,03	9731,87	12203,8	0,04		
Magnésio (mg/kg)	22,60	15264,98	304378,00	3064,00	1924,00	2086,00	2320,00	1957,00	206,00	6558,53	9273,44	9071,00	ND	ND	ND	0,01		
Manganês (mg/kg)	1717,71	27,99	1899,00	34,00	34,00	29,00	39,00	32,00	40,00	293,16	220,06	274,73	233,52	197,56	243,53	0,01		
Níquel (mg/kg)	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05		
Potássio (mg/kg)	-	513,24	1282787,00	16887,00	15553,00	15553,00	10887,00	3443,00	5553,00	1088,72	1129,81	1630,13	ND	ND	ND	0,01		
Sódio (mg/kg)	-	12676,34	33886,00	627,00	522,00	509,00	469,00	483,00	351,00	567,80	496,24	570,35	ND	ND	ND	0,01		
Zinco (mg/kg)	1,30	2439,92	2499,00	29,00	29,00	30,00	35,00	33,00	39,00	70,84	80,93	90,59	75,84	61,20	65,26	0,01		

ND - não determinado

(-) abaixo do limite de detecção

O Mn, principal metal presente no aditivo pró-degradante e no composto orgânico, aumenta sua concentração de forma significativa nas coletas de 365 e 505 dias. Segundo Martins (2001) [114], as concentrações de Mn no solo consideradas naturais variam de 40 a 900 mg/kg, com média estimada de 330 mg/kg. Os níveis de Mg no solo dependem em grande proporção do tipo de composto presente e das características do solo, tais como pH e potencial de redox.

Em resumo, os níveis de Mg presentes no composto orgânico após o processo de compostagem estão dentro dos limites para solos férteis.

5.3.1.2 Caracterização da degradação biótica dos filmes de polietileno por FTIR após exposição à composteira

A figura 54 apresenta os espectros de FTIR para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes (virgem) e após exposição ao processo de compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.

Como pode ser observado na Figura 54 as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ que foram submetidas ao processo de compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias não apresentaram bandas características de carbonilas (1780 a 1700 cm⁻¹) e vinil terminal (915 a 905 cm⁻¹). Contudo, pequenas alterações na região de deformação C–O (1000 a 900 cm⁻¹) foram observadas após a exposição [17].

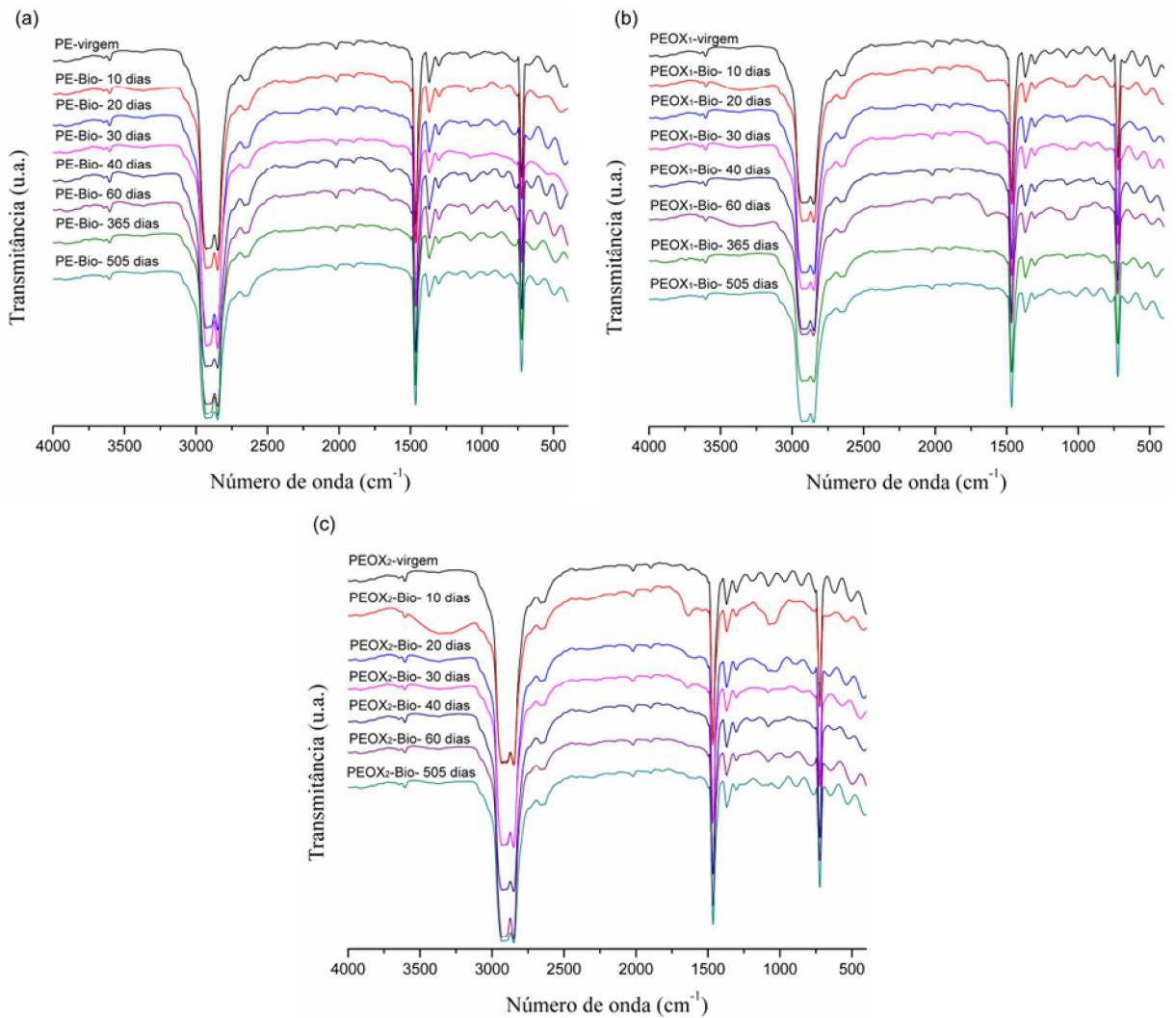


Figura 54: Espectros de FTIR para as amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao processo de compostagem, por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.

Pequenos fragmentos da amostra PEOX₂-Bio-365 dias foram coletados para análise de infravermelho. Contudo a análise foi realizada no modo ATR (refletância total atenuada) e é apresentada na Figura 55. A fragmentação dessa amostra se deu devido a um formigueiro que se estabeleceu no local da coleta.

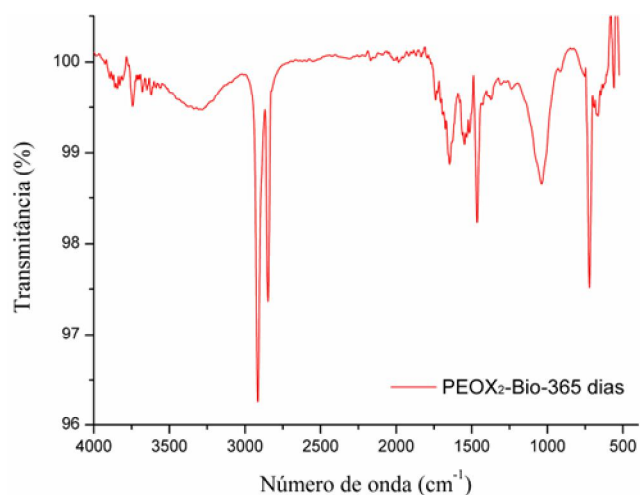


Figura 55: Espectro da mostra PEOX₂-Bio-365 dias, analisada pelo método de ATR, após 365 de exposição à compostagem.

De acordo com a Figura 55, pode-se observar um aumento na absorção das bandas em: 1741 cm⁻¹, devido à deformação do grupamento (C=O), atribuída à carbonila de aldeídos e/ou de éster; 1646 cm⁻¹, atribuído a duplas ligações (-C=C-); 1036 cm⁻¹, atribuído à deformação angular do grupamento (C-O); e em 2900 cm⁻¹, atribuído ao estiramento do grupo -C-H [15,16].

5.3.1.3 Caracterização da degradação biótica por DSC e TGA após exposição à composteira

Os valores de entalpia de fusão para a primeira e segunda varredura, tempo de cristalização e grau de cristalinidade são apresentados na Tabela 20.

O grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição em compostagem, foi determinado considerando-se o pico de fusão do primeiro aquecimento no DSC. As curvas endotérmicas para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição à compostagem, são apresentadas no Anexo 18.

Tabela 20 - Valores de entalpia de fusão, tempo de cristalização e grau de cristalinidade das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição à compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias

Amostras	1ª varredura		Cristalização	2ª varredura	
	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	t_c (min)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PE-virgem	128,53	44	0,88	130,51	45
PE-Bio-10 dias	155,40	53	1,29	160,54	55
PE- Bio-20 dias	166,40	57	1,35	158,99	54
PE- Bio-30 dias	119,31	41	1,33	119,75	41
PE-Bio-40 dias	137,31	47	1,22	128,75	44
PE-Bio-60 dias	149,38	51	1,16	147,43	50
PE-Bio-365 dias	152,40	52	1,31	154,35	53
PE-Bio-505 dias	179,48	61	1,20	165,68	57
PEOX ₁ -virgem	105,22	36	1,42	100,36	34
PEOX ₁ -Bio-10 dias	111,90	38	1,08	109,69	37
PEOX ₁ -Bio-20 dias	143,19	49	1,31	143,49	49
PEOX ₁ -Bio-30 dias	145,45	50	1,24	140,90	48
PEOX ₁ -Bio-40 dias	145,55	50	1,15	139,02	47
PEOX ₁ -Bio-60 dias	153,47	52	1,41	153,92	53
PEOX ₁ -Bio-365 dias	157,05	54	1,26	149,30	51
PEOX ₁ -Bio-505 dias	175,37	60	1,34	163,32	56
PEOX ₂ -virgem	106,59	36	0,90	113,80	39
PEOX ₂ -Bio-10 dias	131,81	45	0,95	125,67	43
PEOX ₂ -Bio-20 dias	173,92	59	1,47	176,78	60
PEOX ₂ -Bio-30 dias	140,66	48	1,28	139,24	48
PEOX ₂ -Bio-40 dias	132,82	45	1,29	134,82	46
PEOX ₂ -Bio-60 dias	145,78	50	1,35	151,12	52
PEOX ₂ -Bio-365 dias	128,58	44	0,68	128,5	44
PEOX ₂ -Bio-505 dias	188,62	64	1,20	169,89	58

Aumentando o tempo de exposição no processo de compostagem, os valores de X_c tendem a aumentar para amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂. Este aumento provavelmente está associado com os processos oxidativos e com a difusão de oxigênio e microrganismos nas regiões amorfas do polímero, promovendo cisão de cadeia, e conseqüentemente, a cristalização de moléculas menores [6,68].

Outra justificativa para o aumento do grau de cristalinidade das amostras após exposição foi discutida por Stark & Matuana (2004) [64], porém acredita-se que ocorra de

forma menos evidente que a já descrita. Segundo os autores, as poliolefinas podem sofrer processos de iniciação durante o processamento, causados principalmente pela introdução de cromóforos, tais como: resíduos do catalisador; grupos hidroperóxidos; grupos carbonílicos e duplas ligações. O LLDPE apresenta grande quantidade de ramificações ou substituintes, que implicam na existência de átomos de carbono terciário na cadeia principal, favorecendo a cisão da ligação C-H e a formação de radicais livres. Deste modo, se a iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero (HDPE ou LLDPE) ou grupos laterais presentes principalmente no LLDPE, pode ocorrer a formação de macrorradicais altamente reativos, e a propagação de reações de reticulação entre as cadeias do polímero [32,42].

Os valores da temperatura de fusão das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ após exposição em compostagem não apresentaram mudanças significativas (Anexo 19), devido ao fato de as mudanças iniciais de degradação ocorrerem primeiramente nas regiões amorfas do polímero, não afetando, deste modo, as regiões cristalinas. Por isso, a temperatura de fusão permanece inalterada [72].

O tempo de cristalização (t_c) das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ eleva-se com o aumento do tempo de exposição ao processo compostagem (Tabela 20). Esse resultado está coerente com o fato de que estas apresentam maior X_c após a exposição, e, portanto, necessitam mais tempo para ordenar os cristais.

A Figura 56 apresenta os termogramas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição em compostagem.

Com o aumento do tempo de exposição ao processo de compostagem, há um deslocamento da temperatura inicial e da temperatura máxima de degradação para valores superiores para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂. Esses aumentos evidenciam os aumentos observados nos valores de X_c .

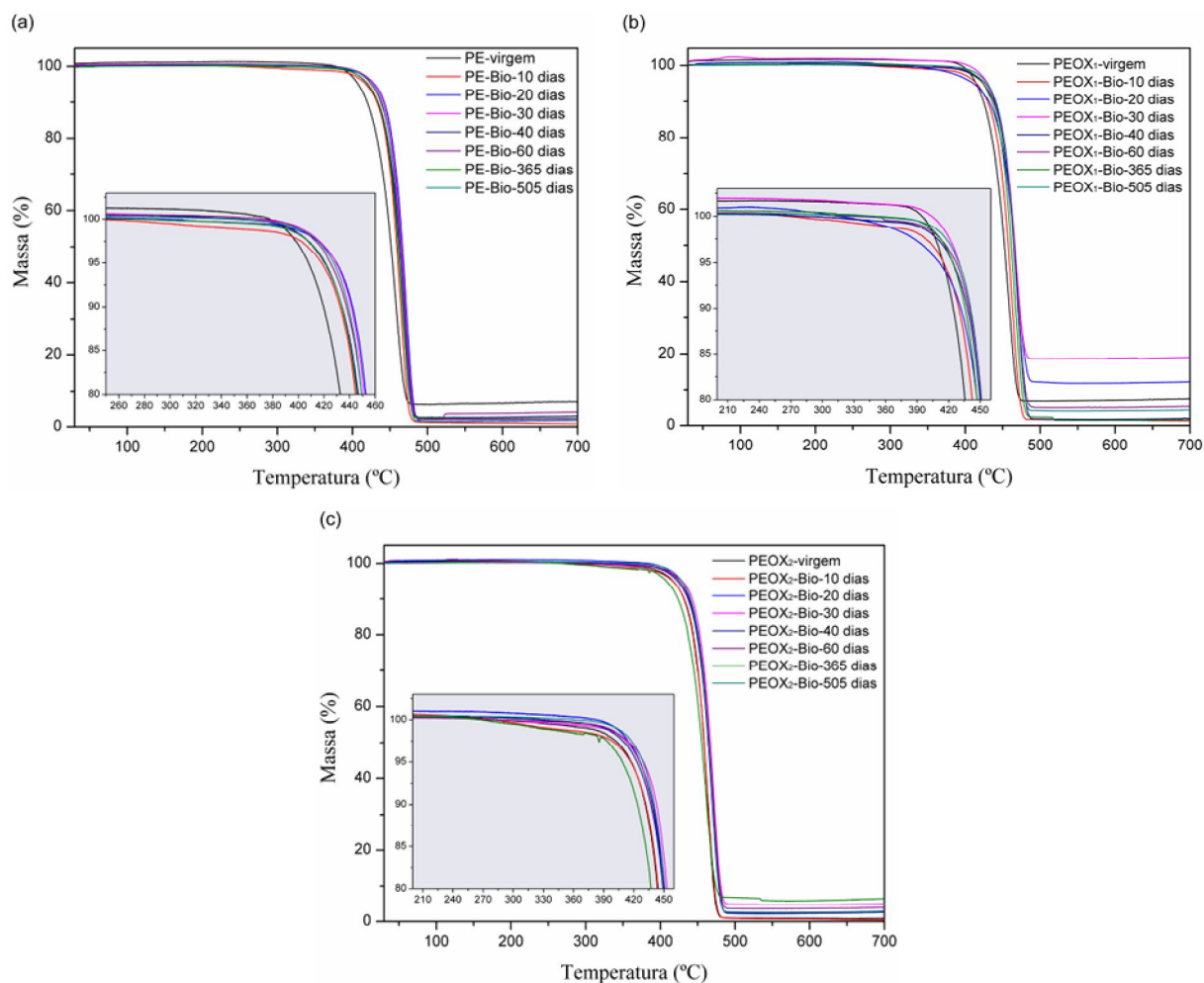


Figura 56: Termogramas das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição em compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.

No Anexo 20 são apresentados os valores de temperatura inicial, final e temperatura máxima de degradação e as porcentagens de perda de massa para todas as amostras expostas em compostagem.

5.3.1.4 Caracterização da degradação biótica por MO e MEV após exposição à compostagem

As superfícies das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição em compostagem, foram observadas por MO e MEV. A Figura 57 ilustra as imagens de Microscopia ótica (MO) para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após 60 e 505 dias de exposição em compostagem.

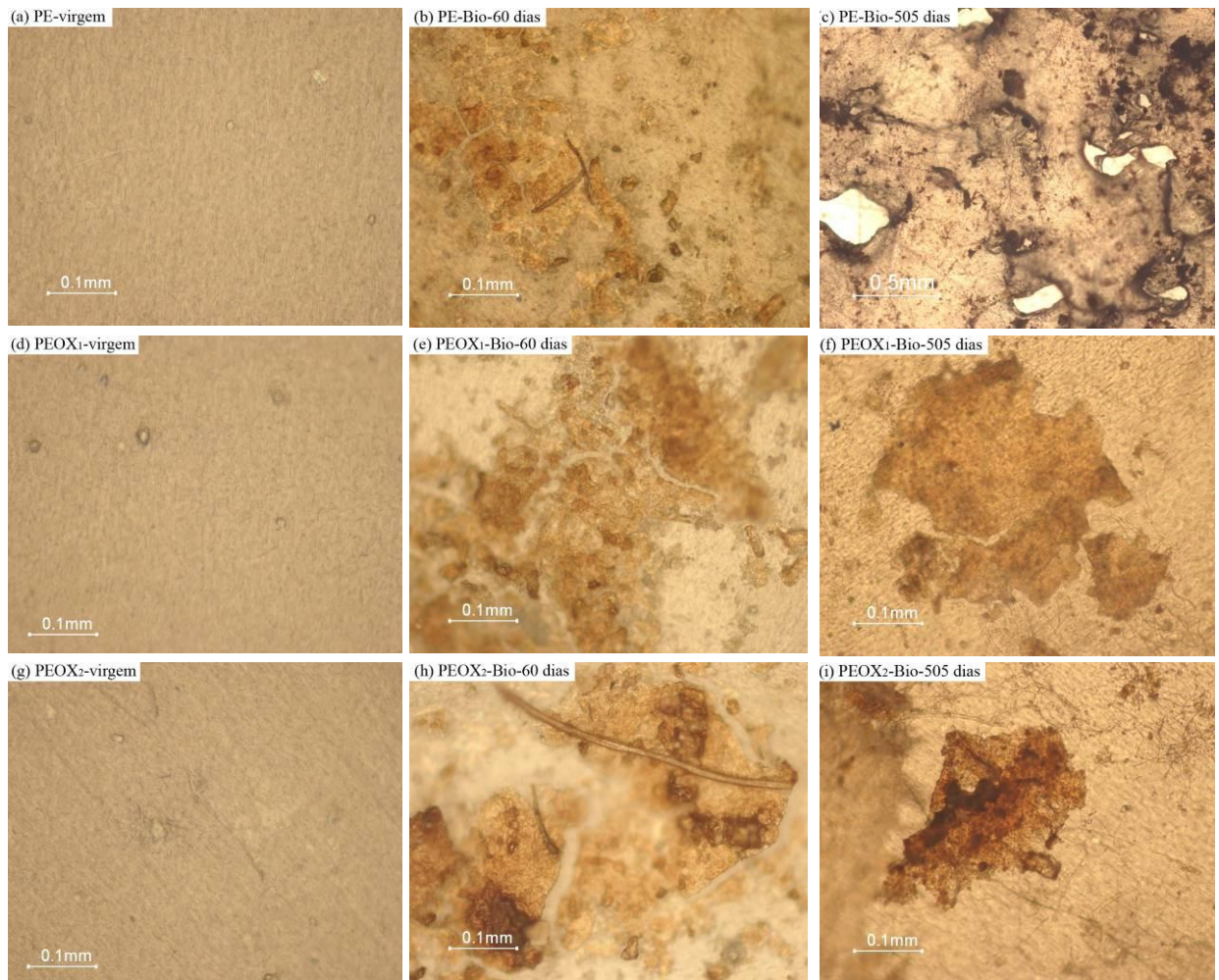


Figura 57: Micrografias óticas (MO) das amostras: (a, b,c) PE; (d, e, f) PEOX₁; (g, h, i) PEOX₂, antes e após 60 e 505 dias de exposição em compostagem.

Como pode ser observado nas análises de MO, as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ após a exposição em compostagem por 60 dias apresentam alterações de cor na superfície, o que pode ser decorrente da formação do biofilme e da excreção de pigmentos microbianos [6,10]. A Figura 58 ilustra as etapas da biodegradação de polímeros sintéticos.

A formação de biofilme se processa por: fixação dos microrganismos com cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente; consolidação dos microrganismos na superfície, aumentando a desorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana; ataque da enzima ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade e perda de estabilidade mecânica; acúmulo de água penetrando na matriz polimérica, causando intumescimento da mesma. Por

fim, observa-se alteração da coloração dos polímeros, podendo também ser causada pela excreção microbiana [6,115].

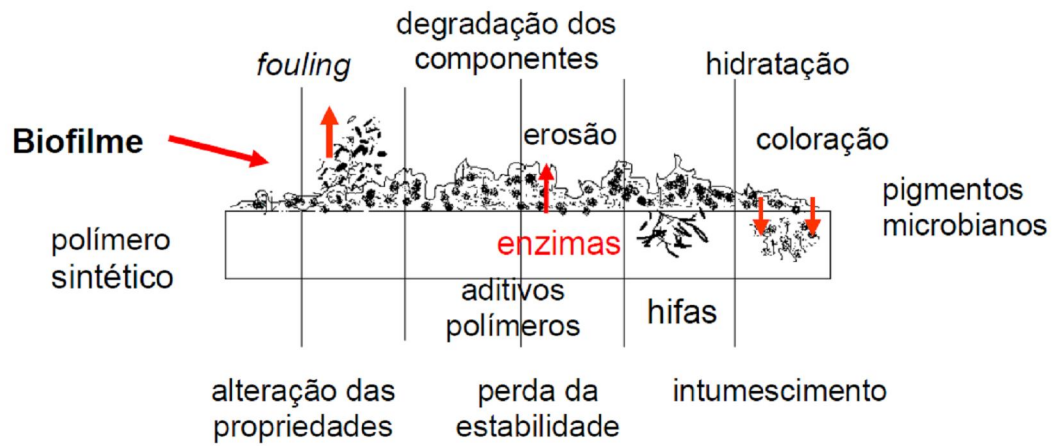


Figura 58: Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos [6].

As Figuras 59, 60 e 61 ilustram as micrografias eletrônicas para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, respectivamente, antes e após a exposição em compostagem por 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias.

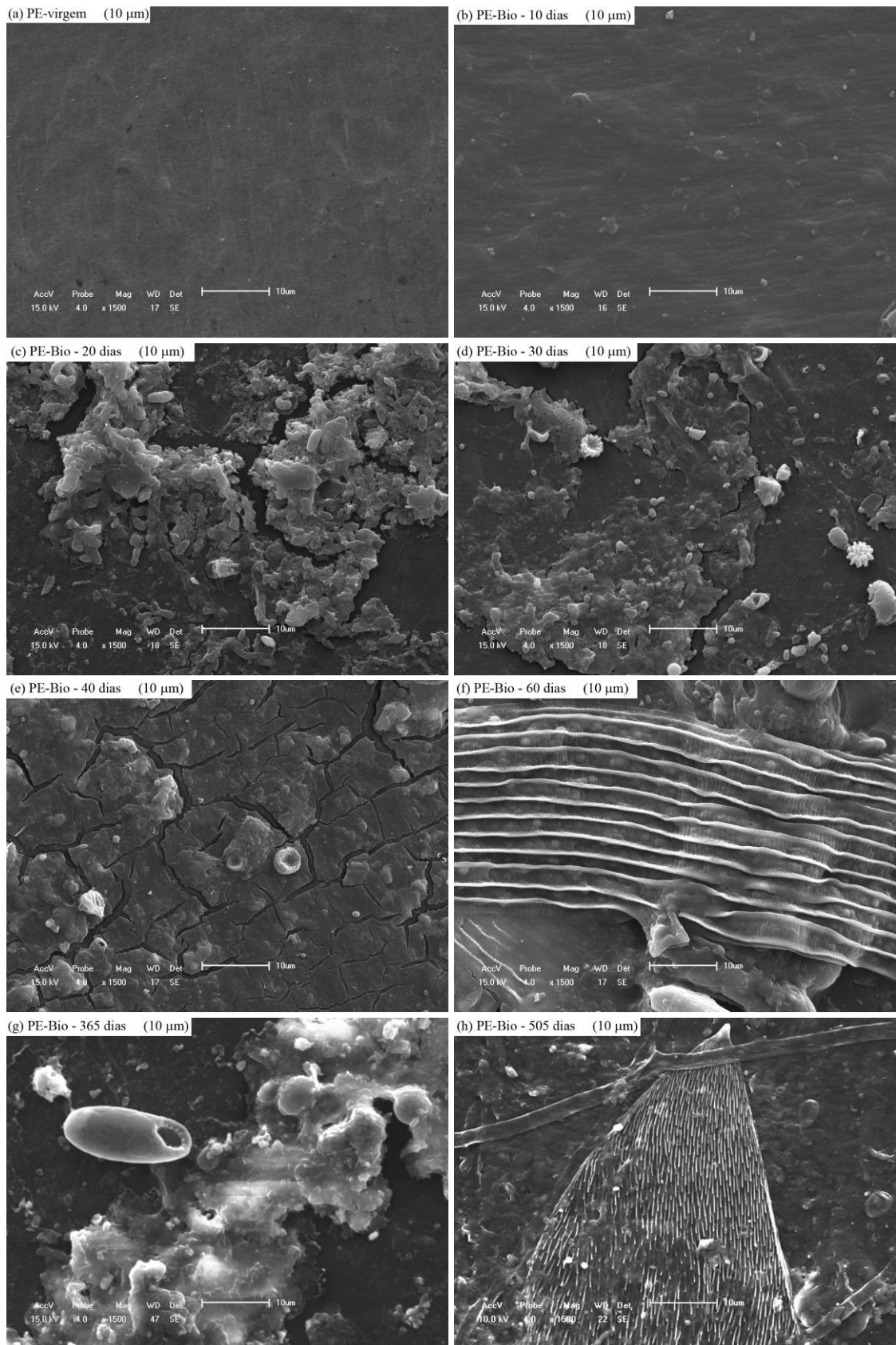


Figura 59: Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra PE, antes e após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de compostagem (aumento 1500 x).

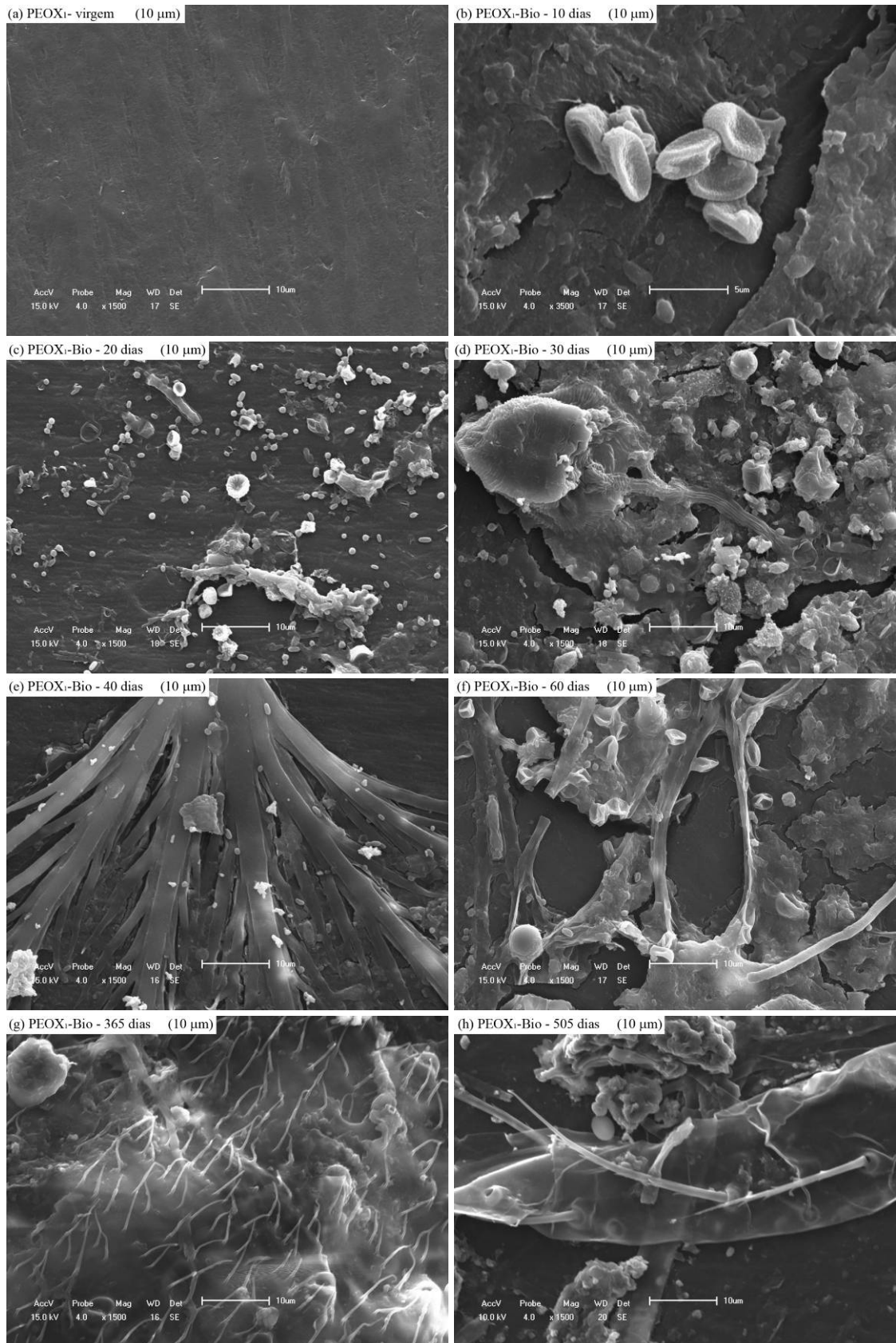


Figura 60: Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra PEOX₁, antes e após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de compostagem (aumento 1500 x).

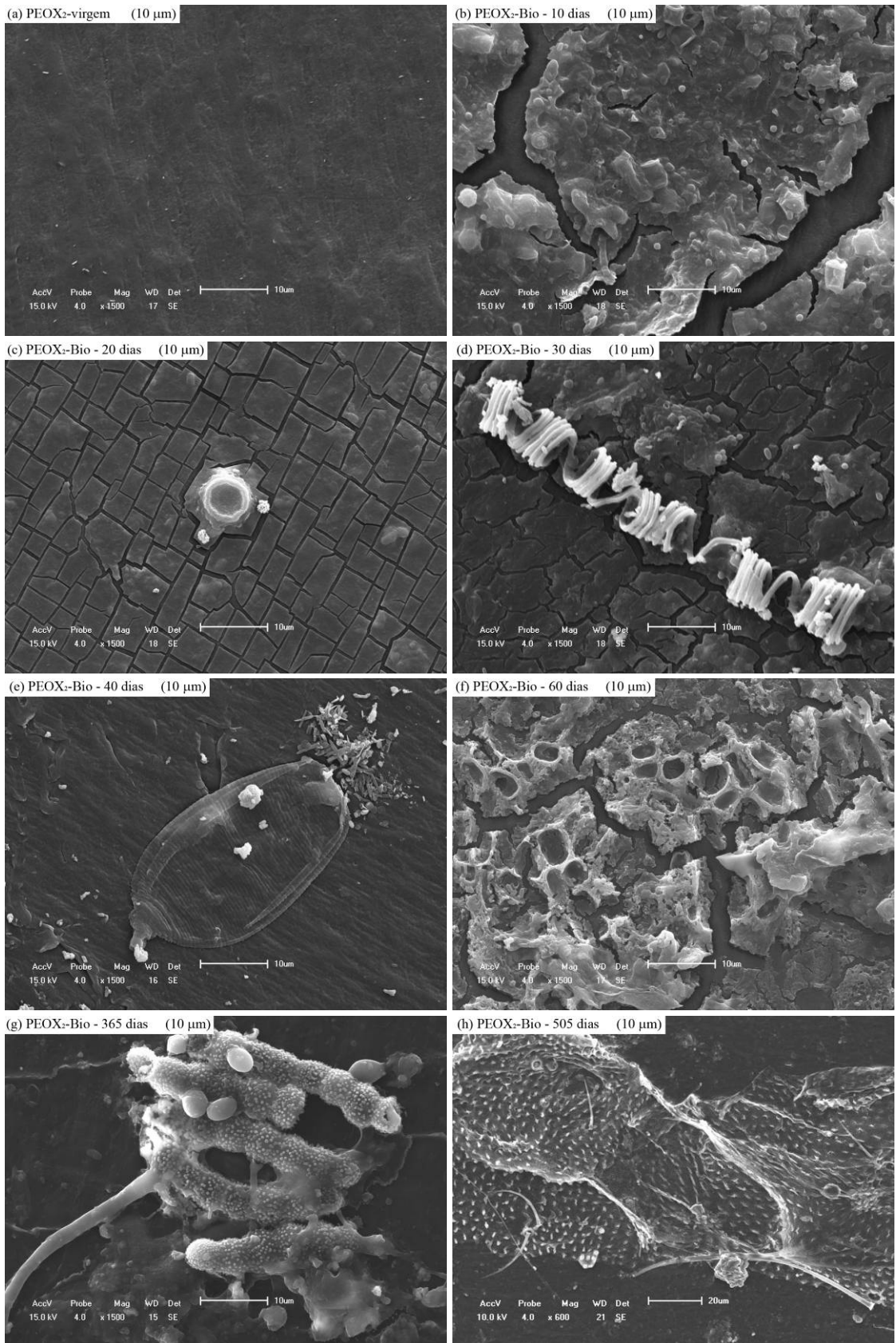


Figura 61: Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra PEOX₂, antes e após 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias de compostagem (aumento 1500 x).

As imagens das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂ antes da exposição ao processo de compostagem apresentaram uma superfície lisa, sem saliências, fissuras, poros, etc., identificadas pela letra (a) nas figuras 59, 60 e 61. A partir de 10 dias de exposição, foi possível identificar a presença de diversas colônias de microrganismos aderidos nas superfícies das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂. A adesão microbial aumentou com o passar do tempo e o biofilme sobre as superfícies apresentou-se mais denso e compacto [10,116].

Em algumas amostras pode ser observada a presença de fissuras, sem colonização de microrganismos dentro das mesmas. Bonhomme et al. (2003) [58] também observaram a formação de erosão na superfície das amostras expostas em meio de cultura, contendo colônias selecionadas de microrganismos. Segundo os autores, não houve crescimento de microrganismos dentro das fissuras, devido ao fato de os nutrientes de baixo peso molecular migrarem para a camada superficial do polímero, sendo bioassimilados pelos microrganismos.

5.3.1.5 Avaliação biológica dos microrganismos presentes no composto orgânico (composteira)

A avaliação microbiológica dos microrganismos presentes no composto orgânico, durante o processo de compostagem, permitiu identificar, através da análise macro e micromorfológica, diferentes colônias de microrganismos. A Figura 62 ilustra as imagens de algumas colônias observadas durante o experimento.

Os fungos *Geothrichum* spp, *Aspergillus niger* e *Rhizopus* spp, assim como as larvas de nematóides, foram observadas durante todo o processo de compostagem. O fungo *Penicillium* spp foi observado a partir de 30 dias e o *Fusarium* spp só foi observado com 30 dias de processo de compostagem.

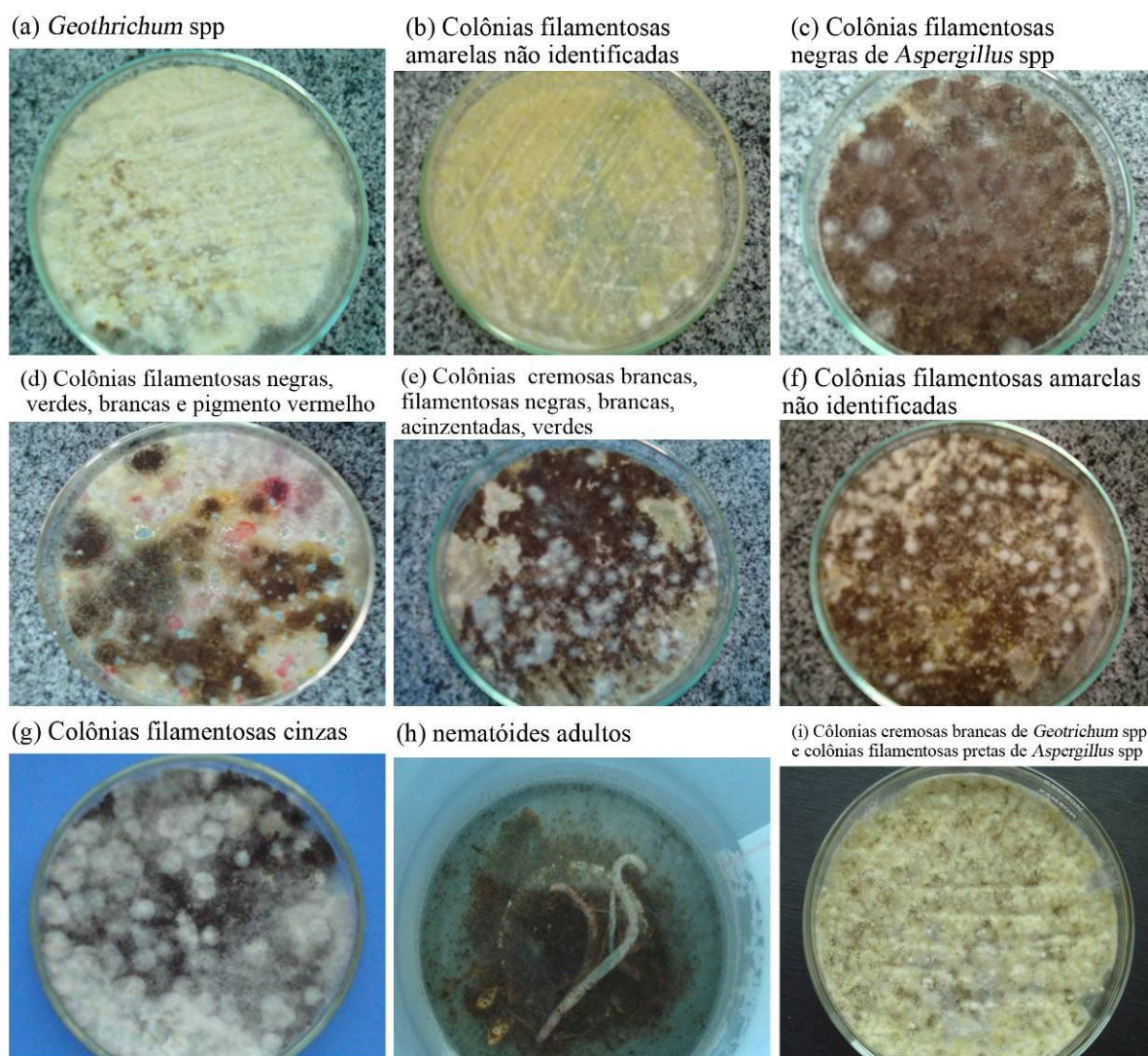


Figura 62: Macromorfologia dos microrganismos presentes no composto orgânico durante o período de compostagem.

A análise micromorfológica dos microrganismos identificados durante o processo de compostagem é apresentada na Figura 63.

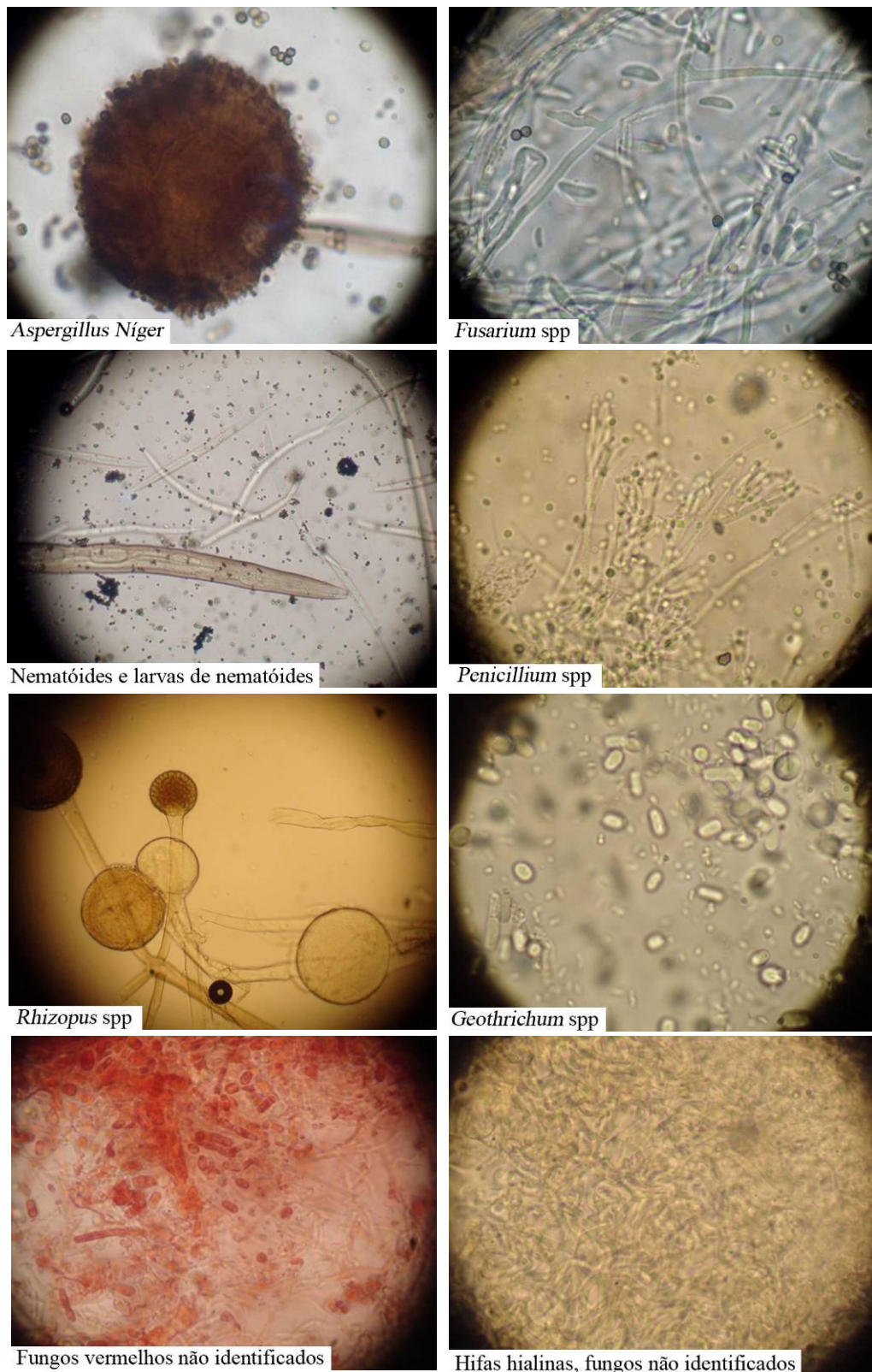


Figura 63: Microrganismos (fungos) identificados por MO durante o processo de compostagem (aumento 40 x).

Em resumo, no início do processo de compostagem todos os metais presentes no agente pró-degradante também são encontrados no composto orgânico, com acréscimo dos metais

Ba, K e Na. Com o tempo de compostagem foi observada redução dos metais Mg, K, N e Al e aumento na concentração de Ca, em relação ao composto orgânico com 0 dias (branco). A partir de 365 dias de compostagem constatou-se a presença de Pb, antes não detectado, com aumento na sua concentração com 505 dias de processo. O Mn, principal metal presente no aditivo pró-degradante e no composto orgânico, aumentou de forma significativa nas coletas de 365 e 505 dias, mas ainda assim encontra-se dentro dos limites recomendados para o solo (40 a 900 mg/kg).

Os espectros de FTIR das amostras não apresentaram bandas características de carbonilas e vinil terminal. Contudo, pequenas alterações atribuídas à deformação angular do grupamento (C-O) foram observadas após a exposição. A oxidação da cadeia dos polímeros possibilitou a interação dos microrganismos com as regiões amorfas, promovendo a cisão de cadeias, seguida de recristalização, e por consequência aumentos no grau de cristalinidade. O tempo de cristalização aumentou em função do aumento do X_c .

Foi possível constatar por MO alterações de cor da superfície dos filmes, podendo ser decorrente da formação do biofilme e da excreção de pigmentos microbianos. Por MEV foi possível identificar a presença de colônias de microrganismos aderidos nas superfícies das amostras, saliências, fissuras, poros e fragmentação da superfície, características que comprovam o processo de biodegradação dos filmes.

5.3.2 Avaliação da degradação biótica dos filmes de polietileno em solo simulado

Outro método para avaliar a degradação biótica de filmes de polietileno com e sem aditivo pró-degradante foi proposto. Trata-se de um método laboratorial, segundo norma ASTM G 160-03a onde amostras são avaliadas após 30, 60 e 90 dias de exposição.

O processo de degradação biótica das amostras PE-controle e PEOX₁-controle, em solo simulado, foi aplicado após exposição das mesmas ao envelhecimento acelerado por períodos de 72 e 144 horas.

As amostras PE-controle e PEOX₁-controle, armazenadas no escuro, envoltas por um papel pardo, também foram submetidas ao teste de biodegradação em solo simulado. Contudo, essas amostras não foram expostas ao envelhecimento acelerado.

5.3.2.1 Características do solo simulado

O solo simulado utilizado para a avaliação da degradação dos filmes poliméricos com e sem aditivo pró-degradante foi preparado a partir da mistura de solo fértil, de areia grossa e de esterco de cavalo.

Os ensaios de resistência à tração (ASTM D882) do tecido 100% algodão, realizados antes e após 5 dias de exposição em solo simulado, apresentaram os seguintes resultados (Tabela 21).

Tabela 21 - Média das propriedades mecânicas do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição ao solo simulado

Propriedades	Inicial (0 dias)	Final (5 dias)
Resistência à tração na ruptura (MPa)	14,3	10,55
Força máxima aplicada (N)	353,5	276,26

Os resultados obtidos para o teste do tecido de algodão em solo simulado demonstraram uma perda de 26,2% da resistência à tração na ruptura, abaixo do estabelecido na norma ASTM G 160-03 que é de 50%.

Os parâmetros: pH, sólidos voláteis, carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total foram avaliados antes e após o experimento. Os dados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Parâmetros analisados do solo simulado, antes e após o experimento

Parâmetros	Iniciais	Finais	Metodologia Utilizada
pH a 25°C	7,4	7,7	Potenciometria
Sólidos Voláteis (%)	15	13	Gravimetria
Carbono Orgânico Total (% em base seca)	6,68	6,29	Walkley-Black modificada
Nitrogênio Total (% em base seca)	0,44	0,40	Titulometria com destilação prévia
Fósforo Total (% em base seca)	0,20	0,15	Calorimetria

De acordo com a norma ASTM G 160-03a, o intervalo adequado de umidade durante o experimento é de 20 a 30 %. A Figura 64 mostra os valores de umidade do solo durante o período de experimento. Os valores de umidade foram registrados semanalmente após secagem do solo em estufa por 103 ± 5 °C durante 48 h.

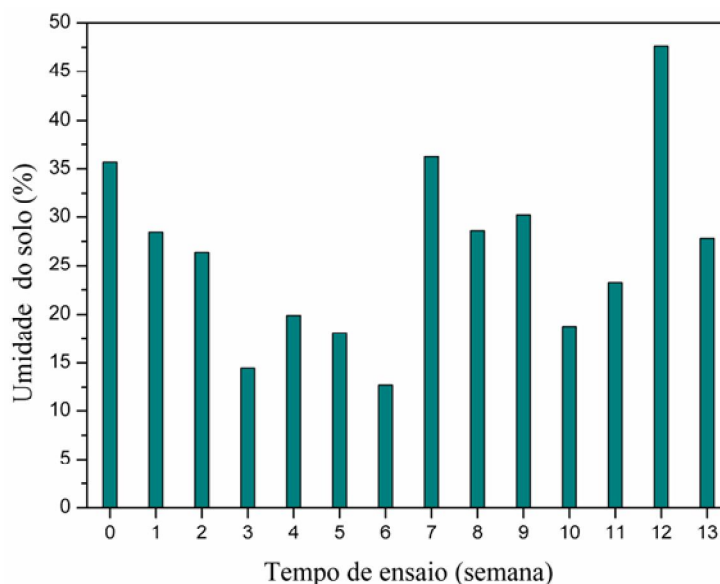


Figura 64: Resultados da análise de umidade do solo simulado durante o período de experimento.

Durante o maior tempo de experimento a umidade do solo manteve-se acima do valor mínimo previsto na norma. Os valores de umidade relativa do ar e os valores da temperatura ambiente registrados durante o período de experimento são apresentados no Anexo 21.

5.3.2.2 Caracterização da degradação biótica dos filmes de polietileno por FTIR após exposição em solo simulado

As amostras PE_c-S e PEOX_{1c}-S (controle, armazenadas no escuro), que não passaram por nenhum processo de iniciação, não apresentaram mudanças estruturais após exposição em solo simulado. Os espectros de FTIR são ilustrados no Anexo 22.

As amostras PE-72uv-S e PE-144uv-S, que foram submetidas ao processo de envelhecimento acelerado por 72 e 144 horas, respectivamente, seguido da exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias, não apresentaram novas bandas no espectro de FTIR que evidenciem o processo de degradação após a exposição no solo. Alguns eventos observados foram mudanças na região entre 1000 e 900 cm⁻¹, atribuídas à deformação angular do grupamento (C-O) (Figura 65 (a) e (b)). O mesmo foi observado para as amostras expostas na composteira.

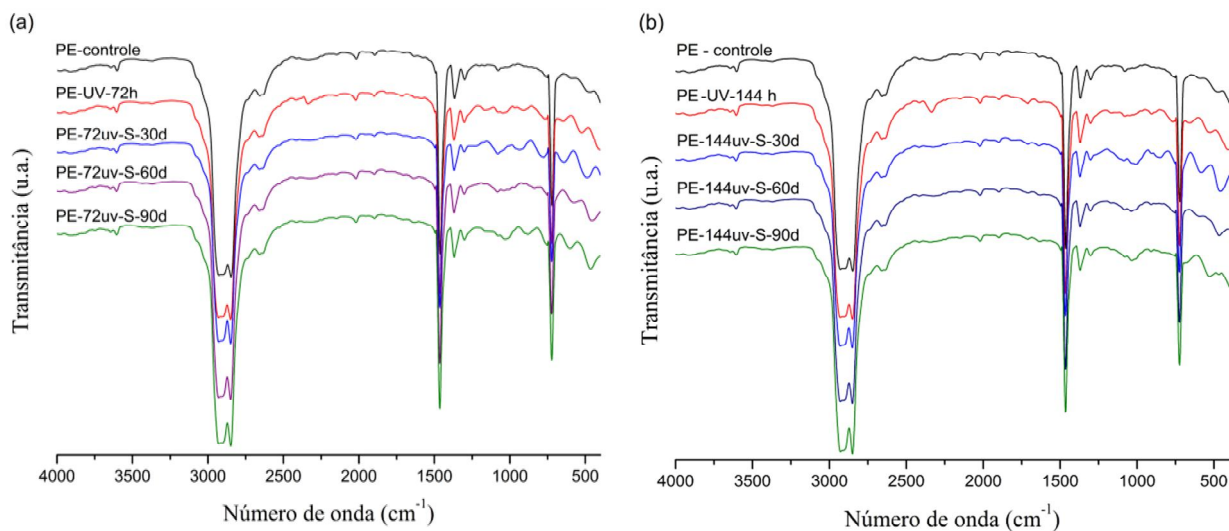


Figura 65: Espectros de FTIR da amostra PE submetida ao envelhecimento por: (a) 72 h e (b) 144 h, após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado.

As amostras PEOX₁-72uv-S e PEOX₁-144uv-S (Figura 66 (a) e (b)), que foram submetidas ao processo de envelhecimento acelerado por 72 e 144 horas, respectivamente, seguida da exposição em solo simulado por período de 30, 60 e 90 dias, apresentaram

aumento na região de absorção da banda carbonila (1712 cm^{-1}), a partir de 30 dias de exposição em solo simulado.

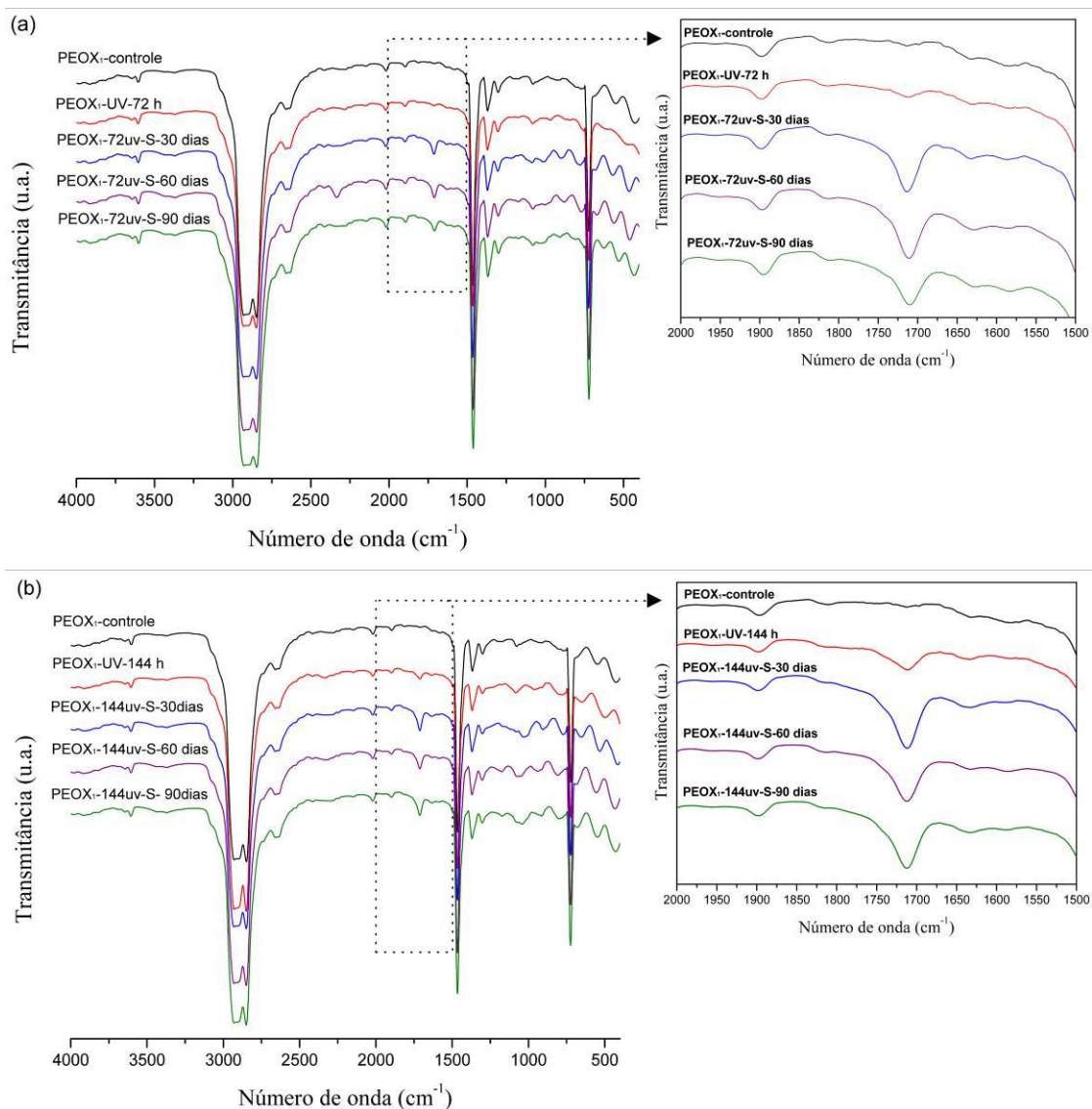


Figura 66: Espectros de FTIR da amostra PEOX₁ submetida ao envelhecimento por: (a) 72 h e (b) 144 h, após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado.

As bandas observadas entre $1070\text{ a }1030\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de grupos hidroxilas intermoleculares na cadeia principal do polímero. Isto sugere que a cadeia principal está sofrendo cisão, com a formação de grupos funcionais simples, incluindo ácidos (COOH) [27]. Segundo Weiland et al. (1995) [71], formação desses ácidos durante o processo de biodegradação resulta a partir da oxidação dos grupos metílicos terminais, presentes nas

longas e curtas cadeias ramificadas, devido a ação das enzimas produzidas pelos microrganismos.

Os aumentos nos picos carbonílicos foram visíveis somente para os filmes de polietileno contendo aditivo pró-degradante que passaram pelo processo de envelhecimento acelerado, seguido da exposição em solo simulado. Isto aponta os impactos sinérgicos de fatores abióticos e bióticos na degradação dos filmes de polietileno contendo aditivo pró-degradante [15].

O índice de carbonila, da amostra PEOX₁, envelhecida por 72 e 144 h, respectivamente, seguida da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias, é apresentado na Figura 67 (a) e (b).

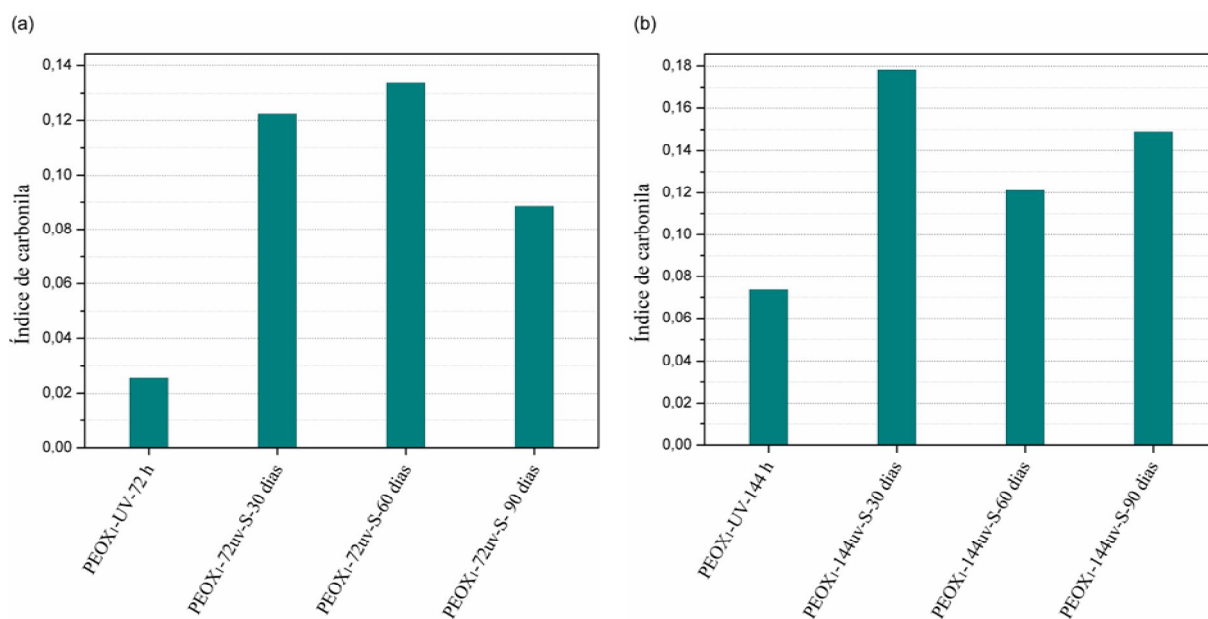


Figura 67: Índice de carbonila da amostra PEOX₁ envelhecidas por (a) 72 h e (b) por 144 h, após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado.

Para as amostras PEOX₁-72uv-S e PEOX₁-144uv-S, expostas em solo simulado, foi observado um aumento no índice de carbonila, desencadeado pelo processo de envelhecimento acelerado após 72 e 144 horas. A diminuição no IC observado para as amostras PEOX₁-72uv-S-90 dias (Figura 67 a), PEOX₁-144uv-S-60 dias e PEOX₁-144uv-S-90 dias (Figura 67 b) demonstra que o processo de biodegradação diminuiu o número de

grupos carbonílicos, como uma consequência da assimilação preferencial de cadeias oxidadas pelos microrganismos do solo [13, 58,66].

Segundo Weiland et al. (1995) [71], a diminuição na absorção da banda de carbonila (1712 cm^{-1}), observada pelos valores inferiores de IC, deve-se ao processo biótico ao qual as amostras foram submetidas. Parte da diminuição da absorção em 1712 cm^{-1} é compensada pelo aparecimento de carboxilatos em 1575 cm^{-1} .

Para as amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 72 e 144 h, seguida da exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias, foram observados pequenos aumentos nos índices de vinil terminal (Anexo 23).

Estudos realizados por Albertsson et al. (1987) [66] sobre amostras de PE degradadas bioticamente também revelaram diminuição no IC com o prolongado tempo de incubação. Segundo os autores, a luz UV ou os agentes oxidantes são necessários para a iniciação da biodegradação de materiais inertes como o polietileno. A diminuição dos picos característicos da carbonila e o aumento nas duplas ligações de vinil terminal ($905 - 915\text{ cm}^{-1}$) estão de acordo com os mecanismos de biodegradação do polietileno.

Os dados apresentados neste trabalho, juntamente com de outros autores [13,15,66, 118,119], sugerem claramente que a degradação abiótica do polietileno com aditivo pró-degradante quebra as ligações da cadeia e libera produtos da degradação, os quais lentamente são utilizados pelos microrganismos durante a fase de biodegradação do polímero.

5.3.2.3 Caracterização da degradação biótica por DSC e TGA após exposição em solo simulado

Os valores de entalpia de fusão para a primeira e segunda varreduras e os respectivos valores do grau de cristalinidade são apresentados na Tabela 23.

Para as amostras PE_c e PEOX_{1c}, que inicialmente não sofreram nenhum processo de iniciação, não foram observadas mudanças no grau de cristalinidade após 30, 60 e 90 dias de exposição.

Tabela 23 - Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e tempo de cristalização das amostras PE e PEOX₁, controle e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias

Amostras	1ª varredura		Cristalização	2ª varredura	
	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	t_c (min)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PE-controle	140,26	48	1,31	140,31	48
PE _c -S-30 dias	153,23	52	1,13	158,19	54
PE _c -S-60 dias	158,81	54	1,29	151,61	52
PE _c -S-90 dias	151,54	52	1,19	167,81	57
PEOX ₁ -controle	162,23	55	1,17	164,02	56
PEOX _{1c} -S-30 dias	160,66	55	1,09	167,64	57
PEOX _{1c} S-60 dias	162,85	56	1,24	168,38	57
PEOX _{1c} -S-90 dias	162,66	56	1,36	164,46	56
PE-controle	140,26	48	1,31	140,31	48
PE-UV-72 h	177,24	60	1,12	170,38	58
PE-72uv-S-30 dias	158,28	54	1,25	150,67	51
PE72uv-S-60 dias	171,89	59	1,16	167,41	57
PE-72uv-S-90 dias	167,10	57	1,33	146,74	50
PEOX ₁ -controle	162,23	55	1,17	164,02	56
PEOX ₁ -UV-72 h	162,23	55	1,05	164,02	56
PEOX ₁ -72uv-S-30 dias	172,42	59	1,30	163,37	56
PEOX ₁ -72uv-S-60 dias	173,40	59	1,11	167,23	57
PEOX ₁ -72uv-S-90 dias	160,25	55	1,48	148,65	51
PE-controle	140,26	48	1,31	140,31	48
PE-UV-144 h	169,19	58	1,11	166,39	57
PE-144uv-S-30 dias	162,22	55	1,26	154,93	53
PE-144uv-S-60 dias	189,04	65	1,14	166,52	57
PE-144uv-S-90 dias	150,16	51	1,35	145,56	50
PEOX ₁ -controle	162,23	55	1,17	164,02	56
PEOX ₁ -UV-144h	181,64	62	1,39	156,81	54
PEOX ₁ -144uv-S-30 dias	130,73	45	0,92	122,35	42
PEOX ₁ -144uv-S-60 dias	163,09	56	1,39	141,79	48
PEOX ₁ -144uv-S-90 dias	169,56	58	1,24	180,41	62

Com a exposição das amostras ao envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado (30, 60 e 90 dias), houve um aumento no grau de cristalinidade para as amostras PE e PEOX₁. O aumento no X_c observado na primeira varredura nas análises de DSC indica a assimilação pelos microrganismos de pequenas cadeias fortemente oxidadas, situadas principalmente na fase amorfa e formadas durante o processo de envelhecimento acelerado. Como se sabe, as lamelas cristalinas possuem baixa permeabilidade ao oxigênio, sendo, portanto, resistentes aos processos de oxidação. Deste modo, a oxidação é principalmente restrita à fase inter-lamelar amorfa do polímero [15,71].

Os aumentos da intensidade dos picos de carbonila e, conseqüentemente, os aumentos no índice de carbonila, conferem com os resultados de X_c.

As curvas endotérmicas das amostras PE e PEOX₁ antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias, são apresentadas no Anexo 24. Para ambas as amostras não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas de degradação.

Em algumas amostras (PE-S-60 dias, PE-S-90 dias, PE-144uv-S-60 dias e PEOX₁-144uv-S-90 dias) foram observados pequenos picos exotérmicos em torno de 105 °C.

Artefatos próximos ou sobrepostos à curva de fusão do material podem ocorrer quando o filme não é pressionado o suficiente sobre a base da panela do DSC. O aquecimento do filme pode ocasionar uma mudança na área de contato e, conseqüentemente, na resistência térmica entre o filme e a panela, originando o artefato. Após a fusão, os filmes apresentam bom contato com a panela e no segundo aquecimento este artefato não mais aparece [120].

Para os valores de t_c (Tabela 23), pode-se observar que há uma tendência a crescer com o aumento do tempo de exposição das amostras em solo simulado, sendo este proporcional a cristalinidade do material. As curvas exotérmicas relativas à cristalização são apresentadas em Anexo 25.

Na Tabela 24 são apresentados os valores de temperatura inicial, final e máxima de degradação e as porcentagens de perda de massa para as amostras PE e PEOX₁ controle e após a exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias. Os termogramas são apresentados no Anexo 26.

Tabela 24 - Valores de temperatura inicial, final e máxima de degradação e perda de massa das amostras PE e PEOX₁ controle e após 30, 60 e 90 dias de exposição em solo simulado

Amostras	Temperatura inicial - final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de massa (%)
PE-controle	441,85 - 478,36	460,55	98,65
PEc-30d	447,06 - 478,59	461,69	98,60
PEc-60d	445,82 - 478,87	462,60	98,23
PEc-90d	453,04 - 480,28	465,36	99,29
PEOX ₁ -controle	444,42 - 476,42	459,79	98,85
PEOX ₁ c-30d	447,01 - 480,73	463,16	96,94
PEOX ₁ c-60d	447,63 - 479,68	462,31	99,06
PEOX ₁ c-90d	456,49 - 478,07	466,77	96,78

Com o aumento do tempo de exposição em solo simulado, principalmente após 90 dias, há um deslocamento da temperatura inicial de degradação. Isso pode ser atribuído à difusão de oxigênio e microrganismos nas regiões amorfas do polímero, promovendo cisão de cadeia e recristalização. Esse mesmo comportamento também foi observado para as amostras expostas na composteira.

Na Tabela 25 são apresentadas as temperaturas inicial, final e máxima de degradação das amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 72 e 144 h, seguidas da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias. Os termogramas são apresentados no Anexo 27.

Na Tabela 25 observa-se que a temperatura inicial e a temperatura máxima de degradação são deslocadas para valores superiores após exposição em solo simulado, para ambas as amostras PE e PEOX₁. Isso pode ser atribuído à presença dos grupos funcionais polares introduzidos na cadeia polimérica, os quais desencadeiam os processos de cisão de

cadeia [41]. A cisão de cadeia permite que segmentos livres possam cristalizar mais facilmente. Desta forma, os aumentos nas temperaturas inicial e máxima de degradação estão associados com o aumento do grau de cristalinidade do material.

Tabela 25 - Valores de temperatura inicial, final e máxima de degradação e perda de massa para as amostras PE e PEOX₁, antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias

Amostras	Temperatura inicial - final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de massa (%)
PE-controle	441,85 - 478,36	460,55	98,65
PE-UV-72 h	444,08 - 478,20	460,57	99,20
PE-72uv-S-30 dias	447,06 - 478,03	462,50	98,38
PE72uv-S-60 dias	448,16 - 481,90	464,93	97,91
PE-72uv-S-90 dias	445,02 - 478,02	460,84	96,71
PEOX ₁ -controle	444,42 - 476,42	459,79	98,85
PEOX ₁ -UV-72 h	446,18 - 478,27	460,81	98,61
PEOX ₁ -72uv-S-30 dias	446,85 - 478,35	462,55	97,51
PEOX ₁ -72uv-S-60 dias	447,54 - 479,35	463,85	95,58
PEOX ₁ -72uv-S-90 dias	447,28 - 478,61	462,14	95,78
PE-controle	441,85 - 478,36	460,55	98,65
PE-UV-144 h	444,18 - 477,86	460,93	98,39
PE-144uv-S-30 dias	445,80 - 476,91	461,42	98,96
PE-144uv-S-60 dias	447,41 - 479,71	463,64	98,37
PE-144uv-S-90 dias	444,55 - 478,05	461,72	94,03
PEOX ₁ -controle	444,42 - 476,42	459,79	98,85
PEOX ₁ -UV-144h	442,55 - 477,74	460,94	98,36
PEOX ₁ -144uv-S-30 dias	445,43 - 480,13	462,75	97,14
PEOX ₁ -144uv-S-60 dias	449,01 - 482,34	465,01	97,93
PEOX ₁ -144uv-S-90 dias	447,27 - 479,98	463,27	98,38

5.3.2.4 Caracterização da degradação biótica por MEV após exposição em solo simulado

As micrografias eletrônicas (MEV) das amostras PE e PEOX₁, controle e após 72 e 144 horas de envelhecimento acelerado, foram apresentadas e discutidas na seção 5.2.1.3 (Figura 46).

Na Figura 68 são apresentadas as micrografias das amostras PE e PEOX₁ após a exposição em solo simulado por 60 e 90 dias. As figuras 69, 70, 71 e 72 apresentam as micrografias das amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 72 e 144 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição em solo simulado, por 60 e 90 dias.

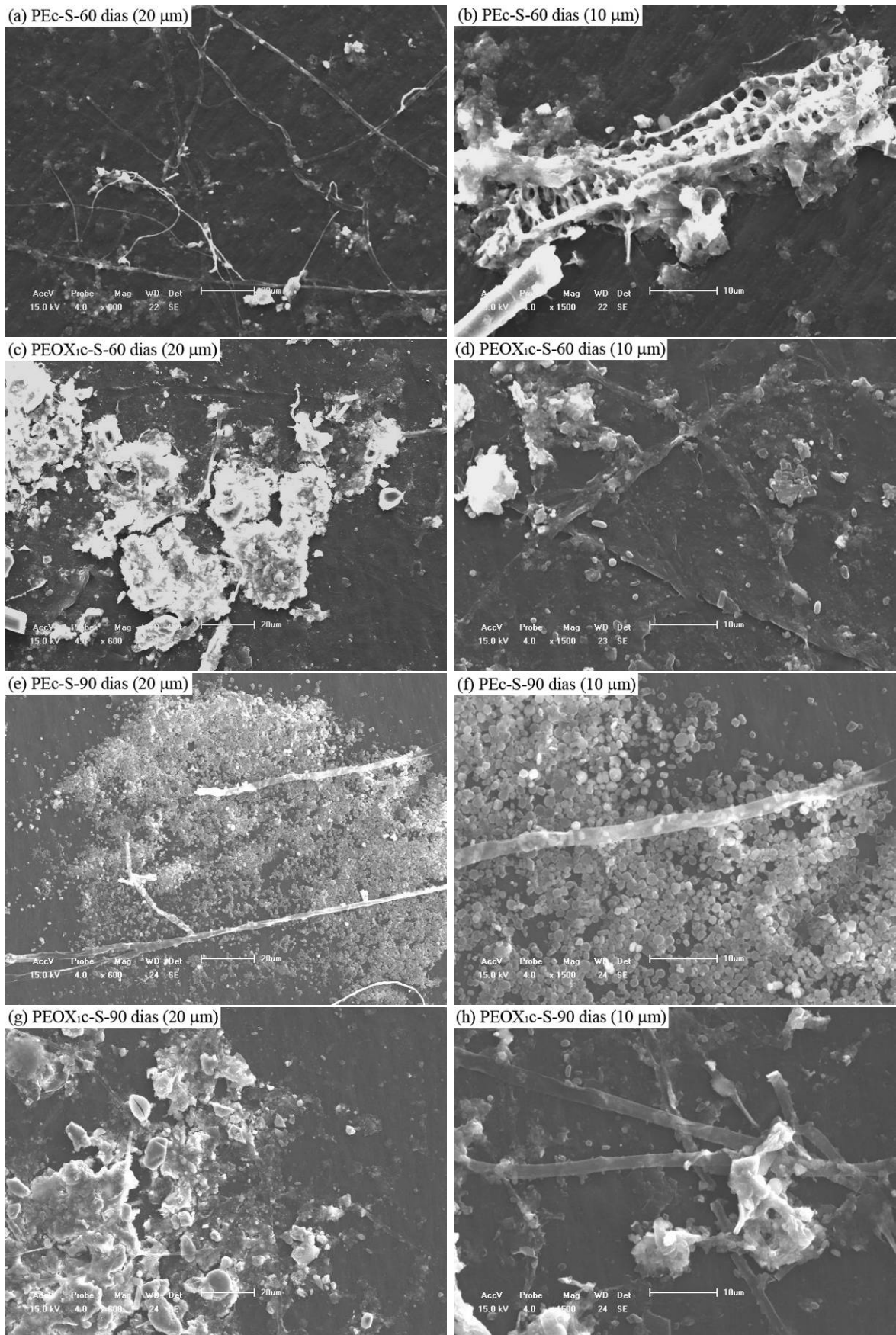


Figura 68: Micrografias eletrônicas das amostras PEC e PEOX_{1c} após 60 e 90 dias de exposição em solo simulado, respectivamente (aumentos 600 e 1500 x).

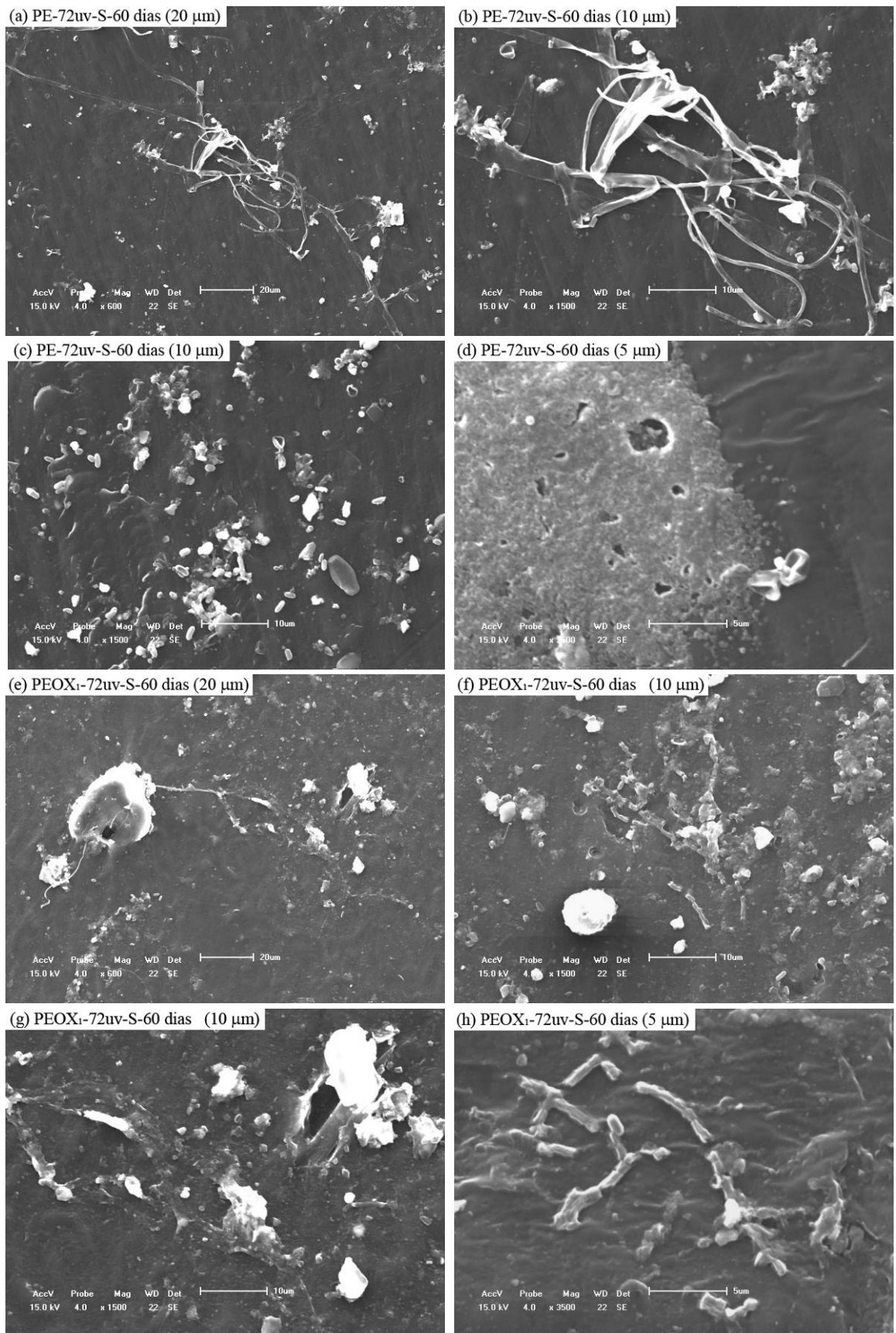


Figura 69: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 72 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 60 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).

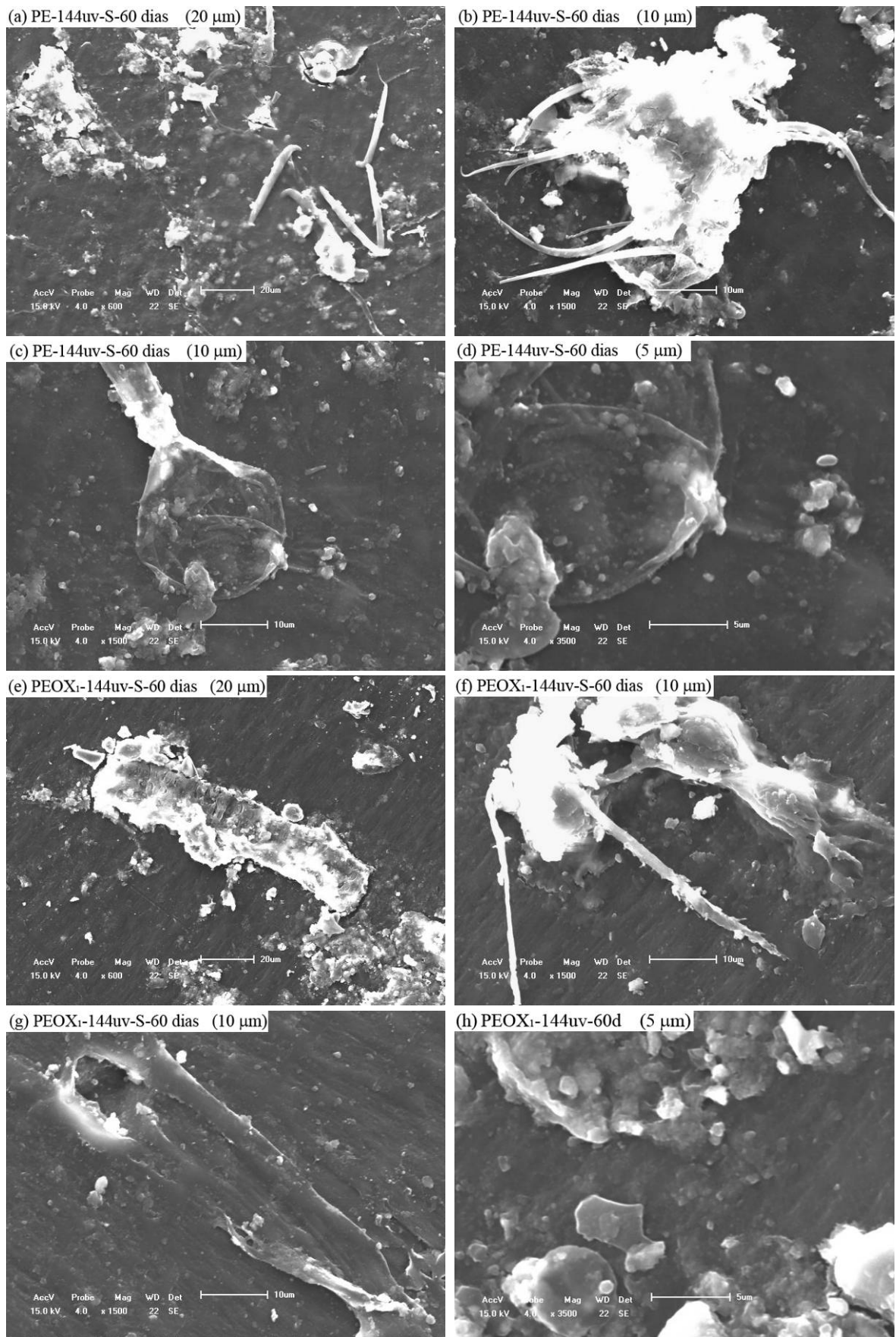


Figura 70: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 144 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 60 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).

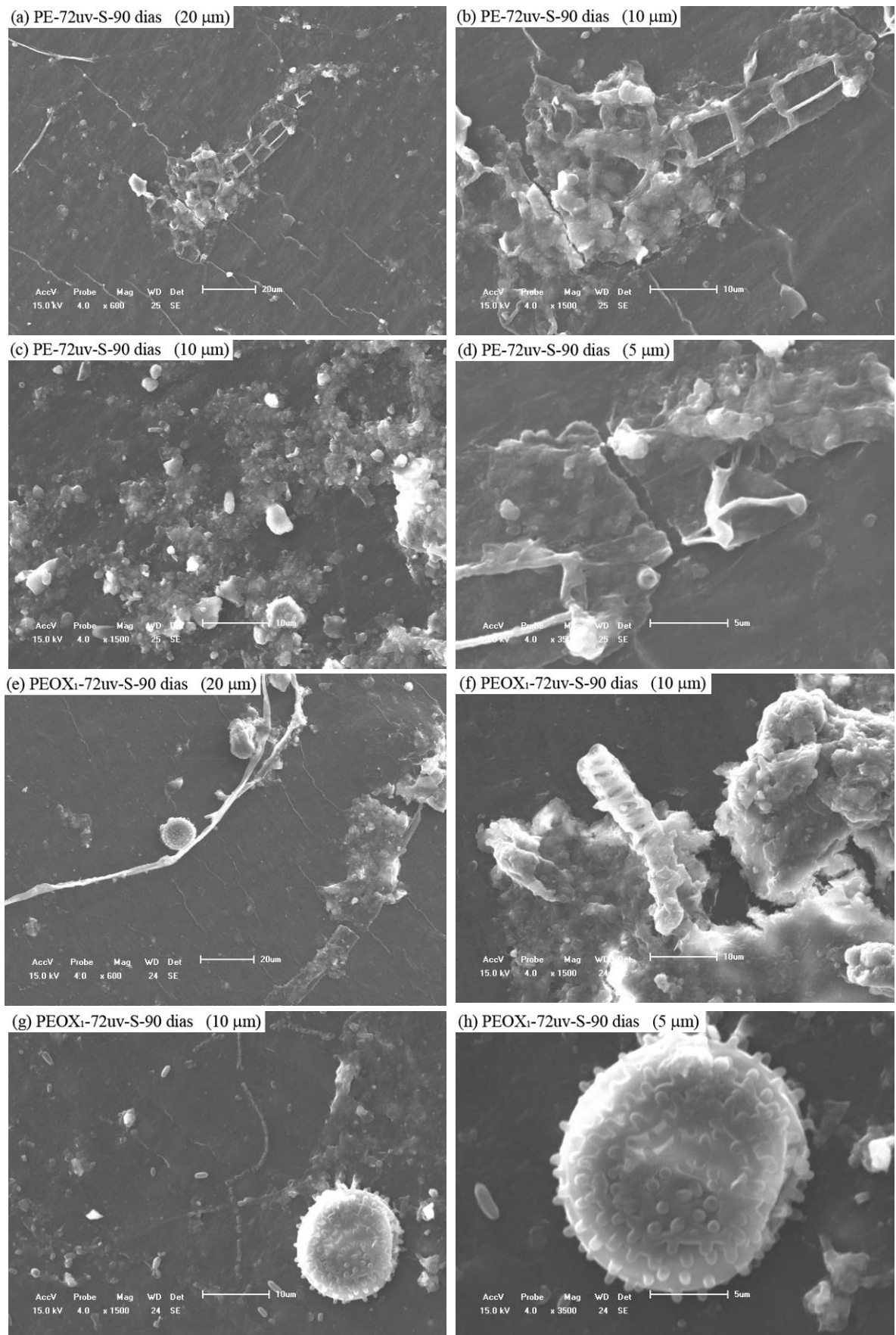


Figura 71: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 72 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 90 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).

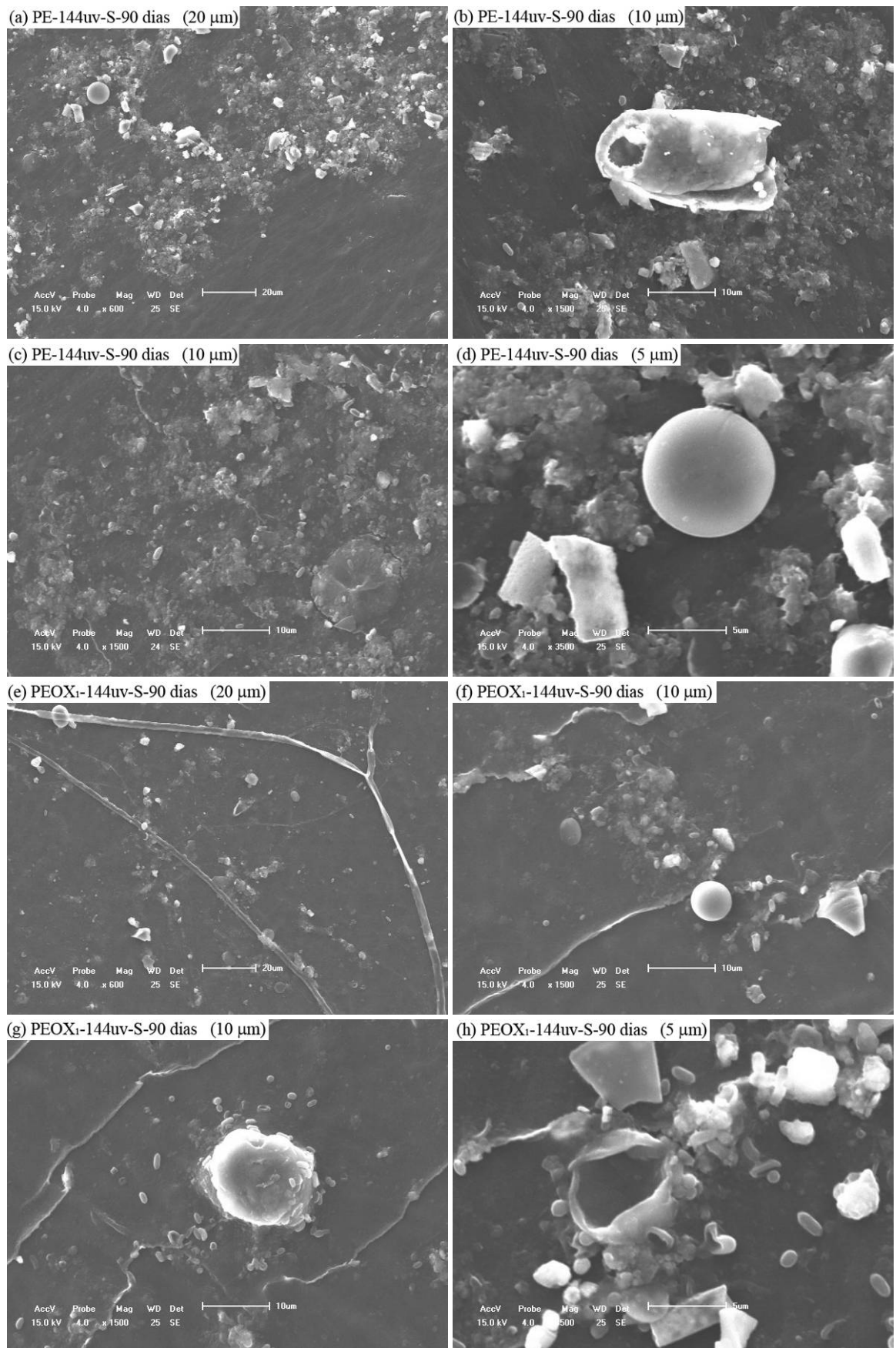


Figura 72: Micrografias eletrônicas das amostras PE e PEOX₁ envelhecidas por 144 h em câmara de envelhecimento acelerado, seguida da exposição por 90 dias em solo simulado, (aumentos 600 e 1500 x).

Nas micrografias pode ser observada a adesão microbial na superfície dos filmes expostos em solo simulado [10,13,15,116]. O comportamento dos microrganismos sobre a superfície dos filmes pode ser devido à penetração das hifas dos fungos dentro da matriz polimérica [116]. O crescimento de micélio sobre as superfícies dos filmes, envelhecidos ou não, indica a forte atividade metabólica dos fungos presentes no meio [15], provocando fissuras, buracos e a formação de uma densa camada de biofilme sobre a superfície de algumas amostras [28].

5.3.2.5 Avaliação biológica dos microrganismos presentes no solo simulado

A avaliação macromorfológica das amostras de solo simulado durante todo o experimento é apresentada na Figura 73.

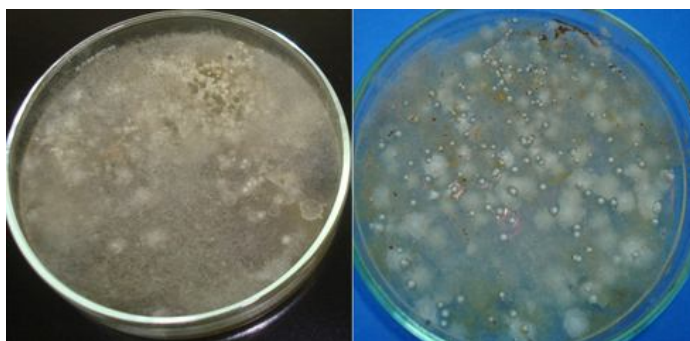


Figura 73: Macromorfologia dos microrganismos após 3 dias de incubação.

Durante o processo de exposição das amostras em solo simulado foi possível identificar a presença de nematóides e protozoários, além de: colônias cremosas brancas sugestivas de *Geothrichum* spp, colônias filamentosas brancas e cinzas sugestivas de *Mucor* spp, colônias filamentosas com pigmento rosa não identificadas, colônias filamentosas brancas não identificadas, colônias filamentosas verdes sugestivas de *Trichoderma* sp, colônias filamentosas cinza sugestivas de *Rhizopus* spp e colônias cremosas de bactérias não identificadas. Através da avaliação micromorfológica foram identificados os fungos apresentados na Figura 74.

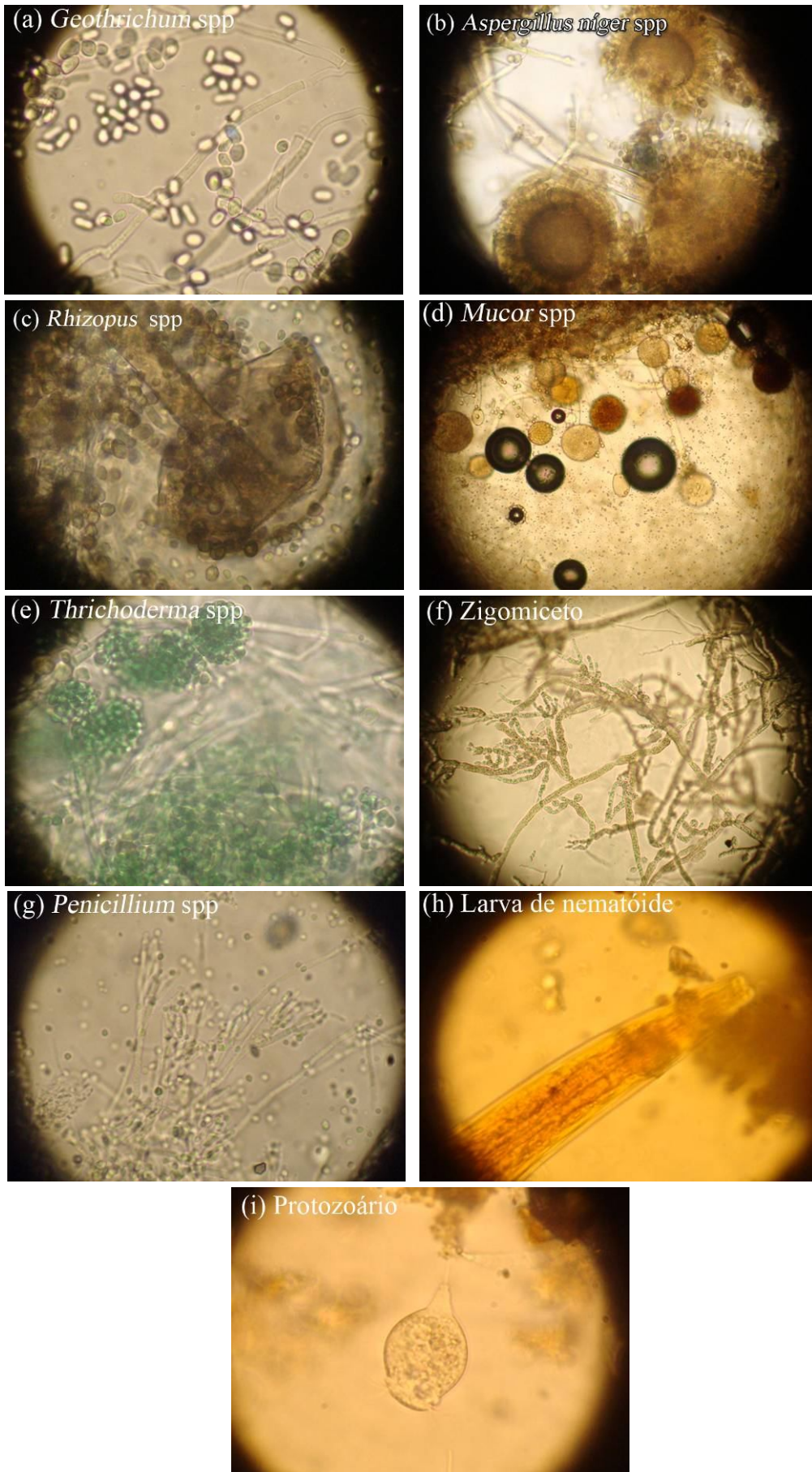


Figura 74: Fungos identificados no solo simulado após 30, 60 e 90 dias de processo (aumento 40 x).

5.4 Avaliação da fitotoxicidade do aditivo pró-degradante sobre crescimento e germinação de plântulas

Os testes de fitotoxicidade foram realizados de acordo com a Norma OECD 208, adaptada [93]. A fitotoxicidade do aditivo pró-degradante foi testada sobre as plantas escolhidas: aveia, rabanete e alface. Neste estudo foram feitas comparações das Plantas Controle em relação às Plantas do Tratamento. As plantas semeadas nos vasos sem a presença do aditivo pró-degradante foram denominadas Controle, já as plantas semeadas com aditivo pró-degradante foram denominadas de Tratamento.

A germinação das sementes teve início a partir do 4º dia de plantio. A germinação da alface ocorreu em tempos inferiores aos das outras culturas (rabanete e aveia). O ciclo completo de germinação deu-se no 14º dia, com a não germinação da muda de alface m5 Controle e da muda de aveia m5 Tratamento, como indicado pelas setas na Figura 75. A temperatura média registrada foi de $19,7 \pm 4,2^\circ\text{C}$ (ambiente) e $20 \pm 4,1^\circ\text{C}$ (interior estufa).

A Figura 76 apresenta o aspecto das plantas de alface, aveia e rabanete após 44 dias do plantio. Foi possível observar que as mudas plantadas tanto no controle como no tratamento não apresentaram nenhum tipo de anomalia ou patologia nas folhas e caules, apresentando um crescimento sadio durante todo o experimento.

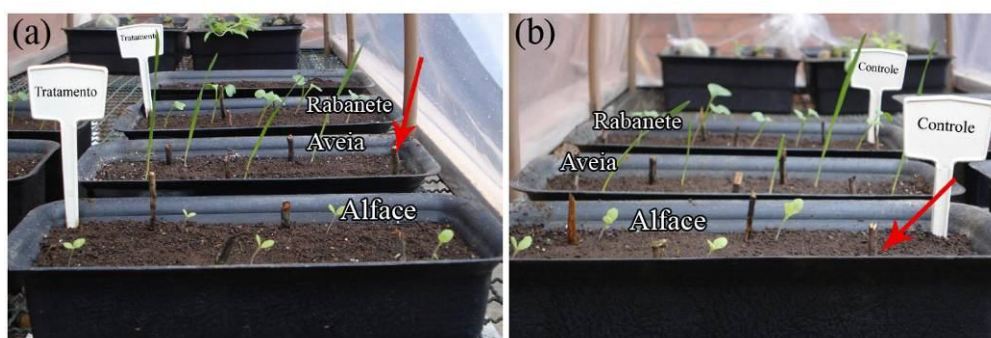


Figura 75: Ciclo de germinação das plantas de alface, aveia e rabanete; (a) Tratamento e (b) Controle.



Figura 76: Crescimento das mudas: (a) alface, (b) rabanete e (c) aveia.

Na Tabela 26 são apresentados os valores de peso seco e úmido das culturas controle e tratamento. Como se pode observar, houve um incremento de massa vegetal em todas as culturas cultivadas no tratamento em relação ao controle.

Tabela 26 - Valores de peso seco e úmido das culturas controle e tratamento

	Alface Controle	Alface Tratamento	Aveia Controle	Aveia Tratamento	Rabanete Controle	Rabanete Tratamento
Peso Seco (g)	0,78	0,88	0,89	1,09	2,45	3,76
Peso Fresco (g)	13,26	13,69	7,74	10,16	24,40	47,91

A Figura 77 apresenta as culturas de alface, aveia e rabanete, antes e após a secagem em estufa elétrica.



Figura 77: Alface, aveia e rabanete, antes e após a secagem em estufa elétrica por 48 h.

As análises de metais realizadas no solo no início do experimento e do aditivo pró-degradante são apresentadas na Tabela 27.

Como pode ser observado, as concentrações de todos os metais no solo, exceto manganês, estão acima das concentrações presentes no aditivo pró-degradante. Desta forma, após o experimento foram realizadas somente análises de manganês (Mn) dos tecidos vegetais de cada cultura (aveia, rabanete e alface) e comparadas entre as plantas controle e tratamento.

Tabela 27 - Análise de metais do solo e do aditivo pró-degradante utilizados no experimento de fitotoxicidade

Elementos	Aditivo pró-degradante (mg/kg)	Solo (mg/kg)	Limite de deteccção (mg/kg)
Alumínio	11,4	65754,1	0,1
Bário	-	42,0	0,1
Cádmio	-	-	0,02
Cálcio	63,70	2244,60	0,01
Chumbo	-	16,80	0,05
Cobalto	-	3,50	0,02
Cobre	2,27	40,70	0,01
Cromo	-	7,40	0,04
Ferro	13,40	37113,30	0,04
Magnésio	22,60	2396,80	0,01
Manganês	1717,71	138,00	0,01
Níquel	-	9,40	0,05
Potássio	-	1845,30	0,01
Sódio	-	474,70	0,01
Zinco	1,30	53,30	0,01

(-) Abaixo do limite de detecccção

Na absorcccção do manganês das plantas Tratamento em relação às plantas Controle, foi observado um aumento na concentracccção de 37% para a alface e 60% para a aveia (Tabela 28). As concentracccções para o rabanete mantiveram-se iguais tanto para o controle quanto para o tratamento, o que pode ser explicado pelo fato de esta cultura necessitar de maiores quantidades de manganês nas folhas para se desenvolver.

Tabela 28 - Análise de absorcccção de manganês dos tecidos vegetais

	Alface Controle	Alface Tratamento	Aveia Controle	Aveia Tratamento	Rabanete Controle	Rabanete Tratamento
Concentracccção (mg/kg)	126,64	173,68	84,56	135,34	117,4	117,4

Segundo Martins (2001) [114], o Mn nos vegetais está relacionado à respiração, sendo essencial para a enzima oxidante lactase. Sua deficiência pode afetar a agricultura no âmbito mundial.

Os valores em percentual de GRS (germinação relativa das sementes) e CRR (crescimento relativo das Raízes) (Equações 2 e 3, respectivamente), são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Parâmetros analisados nos testes de fitotoxicidade

Parâmetros	Alface	Aveia	Rabanete
GRS (%)	125	80	100
CRR (%)	-48,45	-4,64	-10,86

Os valores de GRS foram de 125% para a alface, devido a não germinação da muda m5 controle, e 80% para a aveia, devido a não germinação da muda m5 tratamento. Os valores de CRR foram negativos, devido ao crescimento radicular das plantas tratamento ser superior ao crescimento radicular das plantas controle.

As curvas de crescimento da alface, aveia e rabanete mostram um crescimento similar entre o controle e o tratamento, durante o período de experimento (Figura 78).

Os resultados observados na germinação e no crescimento das plantas mostraram que o aditivo não causou efeitos fitotóxicos, favorecendo o desenvolvimento das raízes e possibilitando um maior crescimento vegetativo das culturas pela possibilidade de o próprio aditivo doar os nutrientes (metais) indispensáveis ao crescimento.

As concentrações de Mn nos tecidos vegetais do tratamento encontram-se dentro das faixas consideradas adequadas (30 - 250 mg/kg) para o desenvolvimento das culturas [121].

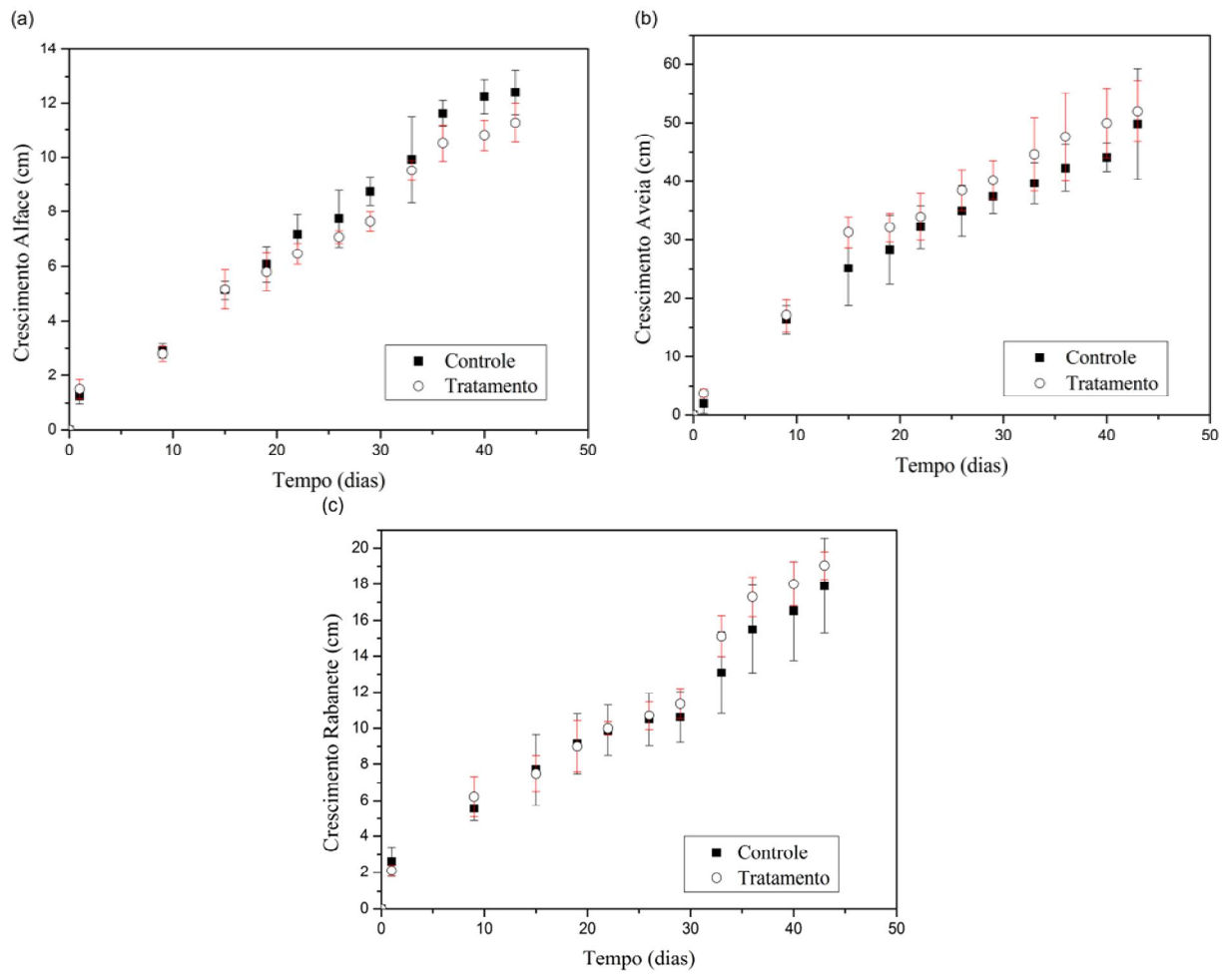


Figura 78: Curvas de crescimento de (a) alfafa, (b) aveia e (c) rabanete no teste de fitotoxicidade com aditivo pró-degradante.

5.5 Avaliação da capacidade de biosorção de metais por fungos *Pleorotus sajor-caju* sobre filmes de polietileno contendo aditivos pró-degradantes

A Figura 79 ilustra o processo de crescimento e frutificação do fungo *Pleorotus Sajor-caju* durante o período do experimento, nos diferentes substratos. A frutificação ocorreu de forma não homogênea nos diferentes substratos.

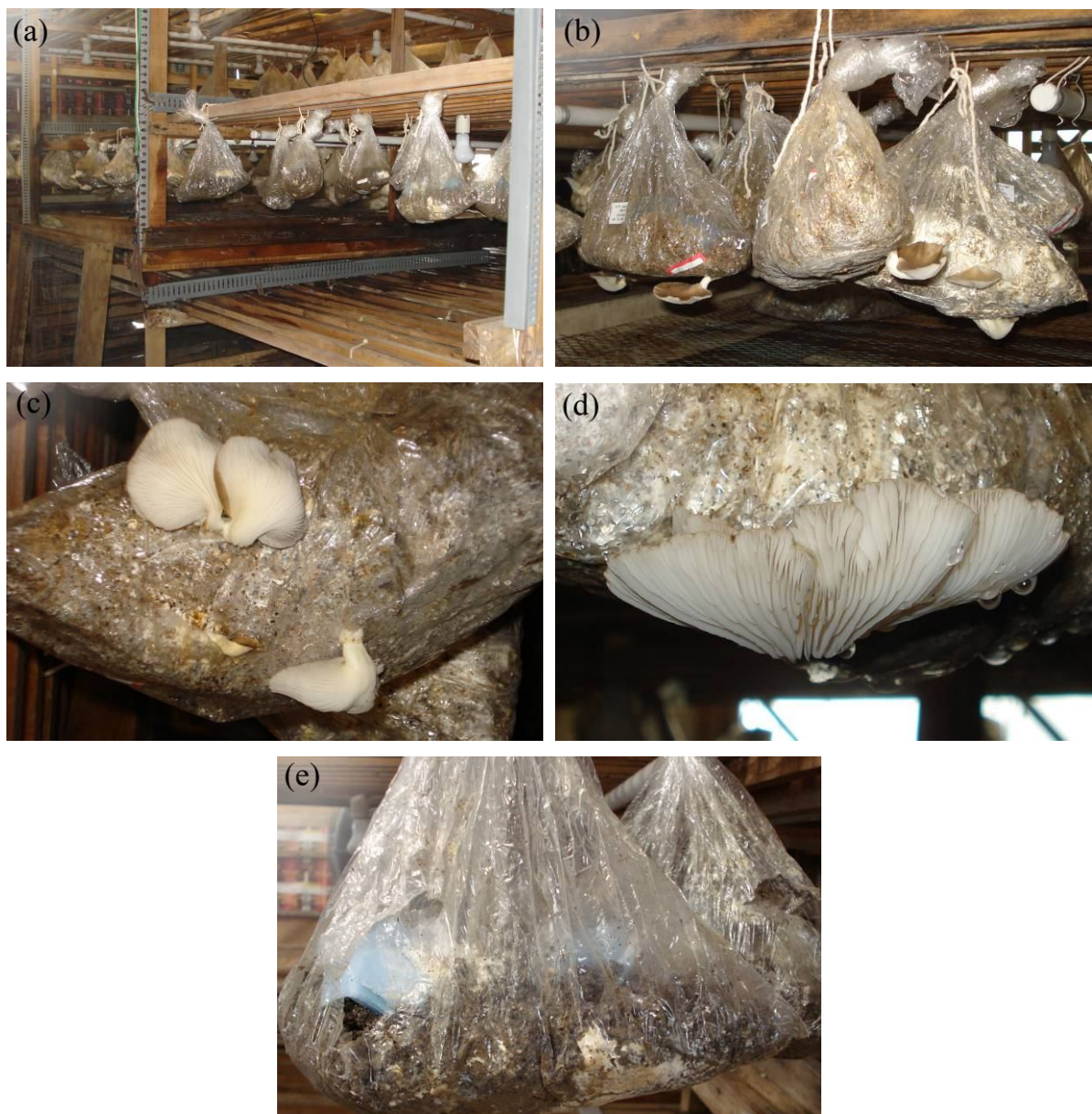


Figura 79: Crescimento e frutificação do fungo *Pleorotus Sajor-caju* durante o período do experimento: (a) vista geral da sala de incubação; (b, c, d) no substrato MPC; (e) no substrato contendo somente terra.

Foi possível observar que os fungos incubados no substrato MPC apresentaram maior frutificação (Figura 79 (b, c, d)) em relação aos demais substratos, comprovando que o desenvolvimento dos fungos é facilitado pelo substrato MPC. Os fungos incubados no substrato *t* não se desenvolveram (Figura 79 (e)).

Os dados relativos ao desenvolvimento dos fungos permitiram concluir que os fungos incubados nos substrato *t* (controle, PE e PEOX₂) não apresentaram crescimento fúngico significativo (Figura 80).

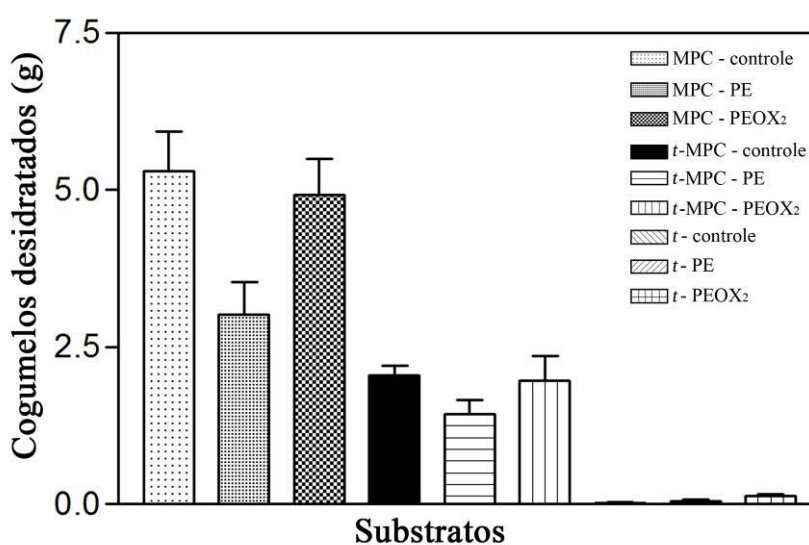


Figura 80: Massas fúngicas de *Pleurotus sajor-caju* desidratados, medidas durante o experimento, nos diferentes substratos.

Os fungos incubados nos substratos MPC – PEOX₂ e *t*-MPC – PEOX₂ (filmes com aditivo pró-degradante) apresentaram crescimento semelhante aos seus respectivos substratos controle (MPC - controle e *t*-MPC - controle), comprovando que a presença do aditivo pró-degradante não interferiu no desenvolvimento dos fungos. Nos substratos MPC - PE e *t*-MPC - PE, ambos contendo filmes de polietileno sem o aditivo, os fungos apresentaram crescimento inferior aos demais.

As análises de biosorção de metais pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* foram realizadas após a incubação dos fungos nos substratos MPC-controle, MPC-PE e MPC-PEOX₂ e em suas respectivas massas fúngicas (cogumelos desidratados) (Tabela 30). As análises de metais

foram realizadas somente sobre estes substratos, por apresentarem maior incremento de massa seca, ou seja, massas fúngicas de *Pleurotus sajor-caju* desidatados, como visto na Figura 89.

O bário que inicialmente estava presente somente no *masterbatch* foi observado após a incubação nos substratos: MPC-PEOX₂ e MPC-PE, neste último em maior concentração.

No substrato MPC-PEOX₂, em relação ao substrato MPC-controle, foi observado um aumento na concentração dos metais Zn, Na, Fe, Al e Ca. Esse aumento não foi verificado no substrato MPC-PE em relação ao MCP-controle. Os metais Cu e Mn presentes no substrato MPC-controle apresentaram uma diminuição em relação aos substratos MPC-PE e MPC-PEOX₂.

A análise da massa fúngica, que foi incubada no substrato MPC-PEOX₂, apresentou valores superiores na concentração dos metais Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn em relação às massas fúngicas dos substratos Controle e MPC-PE.

O fungo *P. sajor-caju* incubado no substrato MPC-PEOX₂ mostrou-se eficiente na remoção dos metais Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K Na e Zn, os quais foram observados no aditivo pró-degradante e no *masterbatch*.

Tabela 30 - Análise de metais dos substratos MPC - controle, MPC - PE, MPC - PEOX₂ e das respectivas massas fúngicas

Metais (mg/kg)	Agente pró-degradante	Master	Substrato: MPC-Controle		Substrato: MPC-PE		Substrato: MPC-PEOX ₂		Limite de detecção (mg/kg)
			Substrato (Pós-colheita)	Massa Fúngica (P. Sajor Caju)	Substrato (Pós-colheita)	Massa Fúngica (P. Sajor Caju)	Substrato (Pós-colheita)	Massa Fúngica (P. Sajor Caju)	
Al	11,410	9693,000	635,62	25,02	518,97	15,69	678,14	36,29	0,1
Ba	< L.D.	49,930	< L.D.	< L.D.	21,66	< L.D.	17,35	< L.D.	0,1
Cd	< L.D.	< L.D.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
Ca	63,700	131134,200	6756,58	206,44	5986,49	239,61	6987,18	412,93	0,01
Pb	< L.D.	< L.D.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Co	< L.D.	< L.D.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
Cu	2,270	< L.D.	4,25	4,15	3,73	3,82	3,6	4,28	0,01
Cr	< L.D.	< L.D.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Fe	13,400	248,280	1442,65	89,00	1338,88	58,65	2004,98	98,13	0,04
Mg	22,600	15264,980	1554,44	1704,49	1373,61	1328,80	1394,86	1819,39	0,01
Mn	1717,713	27,985	142,82	9,05	130,73	6,52	133,84	9,39	0,01
Ni	< L.D.	< L.D.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
K	< L.D.	513,240	5,99	31830,38	< L.D.	< L.D.	5,86	32465,85	0,01
Na	< L.D.	12676,340	237,70	587,80	235,73	376,67	286,49	728,77	0,01
Zn	1,296	2439,917	16,07	26,79	14,79	17,53	14,71	28,22	0,01

< L.D.: abaixo dos limites de detecção

*ND: nao determinado

6 CONCLUSÕES

Esta dissertação teve como proposta avaliar a degradação de filmes de polietileno (HDPE/LLDPE), com e sem a presença de aditivos pró-degradantes, por processos abióticos (luz/calor) e bióticos (compostagem e solo simulado), bem como avaliar a ação do aditivo pró-degradante sobre vegetais e fungos do gênero *Pleorotus Sajor-caju*. As principais conclusões deste trabalho encontram-se a seguir apresentadas.

1. Três processos distintos de iniciação à degradação de filmes de polietileno, com e sem a presença de aditivos pró-degradantes, foram estudados. O grau de cristalinidade foi semelhante para os três processos de iniciação, mas a cristalinidade dos polímeros contendo aditivo pró-degradante mostrou-se inferior a dos polímeros sem aditivo. O processo de iniciação realizado na estufa após 2712 h apresentou-se o mais efetivo para os filmes de polietileno aditivados com pró-degradantes a base de manganês, promovendo reduções significativas na cristalinidade das amostras, 63,7% para a amostra PEOX₁ e 60,1% para a PEOX₂, quando comparadas com a amostra PE, sem aditivo. Tanto a ação do envelhecimento acelerado como a ação do calor promoveram a oxidação da cadeia polimérica, observada pelo índice de carbonila. Contudo, 180 dias de exposição ao envelhecimento natural não foram suficientes para observar esse fenômeno.
2. No processo de compostagem das amostras durante 17 meses de exposição, concluiu-se que o aditivo agente pró-degradante, não foi eficiente para promover a degradação biológica dos filmes de polietileno. Durante este período foi observada a formação de biofilme. Os metais presentes no aditivo pró-degradante também foram identificados no composto orgânico (inicial), com acréscimo dos metais Ba, K e Na. Com o tempo de compostagem foi observada a redução dos metais Mg, K, N e Al e aumento na concentração de Ca, em relação ao composto orgânico inicial. O manganês, principal metal presente no aditivo pró-degradante, e no composto orgânico (inicial), aumentou de

forma significativa nas coletas de 365 e 505 dias. Contudo, encontra-se dentro dos limites recomendado para o solo (40 a 900 mg/kg).

3. O processo de iniciação abiótico, promovido nos filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes, após 72 e 144 h de envelhecimento acelerado, apresentou evidências de degradação, caracterizada pelo aumento do índice carbonila e do grau de cristalinidade, após exposição em solo simulado. A iniciação da degradação dos filmes de polietileno aditivados pelo envelhecimento acelerado favoreceu os processos bióticos subsequentes.
4. A eficiência dos aditivos pró-degradantes constituídos a base de manganês, na degradação biótica de filmes de polietileno somente se evidencia mediante oxidação induzida por processos abióticos de exposição ao calor e envelhecimento acelerado, para os tempos de exposição citados neste estudo.
5. As avaliações macro e micromorfológicas dos microrganismos presentes nos diferentes meios de exposição (composteira e solo simulado) permitiu identificar em ambos os meios: larvas de nematóides, fungos como: *Aspergillus niger*, *Rhizopus* spp, *Geothrichum* spp. O fungo *Penicillium* spp foi observado somente na composteira, após 30 dias de processo. De forma diferenciada, *Fusarium* spp, protozoários flagelados e ciliados foram evidenciados somente na composteira. Os fungos *Trichoderma* spp, *Mucor* spp, protozoários e zigomicetos foram evidenciados somente no solo simulado. Os diferentes microrganismos presentes nos diferentes meios foram fundamentais para que ocorresse a degradação dos filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes.
6. Os fungos *Pleurotus sajor-caju* incubados no substrato MPC-PEOX₂ (filmes que continham aditivo pró-degradante) mostraram-se eficientes na remoção dos metais Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K Na e Zn, também presentes no aditivo pró-degradante e no *masterbatch*.
7. Os resultados observados na germinação e no crescimento das plantas mostraram que o aditivo não causou efeitos fitotóxicos, favorecendo o desenvolvimento das raízes e

possibilitando um maior crescimento vegetativo das culturas, pela possibilidade de o aditivo doar os nutrientes (metais) indispensáveis ao crescimento. As concentrações de Mn nos tecidos vegetais encontram-se dentro das faixas consideradas adequadas (30 - 250 mg/kg) para o desenvolvimento das culturas. A presença do aditivo pró-degradante e dos aditivos comerciais (*masterbatch*) inseridos nas formulações do polietileno não apresentam efeitos fitotóxicos ao solo nem aos vegetais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSA, D.S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação um ensaio com polímeros. São Paulo: Moara, 2003.
- [2] WILES, D.M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1581-1592, 2006.
- [3] CHIPELLINI, E.; SOLANO, R. Environmentally Degradable Polymers and Plastics. In: *International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America*, 1989, Campinas. São Paulo. *Anais*. 1989. p. 15-20.
- [4] GRISA, A.M.C. Estudio de la degradation de los polimeros commodities em el medio ambiente. Tese (Doutorado), Universidade de Leon – ES, 2004.
- [5] SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, vol. 28, p. 65-72, 2005.
- [6] BRANDALISE, R.N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico). 2008. Tese de doutorado, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre.
- [7] SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 19, p. 634-643, 2008.
- [8] VOGT, N.B.; KLEPPE, E.A. Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, p. 659-663, 2009.
- [9] ALMOLIN, E.; OJEDA, T.F.M.; CAMARGO, F.A.O.; FORTE, M.M.C. Avaliação da degradação de poliolefinas contendo aditivos pró-degradantes. Trabalho apresentado ao 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.
- [10] KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A-M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, vol. 64, p. 1243-1252, 2006.
- [11] Revista Embanews. Ano 19 - Edição 228. Abril 2009.
- [12] Revista Embanews. Anuário Brasileiro de Embalagens. Os reflexos da economia. Janeiro 2007.
- [13] CHIPELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 81, p. 341-351, 2003.
- [14] OJEDA, T.F.M.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.C.; JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, p. 1-6, 2009.
- [15] CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; IMAM, S.H.; CHIPELLINI, E. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 1106-1114, 2010.
- [16] JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer Degradation and Stability*, vol.80, p. 39-43, 2003.

- [17] CHIPELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BACIU, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers: oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 2739-2747, 2006.
- [18] SCOTT, G. Green polymers. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, p. 1-7, 2000.
- [19] GROSS, R.A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, vol. 297, p. 803-807, 2002.
- [20] BOTELHO, G.Q.; MACHADO, A.; FRANGIOSA, A.; FERREIRA, J. P. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, p. 493-497, 2004.
- [21] CHIQUET, A. United States Patent, n. 4931488, 1990.
- [22] United States Environmental Protection Agency. EPA530-F-02-026a. Solid Waste and Emergency Response, 2002.
- [23] ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. O Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico, 2009.
- [24] ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil, 2009.
- [25] CÉZAR-MATOS, A. Pólo de reciclagem: uma proposta para implantação. In: 2º Forum Internacional de Resíduos Sólidos, Porto Alegre, 2009.
- [26] CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, O.R. da. A Reciclagem dos Resíduos Sólidos Urbanos e o uso das Cooperativas de Reciclagem. Uma alternativa aos problemas do Meio Ambiente. *Enciclopédia biosfera*, vol. 5, p. 1-16, 2009.
- [27] MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 1988-1993, 2010.
- [28] FONTANELLA, S.; BONHOMME, S.; KOUTNY, M.; HUSAROVA, L.; BRUSSON, J-M.; COURDAVAULT, J-P.; PITTERI, S.; SAMUEL, G.; PICHON, G.; LEMAIRE, J.; DELOR, A-M. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 1011-1021, 2010.
- [29] HUSAROVA, L.; MACHOVSKY, M.; GERYCH, P.; HOUSER, J.; KOUTNY, M. Aerobic biodegradation of calcium carbonate filled polyethylene film containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 1794-1799, 2010.
- [30] MARTELLI, S.M.; FERNANDES, E.G.; CHIPELLINI, E. Thermal analysis of soil-buried oxo-biodegradable polyethylene based blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 97, p. 853-858, 2009.
- [31] SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, vol. 26, p. 246-265, 2008.
- [32] DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2009.
- [33] LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, vol. 73, p. 429-442, 2008.
- [34] BRIASSOULIS, D. The effects of tensile stress and the agrochemical Vapam on the ageing of low density polyethylene (LDPE) agricultural films. Part I. Mechanical behaviour. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, p. 489-503, 2005.

- [35] SCOTT, G. Initiation processes in polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, p. 315-324, 1995.
- [36] WELSH, W.J. Thermal-oxidative Stability and Degradation of Polymer In: *Physical Properties of Polymers Handbook*, Editado por J.E.Mark, AJP Press, New York, cap. 43, p. 605-614, 1996.
- [37] PETERSON, J.D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 202, p. 775-784, 2001.
- [38] BARROS, A. Estudo sobre a blenda LDPE (virgem)/HDPE (reciclado): efeito do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades mecânicas, térmicas e no processo de degradação oxidativa. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade de São Carlos, 1998.
- [39] KAMIYA, Y.; NIKI, E. Oxidative Degradation In: *Aspects of Degradation and Stabilization of polymers*, Editado por HHG JELLINEK, Elsevier Scientific Company Amsterdam, Cap 3, p. 80-147, 1978.
- [40] ALLEN, N.S.; EDGE, M. *Fundamentals of polymer degradation and stabilization*. London: Elsevier, 1992.
- [41] KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A-C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 63p. 127-138, 1999.
- [42] WEON, J-II. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 14-20, 2010.
- [43] SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, p. 561-584, 2008.
- [44] PICKET, J.E.; MOORE, J.E. Photodegradation of UV screeners. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 42, p. 231-244, 1993.
- [45] <http://goldbook.iupac.org/UT07492.html>, acessado 25/10/2010.
- [46] CARRER, G.R. Avaliações deterioração natural de materiais poliméricos a partir de simulações teóricas dos níveis de R-UV observados no Brasil. *Anais In: Seminário de Iniciação científica do INPE*, 2006, São José dos Campos, SP. São José dos Campos, 2006.
- [47] SUPPAN, P. *Principles of Photochemistry*. London: Chemical Society, 1973.
- [48] ARNAUD, R.; DABIN, P.; LEMAIRE, J.; AL-MALAIKA, S.; CHOCHAN, S.; COKER, M.; SCOTT, G.; FAUVE, A.; MAAROUFI, A. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 46, p. 211-224, 1994.
- [49] HAMID, S.H.; HUSSAIN, I. *Handbook of polymer Degradation*. 2. ed. Revised and expanded. Edited by HAMID, S.H. Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [50] RANGARAJAN, P.; BHATTACHARYYA, D.; GRULKE, E. HDPE Liquefaction: Random Chain Scission Model. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 70, p. 1239–1251, 1998.
- [51] CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, vol. 23, p. 1302-1304, 1998.
- [52] GRIMA, S.; B-M, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE, F. Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical

Parameter Settings in Laboratory Simulations. *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 8, p. 183-195, 2002.

[53] PALMISANO, A.C.; PETTIGREW, C.A. Biodegradability of plastics. *Bioscience*, vol. 42, p. 680-685, 1992.

[54] EUBELER, J.P.; ZOK, S.; BERNHARD, M.; KNEPPER, T.P. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures, vol. 28, p. 1057-1072, 2009.

[55] American Society for Testing Materials. ASTM D – 883-99. Terminology Relating to Plastics, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, v. 801, 1999.

[56] ALBERTSSON, A.C.; BARENSTEDT, C.; KARLSSON, S. Abiotic degradation products from enhanced environmentally degradable polyethylene. *Acta Polymerica*, vol. 45, p. 97-103, 1994.

[57] BIKIARIS, D.; PAVLIDOU, E.; PRINOS, J.; ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E.; PANAYIOTOU, C. Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, p. 437-447, 1998.

[58] BONHOMME, S.; CUER, A.; DELORT, A.M.; LEMAIRE, J.; SANCELME, M.; SCOTT, C. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 81, p. 441-452, 2003.

[59] EI-SHAFEI, H.; EI-NASSER, N.H.A.; KANSOAH, A.L.; ALI, A.M. Biodegradation of disposable polyethylene by fungi *Streptomyces* species. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 62, p. 361-365, 1998.

[60] YAMADA-ONODERA, K.; MUKUMOTO, H.; KATSUYAYA, Y.; SAIGANJI, A.; TANI, Y. Degradation of polyethylene by a fungus. *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, p. 323-327, 2001.

[61] PEACOCK, A.J. Handbook of polyethylene structures, properties, and application. New York: Marcel Dekker, 2000.

[62] COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; DE SANTA MARIA, L.C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, p. 1-13, 2003.

[63] LOBO, H.; BONILLA, J.V. Handbook of plastics analysis. New York: Marcel Dekker, 2003.

[64] STARK, N.M.; MATUANA, L.M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, p. 1-9, 2004.

[65] HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI, E. Processing, heat and lights stabilization of polyolefins. *Seminário Técnico sobre Polímeros*, III, p. 57, 1984.

[66] ALBERTSSON, A-C.; ANDERSSON, S.O.; KARLSSON, S. The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 18, p. 73-87, 1987.

[67] SCHANABEL, W.; KIVI, J. Photodegradation- In: *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*. Edited by H.H.G.Jellinete, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Holanda, 5, p. 195-246, 1978.

[68] JABARIM, J.A.; LOFGREM, E.A. Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, p. 411-423, 1994.

- [69] HOEKSTRA, H.D.; SPOORMAKER, J.L.; BREEN, J.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. UV exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physic-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, p. 251-262, 1995.
- [70] GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, p. 385–397, 2003.
- [71] WEILAND, M.; DARO, A.; DAVID, C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, p. 275-289, 1995.
- [72] ROY, P.K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHOUDHARY, V. Degradation behavior of linear low-density polyethylene films containing prooxidants under accelerated test conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, p. 2726–2733, 2008.
- [73] ZHAO, X.; LI, Z.; CHEN, Y.; SHI, L.; ZHU, Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 268, p. 101–106, 2007.
- [74] DOTY, L.F. Uma Breve Visão Geral sobre Plásticos Biodegradáveis. 131St Street, Edmonton AB, Canadá, 1995.
- [75] KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIellini, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 2819-2833, 2006.
- [76] JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; PETERSEN, H. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1556-1562, 2006.
- [77] KOUTNY, M.; SANCELME, M.; DABIN, C.; PICHON, N.; DELORT, A-M.; LEMAIRE, J. Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1495-1503, 2006.
- [78] GLASS, J.E.; SWIFT, G. *Agricultural and Synthetic Polymers: Biodegradation and Utilization*. Washington, DC (United States): American Chemical Society, 1989.
- [79] PUTZKE, J.; PUTZKE, M.T.L. Os reinos dos fungos. v.1, Santa Cruz do Sul/RS – BR: EDUNISC, 1998.
- [80] VIDELA, H.A. *Biocorrosão, Biofouling e Biodeteriorização de Materiais*. Edgard Blücher, 1988.
- [81] <http://www.todabiologia.com/microbiologia/fungos.htm>. Acessado 16/07/2010.
- [82] ZADRAZIL, F.; PUNIYA, A. K. Studies on effect of particle size on solid state fermentation of sugar cane bagasse into animal feed using white-rot fungi. *Bioresource Technology*, vol. 54, p. 85-87, 1995.
- [83] CHAGAS, E.P.; DURRANT, L.R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajor-caju*. *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 29, p. 473-477, 2001.
- [84] PASZCZYNSKI, A.; PASTI-GRIGSBY, M.B.; GOSZCZYNSKI, S.; CRAWFORD, D. Mineralization of sulfonated azo dyes and sulfanilic acid by *Phanerochaete chrysosporium* and *Streptomyces chromofuscus*. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 58, p. 3598-3604, 1992.

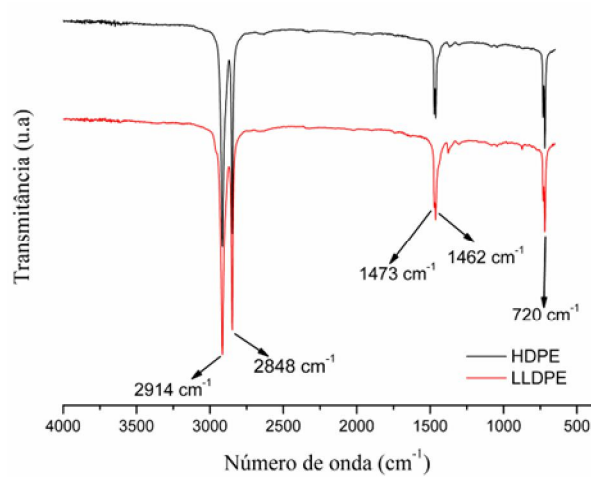
- [85] DA SILVA, S.M. Crescimento e capacidade de biosorção de metais por *Pleurotus sajor-caju*, em cultivo líquido e em cultivo sólido. 2007. Tese de Doutorado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul - BR.
- [86] KIEHL, E.J. Manual de compostagem. Maturação e qualidade do composto. Piracicaba. São Paulo - BR: 2002.
- [87] PROSAB. Programa de Pesquisa em saneamento Básico. Manual prático para a compostagem de bio-sólidos. Universidade Estadual de Londrina, 1999.
- [88] MOTA, J.P.; NETO, J.T.P.; CEBALLOS, B.S.O.; SOUZA, F.C. Contribuição para o estudo e avaliação da relação carbono nitrogênio na compostagem. Trabalho apresentado ao VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, PB, 2002.
- [89] ZUCCONI, F.; DE BERTOLDI, M. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. In: DE BERTOLDI, M.; FERRANTI, M.P.; L'HERMITE, P.; ZUCCONI, F. Compost: Production, Quality and Use. Elsevier, Barking, 1987.
- [90] DE BERTOLDI, M.; VALLINI, G.; PERA, A. The biology of composting: a review. Waste Management & Research, vol. 1, p. 157–176, 1983.
- [91] American Society for Testing Materials, ASTM G 160 – 03. Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial. United States, 2009.
- [92] EL-REHIM, H.A.A.; HEGAZY, E-A.S.; ALI, A.M.; RABIE, A.M. Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 163, p. 547–556, 2004.
- [93] OECD (1984c). Guideline 208: Terrestrial Plants, Growth Test. OECD Guidelines for Testing of Chemicals. OECD, Paris, 1984.
- [94] FERREIRA, A.G.; BORGHETTI, F.; Germinação: do básico ao aplicado. Porto Alegre, Artmed, 520p. 2004.
- [95] SOUZA S.A.M. Biotestes na Avaliação da Fitotoxicidade de Extratos Aquosos de Plantas Medicinais Nativas do Rio Grande do Sul. Monografia de conclusão de curso. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas - RS. 2005.
- [96] BANO, Z.; RAJARATHNAM, S. *Pleurotus* mushrooms. Part II. Chemical composition, nutritional value, post-harvest physiology, preservation and role as human food. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. Vol, 27, p. 87-158, 1988.
- [97] American Society for Testing Materials, ASTM G 154-00a. Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.
- [98] <http://www.caxias.rs.gov.br/cidade/index.php?codigo=9>, acessado 01/10/2010.
- [99] MASHIRA, A.; CHOUDHURI, M. A. Monitoring of phytotoxicity of lead and mercury from germination and early seedling growth indices in two rice cultivars. Water, Air and Soil Pollution, vol. 114, p. 339-346, 1999.
- [100] RÄNBY, B.; RABEK, J.F. Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymer. London: John Wiley & Sons LTD, 1975.
- [101] GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. Polymer Testing, vol. 21, p. 557–563, 2002.

- [102] MULTICOLOR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PIGMENTOS LTDA. Boletim técnico do *masterbatch*. Concentrado de cor para resinas poliolefinicas.
- [103] TIDJANI, A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, p. 465-469, 2000.
- [104] SETNESCU, R.; JIPA, S.; OSAWA, Z. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins - I. Thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, p. 377–383, 1998.
- [105] VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.M.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, vol.63, p. 253–260, 1999.
- [106] PABLOS, J.L.; ABRUSCI, C.; MARÍN, I.; LÓPEZ-MARÍN, J.; CATALINA, F.; ESPÍ, E.; CORRALES, T. Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 2057-2064, 2010.
- [107] KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A.C. Rapid Test Methods for Analyzing Degradable Polyolefins with a Pro-Oxidant System. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, p. 2309–2316, 2001.
- [108] RANA, S.K. Crystallization of High-Density Polyethylene–Linear Low-Density Polyethylene Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, p. 2599–2607, 1998.
- [109] SUAREZ, J.C.M.; BONELLI, C.M.C.; ELTOM, A.E.; MANO, E.B. 2005 - Comportamento fisico-quimico de uma mistura LDPE/HDPE irradiada: Efeito da atmosfera. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol. 2, p. 18-23, 2005.
- [110] MAZUR, L.P.; AMARAL, F DE.; LOPES, R.V.V.; SCHNEIDER, A.L. S.; PEZZIN, A.P.T. Estudo da degradação de embalagens plásticas oxidegradáveis expostas ao intemperismo natural. Trabalho apresentado ao 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.
- [111] YANG, R.; LIU, Y.; YU, J.; WANG, K. Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1651-1657, 2006.
- [112] CHABIRA, S.F.; SEBAA, M.; G’SELL, C. Influence of Climatic Ageing on the Mechanical Properties and the Microstructure of Low-Density Polyethylene Films. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, p. 2516–2524, 2008.
- [113] TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. Boston: Irwin McGraw-Hill, 1993.
- [114] MARTINS, I.; LIMA, I.V. de. *Ecotoxicologia do manganês e seus compostos*, Salvador, CRA 2001.
- [115] FLEMMING, H.C. Relevance of biofilms for biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, p. 309-315, 1998.
- [116] ZAHRA, S.; ABBAS, S.S. MAHSA, M-T.; MOHSEN, N. Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by isolated fungi in solid waste médium. *Waste Management*, vol. 30, p. 396–401, 2010.
- [117] RES BRASIL. Boletim técnico do aditivo pró-degradante.

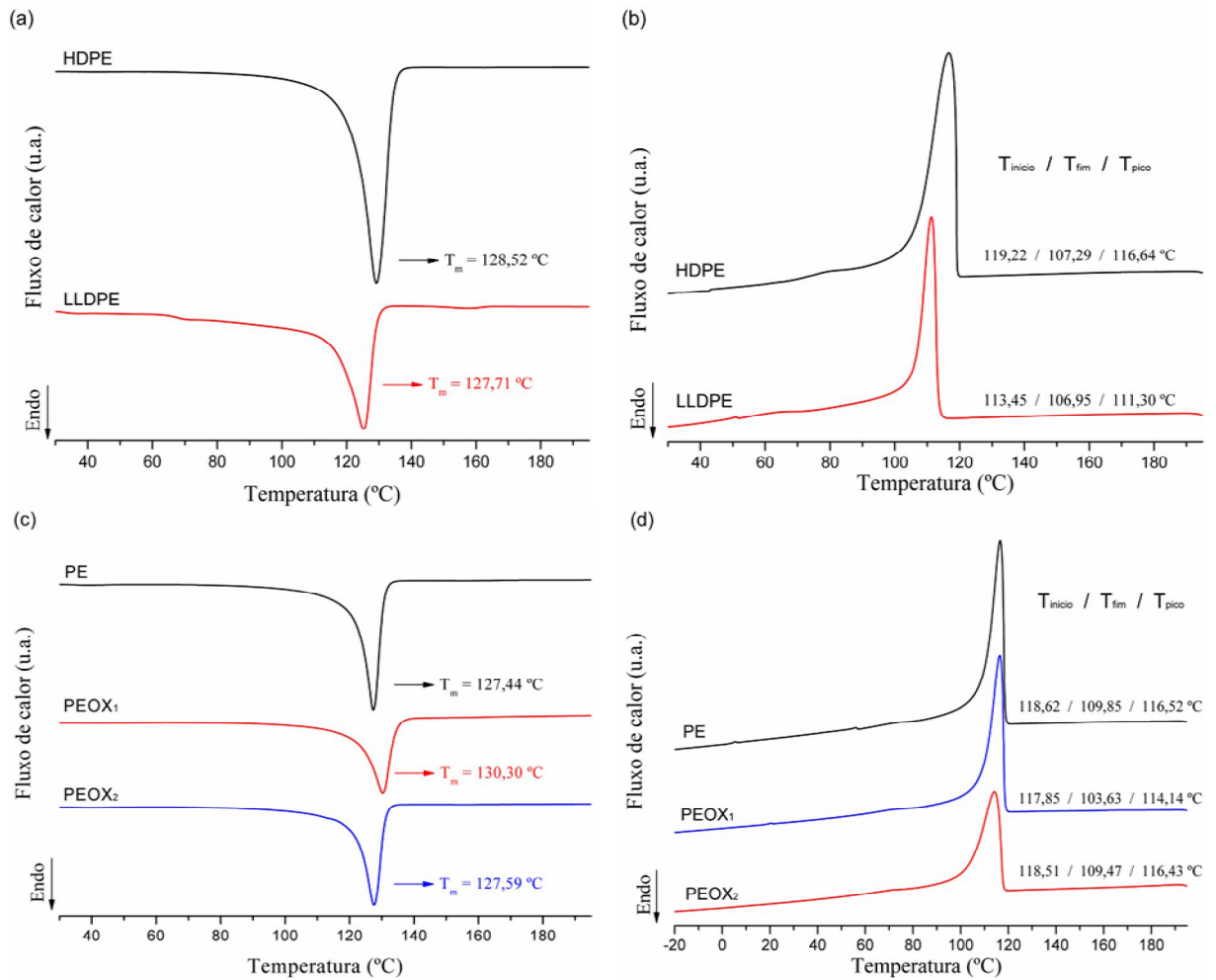
- [118] KONDURI, M.K.R.; ANUPAM, K.S.; VIVEK, J.S.; KUMAR, D.B.R.; NARASU, M.L. Synergistic Effect of Chemical and Photo Treatment on the Rate of Biodegradation of High Density Polyethylene by Indigenous Fungal Isolates. *International Journal of Biotechnology and Biochemistry*, vol. 6, p. 157–174, 2010.
- [119] ALBERTSSON, A.C.; BARENSTEDT, C.; KARLSSON, S.; LINDBERG, T. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. *Polymer*, vol. 36, p. 3075-3083, 1995.
- [120] SCHAWWE, J.; WRIESEN, R.; WIDMANN, J.; SCHUBNELL, M.; JÖRIMANN, U. Interpreting DSC curves. Part 1: DYNAMIC measurements. Information for user of METTLER TOLEDO thermal analysis systems. 2000.
- [121] TEDESCO, M. J; GIANELLO, C; ANGHINONI, I; BISSANI, C. A; CAMARGO, F.A.O; WIETHOLTER. S. Manual de Adubação e Calagem para os Estados do RS e SC. 10. ed. Porto Alegre – BR, 2004.
- [122] AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. São Paulo: Manoele Ltda., 2007.

ANEXOS

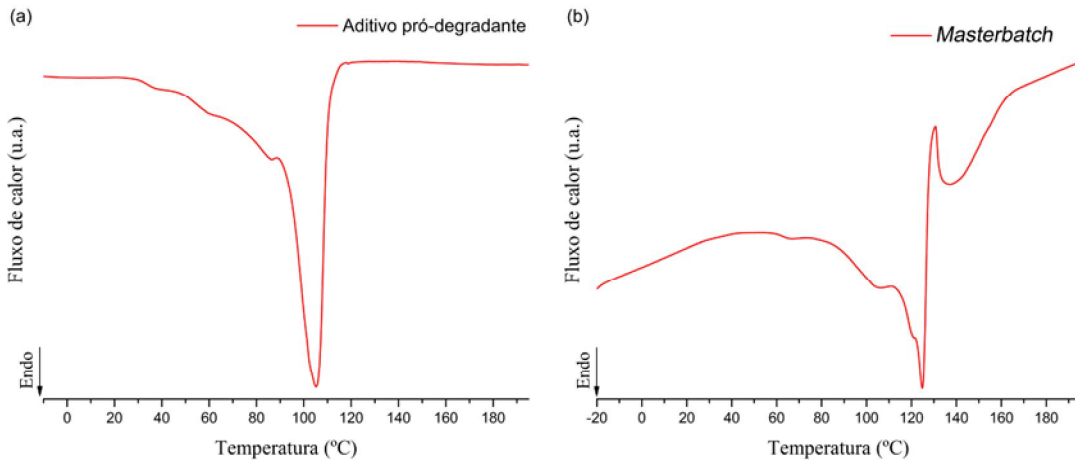
Anexo 1 - Espectros na região do infravermelho dos polímeros puros HDPE e LLDPE



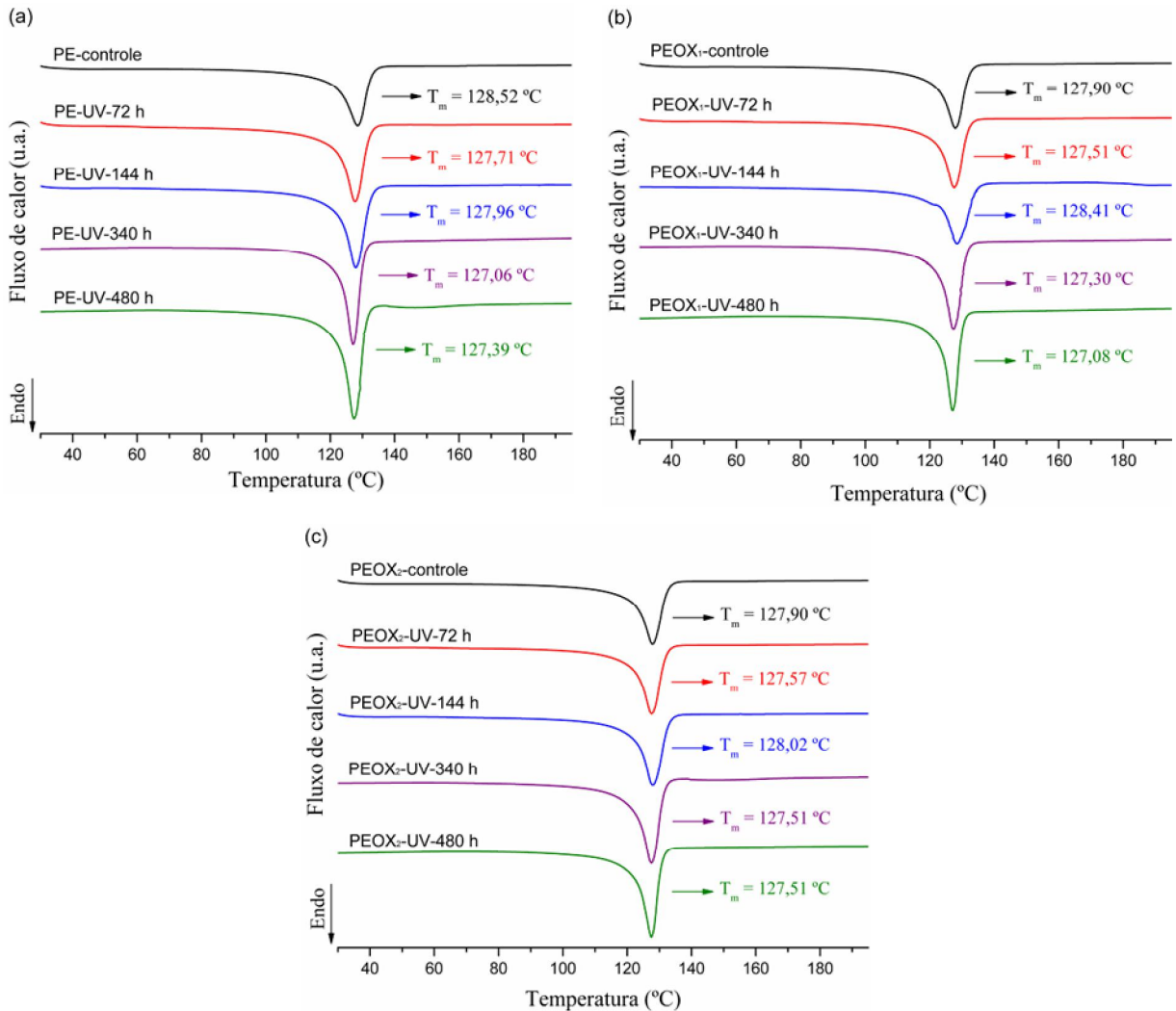
Anexo 2 - Curvas endotérmicas e exotérmicas: (a) e (b) polímeros puros (HDPE e LLDPE); (c) e (d) das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂



Anexo 3 - Curvas endotérmicas de DSC, (a) aditivo pró-degradante e (b) masterbatch



Anexo 4 - Curvas endotérmicas das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂ antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por 72, 144, 340 e 480 h



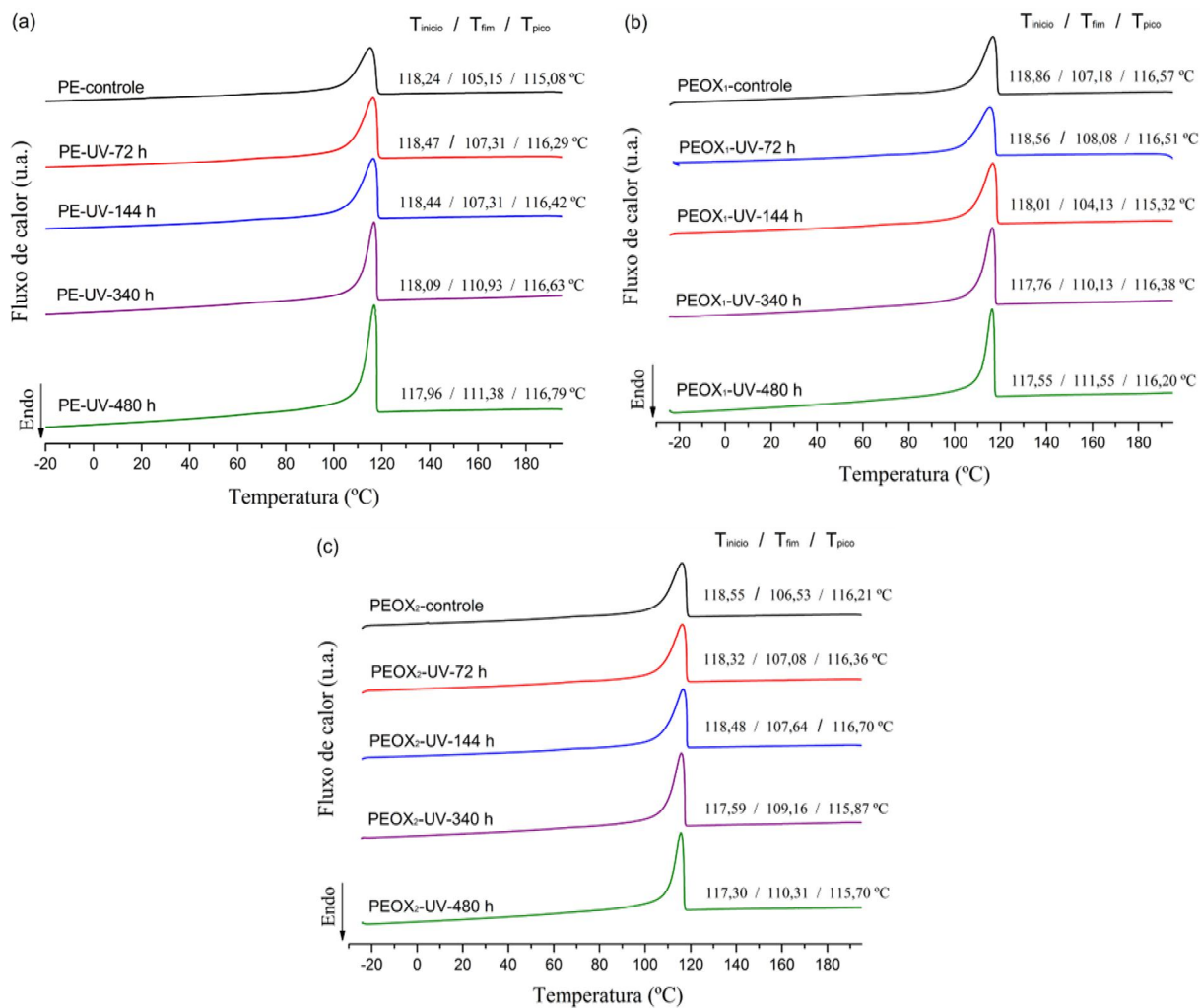
Anexo 5 - Valores de temperatura inicial, final e fusão na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas

Amostras	1º varredura		2º varredura	
	Temperatura inicial - final (°C)	T _m (°C)	Temperatura inicial - final (°C)	T _m (°C)
PE-controle	120,95 - 132,41	128,52	121,78 - 134,83	131,11
PE-UV-72 h	121,11 - 131,69	127,71	120,8 - 133,16	129,66
PE-UV-144 h	122,16 - 132,16	127,96	121,65 - 133,51	129,92
PE-UV-340 h	122,03 - 130,07	127,06	122,85 - 131,41	128,54
PE-UV-480 h	121,89 - 130,77	127,39	122,6 - 130,75	127,97
PEOX ₁ -controle	121,14 - 131,80	127,90	121,29 - 133,47	129,98
PEOX ₁ -UV-72 h	121,14 - 131,48	127,51	121,1 - 133,23	129,51
PEOX ₁ -UV-144 h	122,64 - 133,33	128,41	122,5 - 135,32	131,06
PEOX ₁ -UV-340 h	121,98 - 131,07	127,30	122,73 - 131,92	128,64
PEOX ₁ -UV-480 h	122,11 - 129,84	127,08	123,15 - 130,42	127,81
PEOX ₂ -controle	121,27 - 131,88	127,90	121,89 - 133,8	130,04
PEOX ₂ -UV-72 h	121,21 - 131,18	127,57	121,61 - 133,21	129,58
PEOX ₂ -UV-144 h	122,10 - 132,25	128,02	121,55 - 133,45	129,60
PEOX ₂ -UV-340 h	121,25 - 131,13	127,51	122,15 - 132,2	128,91
PEOX ₂ -UV-480 h	121,86 - 130,54	127,51	122,84 - 131,08	128,20

Anexo 6 - Valores de entalpia de fusão e X_c, na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas

Amostras	1ª varredura		2ª varredura	
	ΔH_f polímero (J/g)	X _c (%)	ΔH_f polímero (J/g)	X _c (%)
PE-controle	140,26	47,85	140,31	47,87
PE-UV-72 h	160,07	54,61	164,96	56,28
PE-UV-144 h	169,19	57,72	166,39	56,77
PE-UV-340 h	183,1	62,47	146,15	49,86
PE-UV-480 h	197,61	67,42	195,42	66,67
PEOX ₁ -controle	158,57	54,10	161,77	55,19
PEOX ₁ -UV-72 h	162,23	55,35	164,02	55,96
PEOX ₁ -UV-144 h	181,64	61,97	156,81	53,50
PEOX ₁ -UV-340 h	185,57	63,31	164,72	56,20
PEOX ₁ -UV-480 h	181,39	61,89	148,45	50,65
PEOX ₂ -controle	156,89	53,53	161,86	55,22
PEOX ₂ -UV-72 h	160,65	54,81	161,86	55,22
PEOX ₂ -UV-144 h	175,75	59,96	160,78	54,85
PEOX ₂ -UV-340 h	190,26	64,91	168,74	57,57
PEOX ₂ -UV-480 h	182,89	62,40	153,05	52,22

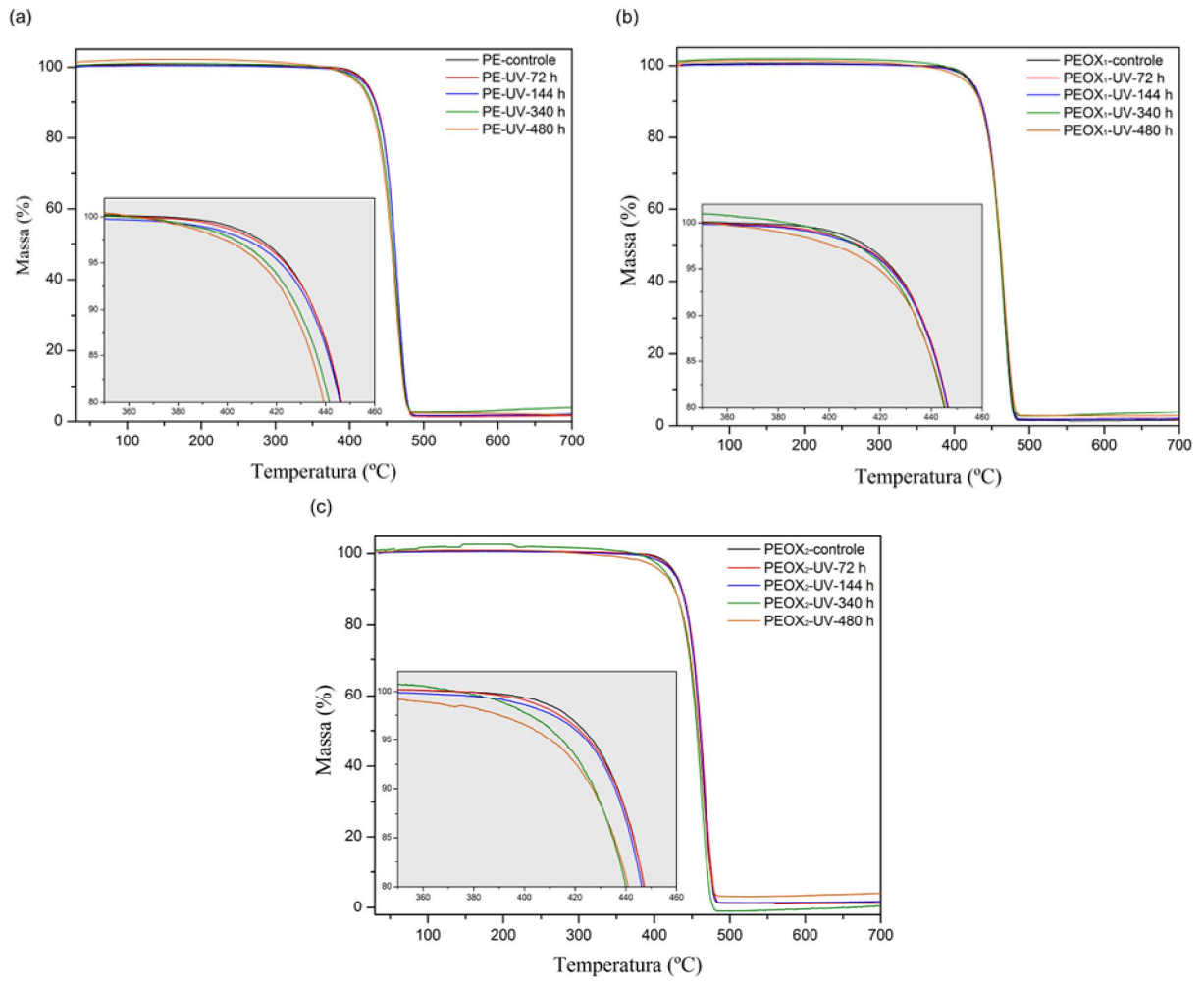
Anexo 7 - Curvas exotérmicas de DSC das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por 72, 144, 340 e 480 h



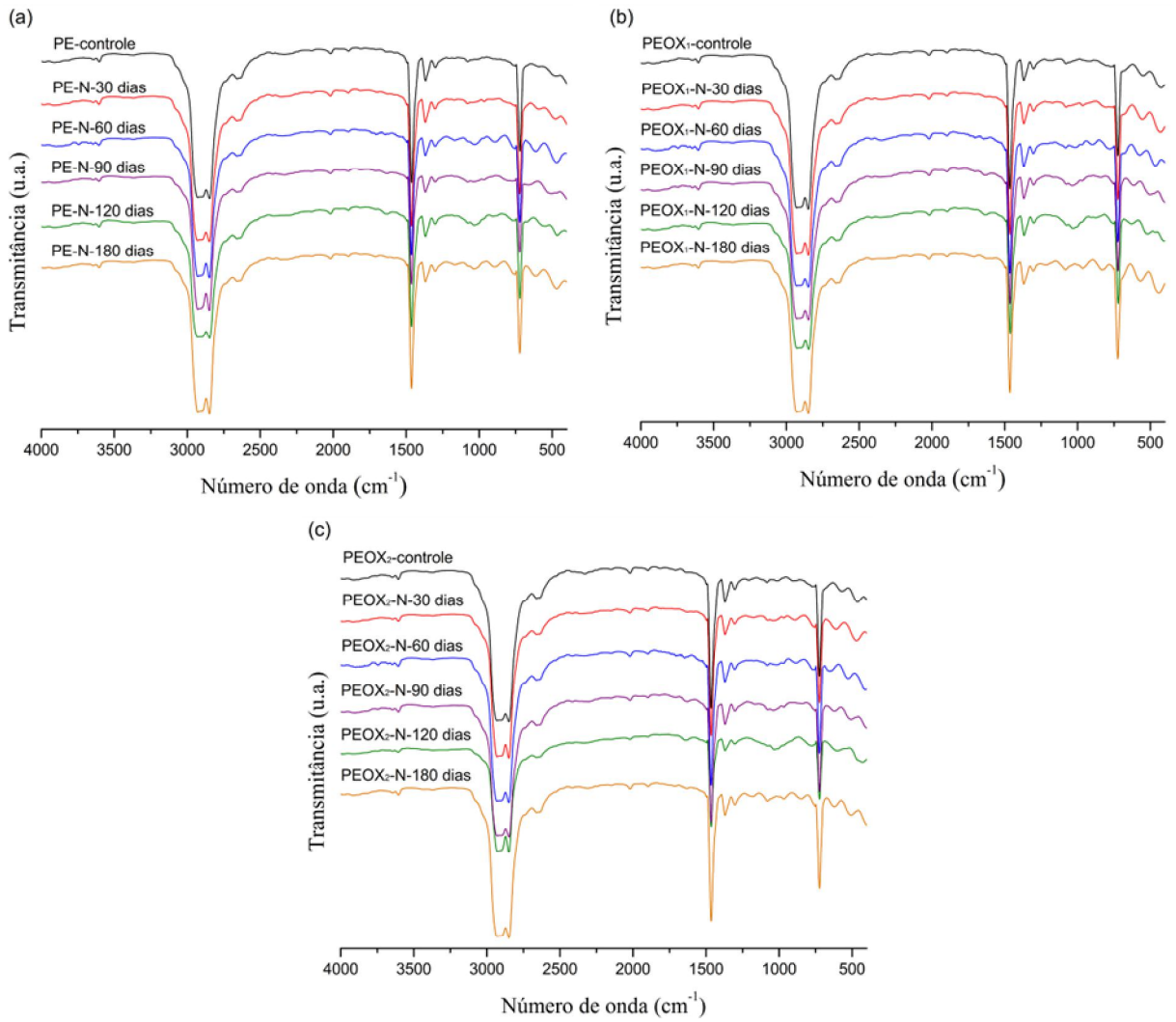
Anexo 8 - Aspecto visual da amostra PEOX₂-UV-480 h, após o processo de envelhecimento acelerado



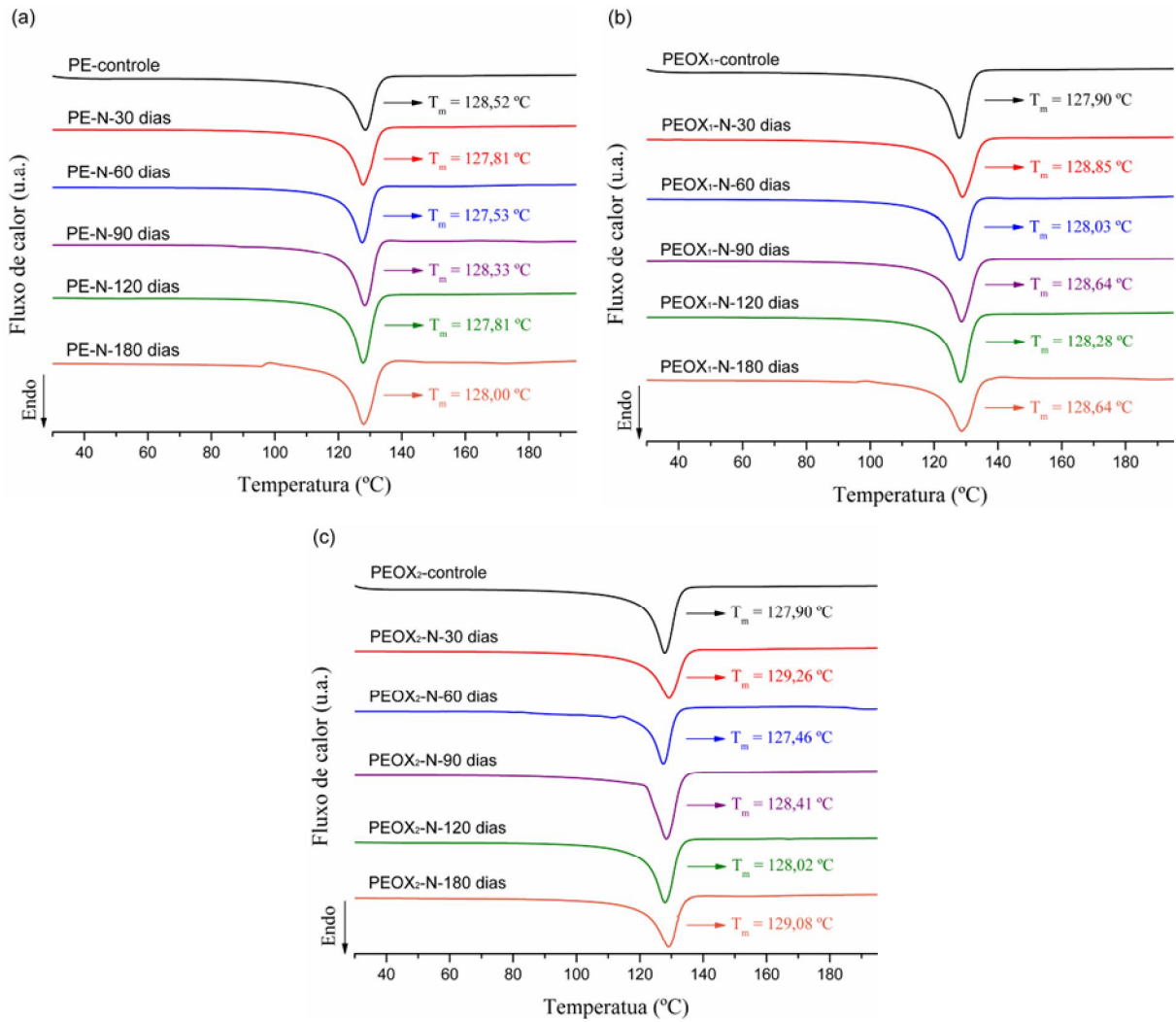
Anexo 9 - Análises termogravimétricas das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado por períodos de 72, 144, 340 e 480 horas



Anexo 10 - Espectro de FTIR das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento natural por um período de 30, 60, 90, 120 e 180 dias



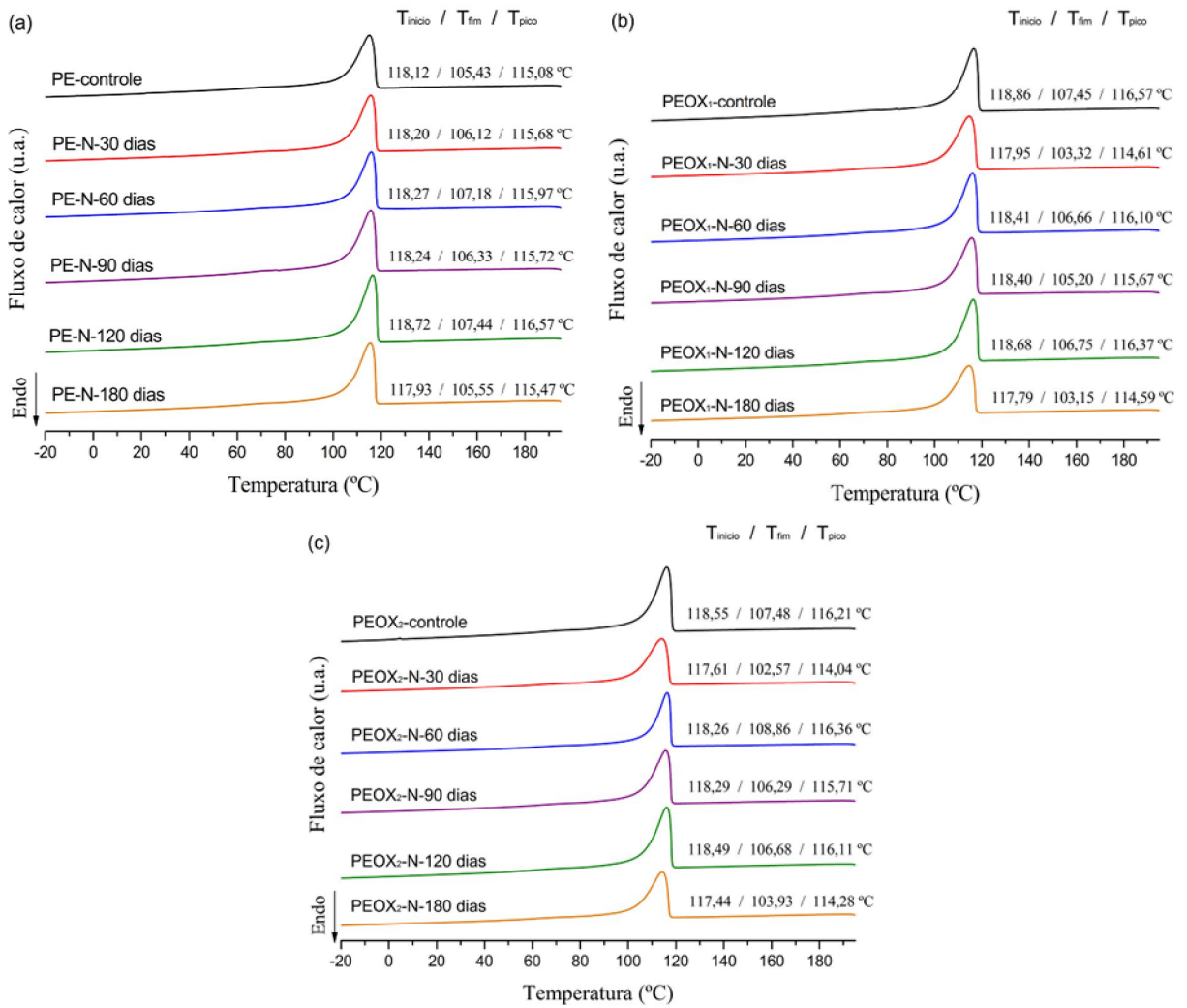
Anexo 11 - Curvas endotérmicas, 1ª varredura, para as amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento natural por período de 30, 60, 90, 120 e 180 dias



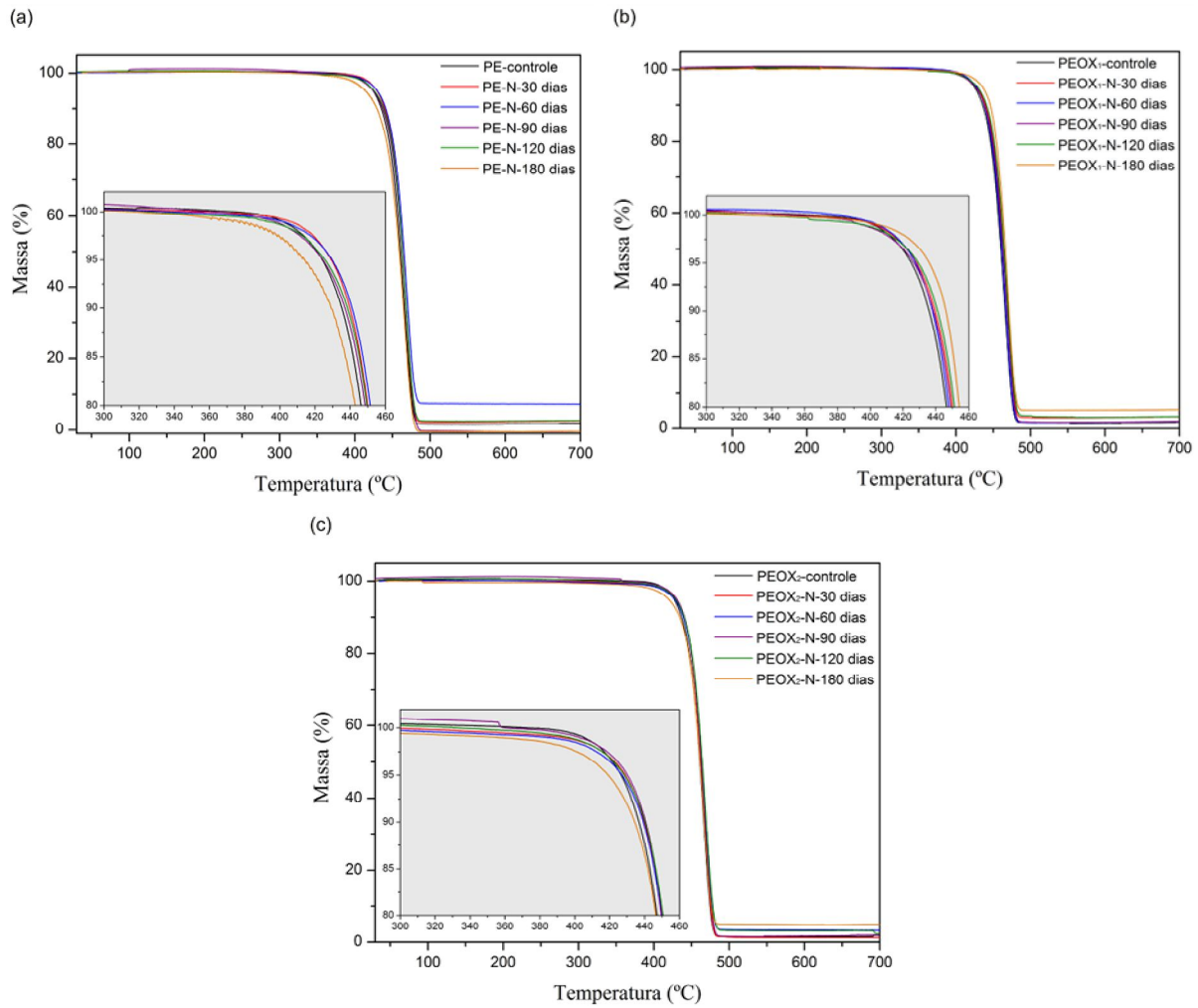
Anexo 12 - Valores de temperatura inicial, final, temperatura de fusão e tempo de cristalização na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras antes a após a exposição ao envelhecimento natural, por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias

Amostras	1ª varredura	Cristalização		2ª varredura	T_m (°C)
	Temperatura inicial - final (°C)	T_m (°C)	t_c (min)	Temperatura inicial - final (°C)	
PE-controle	120,95 - 132,41	128,52	1,27	121,78 - 134,83	131,11
PE-N-30 dias	121,61 - 132,73	127,81	1,21	120,88 - 134,49	129,82
PE-N-60 dias	120,98 - 131,39	127,53	1,11	121,51 - 133,65	129,78
PE-N-90 dias	121,51 - 132,48	128,36	1,19	121,19 - 134,81	130,51
PE-N-120 dias	121,01 - 131,94	127,81	1,13	121,56 - 133,72	129,89
PE-N-180 dias	121,62 - 133,17	128,00	1,24	120,60 - 134,82	129,95
PEOX ₁ -controle	121,14 - 131,80	127,90	1,14	121,29 - 133,47	129,98
PEOX ₁ -N-30 dias	121,36 - 134,42	128,85	1,46	121,36 - 136,16	131,06
PEOX ₁ -N-60 dias	120,50 - 131,96	128,03	1,18	120,70 - 133,79	130,03
PEOX ₁ -N-90 dias	121,27 - 133,97	128,64	1,32	121,61 - 135,43	130,49
PEOX ₁ -N-120 dias	121,79 - 132,26	128,28	1,19	120,92 - 134,13	130,19
PEOX ₁ -N-180 dias	121,85 - 134,24	128,64	1,46	121,61 - 135,78	130,73
PEOX ₂ -controle	121,27 - 131,88	127,90	1,11	121,89 - 133,80	130,04
PEOX ₂ -N-30 dias	120,98 - 134,61	129,26	1,50	121,47 - 136,94	131,58
PEOX ₂ -N-60 dias	121,75 - 131,00	127,46	0,94	121,00 - 132,79	129,39
PEOX ₂ -N-90 dias	120,92 - 132,99	128,41	1,20	121,54 - 134,73	130,47
PEOX ₂ -N-120 dias	120,96 - 132,39	128,02	1,18	121,07 - 134,21	130,18
PEOX ₂ -N-180 dias	120,30 - 133,46	129,08	1,35	121,86 - 135,74	131,49

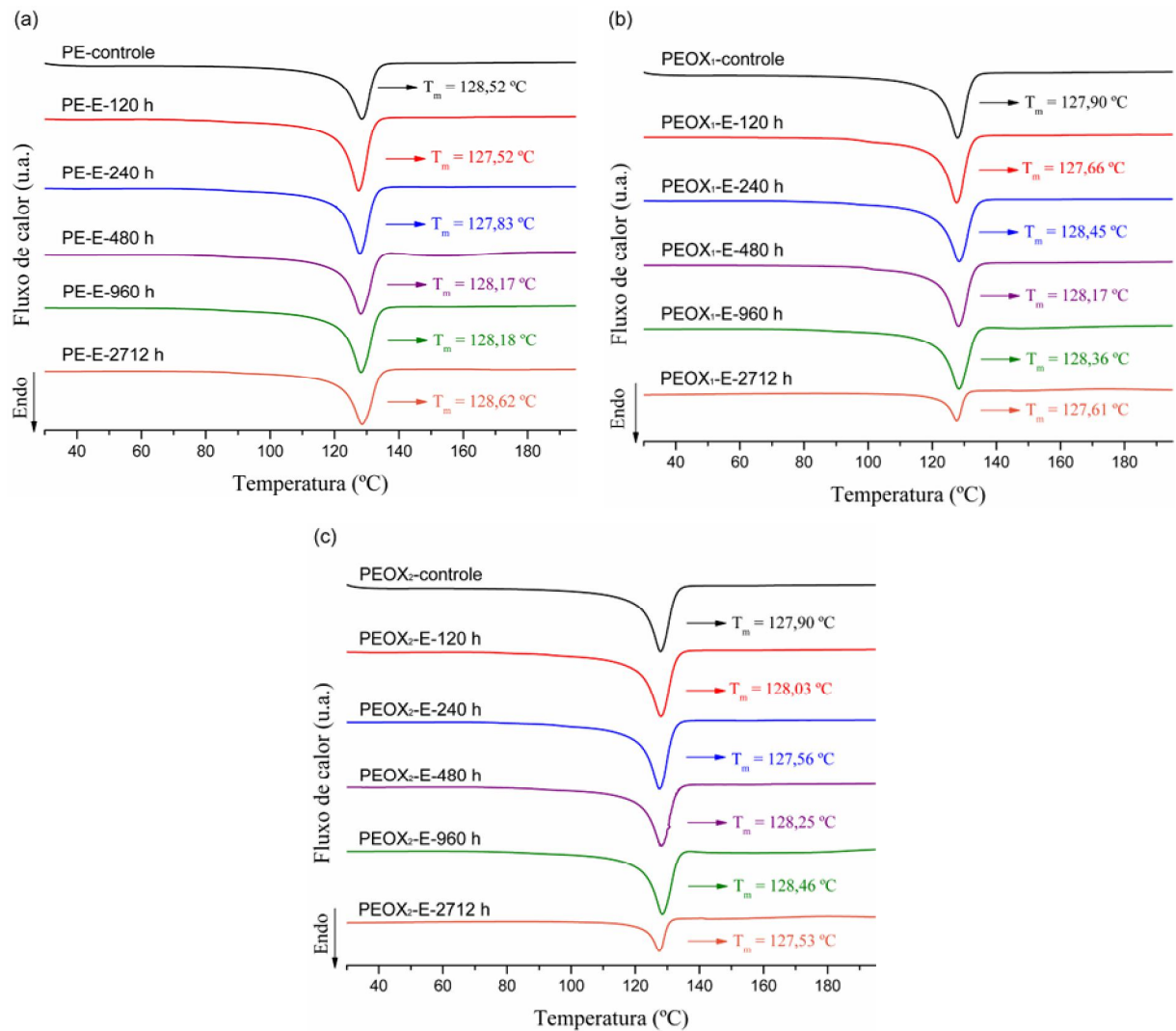
Anexo 13 - Curvas exotérmicas do termograma de DSC das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias



Anexo 14 - Análises termogravimétricas das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após a exposição ao envelhecimento natural por períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 dias



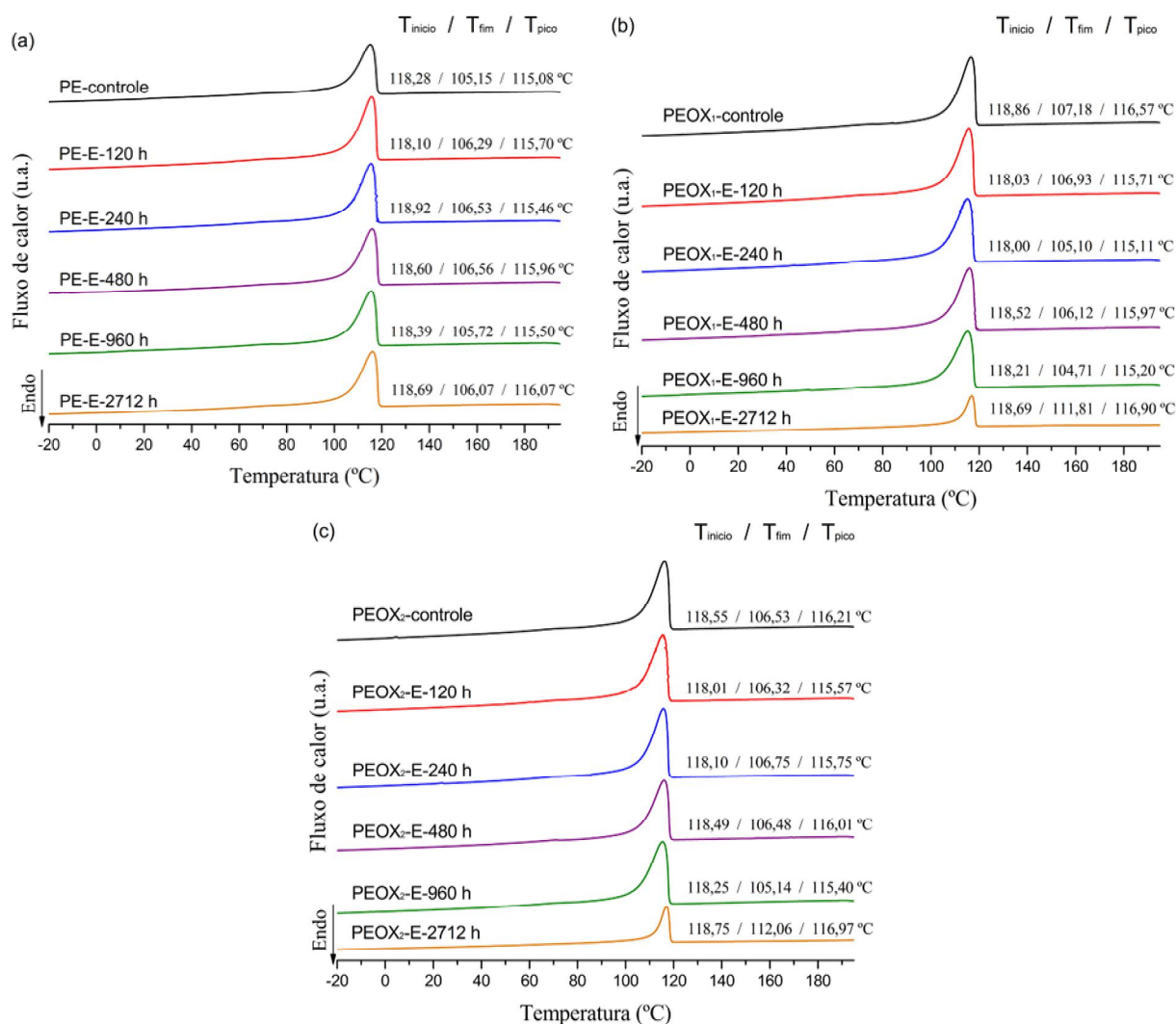
Anexo 15 - Curvas endotérmicas, 1ª varredura, para as amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 h



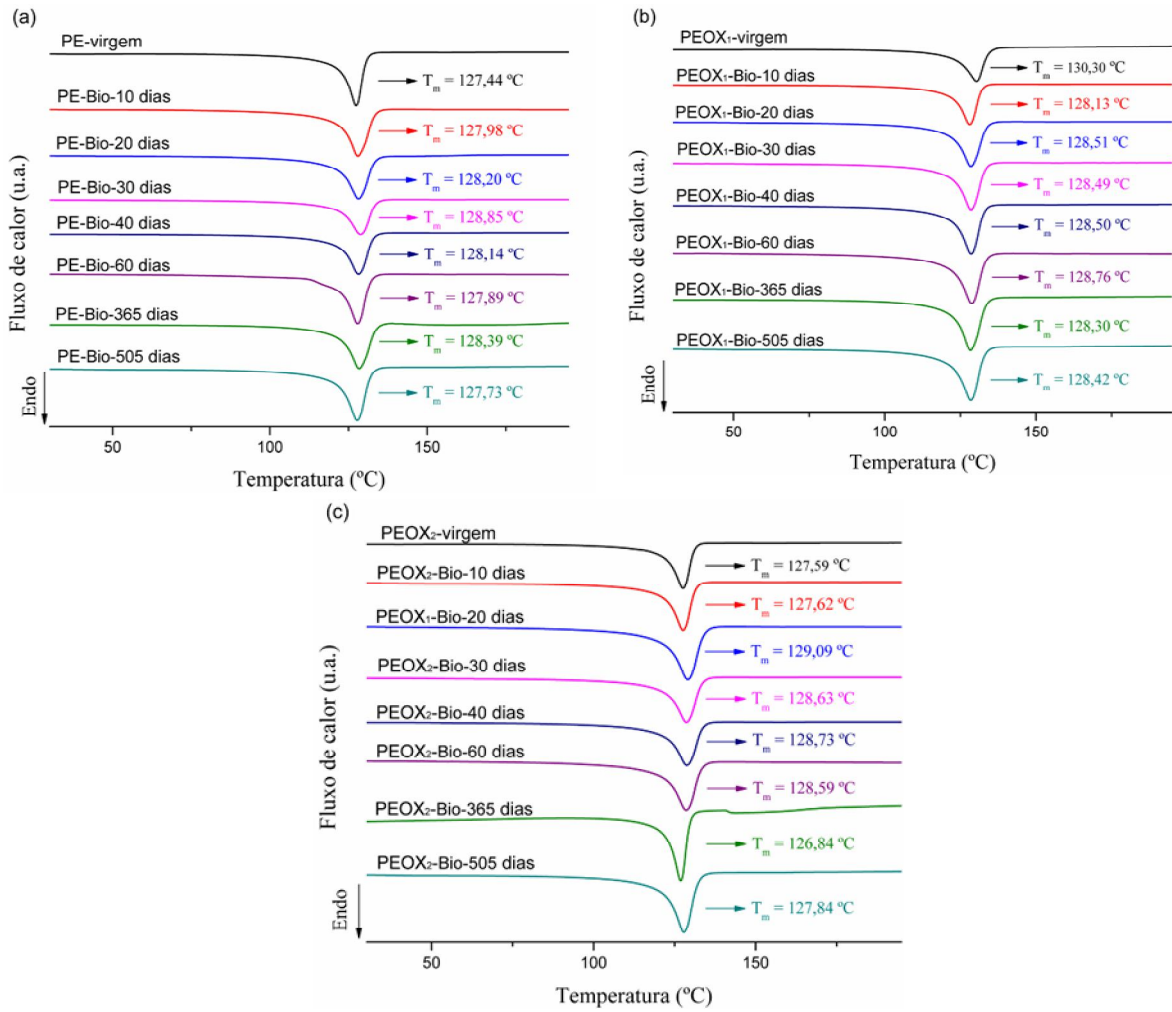
Anexo 16 - Temperatura inicial, final e de fusão, na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição térmica por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas

Amostras	1º varredura		2º varredura	
	Temperatura inicial - final (°C)	T _m (°C)	Temperatura inicial - final (°C)	T _m (°C)
PE-controle	120,67 - 132,41	128,52	121,78 - 134,83	131,11
PE-E-120 h	120,88 - 131,54	127,52	120,09 - 133,62	129,56
PE-E-240 h	120,75 - 132,22	127,83	120,66 - 133,85	129,86
PE-E-480 h	121,05 - 133,08	128,17	121,12 - 134,68	130,29
PE-E-960 h	120,76 - 133,22	128,18	121,33 - 135,44	130,59
PE-E-2712 h	121,36 - 133,78	128,62	121,03 - 134,73	130,12
PEOX ₁ -controle	121,14 - 131,80	127,90	121,29 - 133,47	129,98
PEOX ₁ -E-120 h	120,57 - 131,73	127,66	120,80 - 133,58	129,61
PEOX ₁ -E-240 h	120,84 - 132,93	128,45	120,25 - 134,46	130,18
PEOX ₁ -E-480 h	121,26 - 132,54	128,17	120,71 - 134,54	130,31
PEOX ₁ -E-960 h	120,93 - 133,21	128,36	120,46 - 135,51	130,80
PEOX ₁ -E-2712 h	123,12 - 130,19	127,61	123,69 - 131,65	128,93
PEOX ₂ -controle	121,27 - 131,88	127,90	121,89 - 133,80	130,04
PEOX ₂ -E-120 h	120,21 - 132,29	128,03	120,45 - 134,21	130,07
PEOX ₂ -E-240 h	120,94 - 131,52	127,56	120,16 - 133,64	129,57
PEOX ₂ -E-480 h	120,55 - 132,35	128,25	120,64 - 134,47	130,41
PEOX ₂ -E-960 h	121,21 - 132,86	128,46	120,68 - 135,16	130,59
PEOX ₂ -E-2712 h	122,74 - 130,08	127,53	123,40 - 131,72	128,94

Anexo 17 - Curvas exotérmicas das amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após exposição à termodegradação por períodos de 120, 240, 480, 960 e 2712 horas



Anexo 18 - Curvas endotérmicas das amostras (a) PE, (b) PEOX₁ e (c) PEOX₂, antes e após exposição à compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias



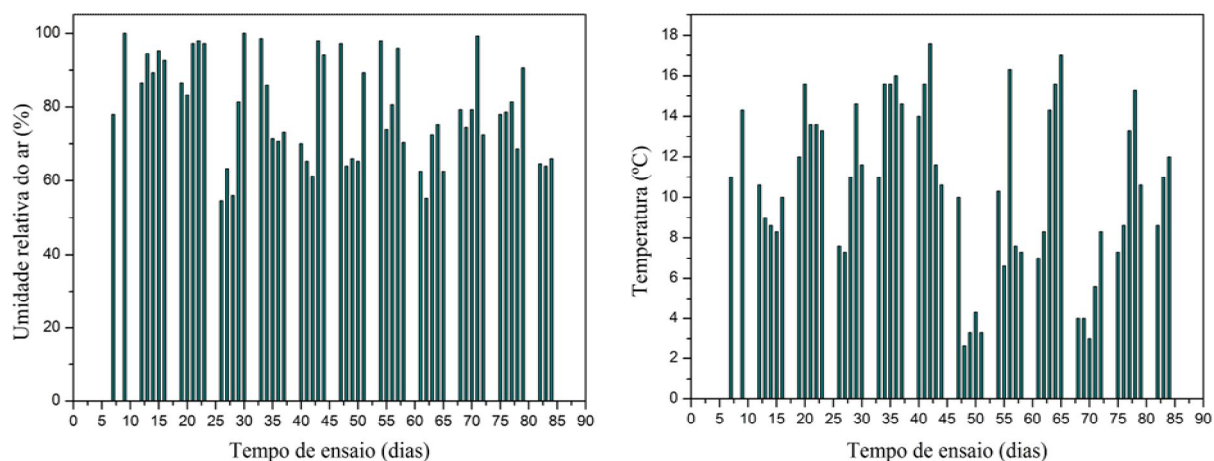
Anexo 19 - Valores de temperatura inicial, final, e de fusão na 1ª e 2ª varreduras, para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes e após a exposição em compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias

Amostras	1ª varredura		2ª varredura	
	Temperatura inicial - final (°C)	T _m (°C)	Temperatura inicial - final (°C)	T _m (°C)
PE-virgem	123,19 - 130,39	127,44	121,25 - 132,77	129,58
PE-Bio-10 dias	121,48 - 133,14	127,98	120,85 - 134,94	130,26
PE-Bio-20 dias	119,92 - 133,29	128,20	121,12 - 135,18	130,45
PE-Bio-30 dias	121,25 - 133,19	128,85	121,98 - 135,36	131,09
PE-Bio-40 dias	121,09 - 132,42	128,14	121,27 - 134,85	130,58
PE-Bio-60 dias	121,14 - 131,62	127,89	120,16 - 133,69	129,84
PE-Bio-365 dias	120,99 - 133,51	128,39	121,52 - 135,52	130,6
PE-Bio-505 dias	120,94 - 131,67	127,73	120,63 - 133,79	130,02
PEOX ₁ -virgem	122,17 - 134,10	130,30	122,45 - 136,68	132,76
PEOX ₁ -Bio-10 dias	121,44 - 131,74	128,13	121,33 - 133,78	130,04
PEOX ₁ -Bio-20 dias	120,97 - 133,40	128,51	121,68 - 135,44	130,73
PEOX ₁ -Bio-30 dias	121,28 - 132,96	128,49	120,79 - 134,77	130,61
PEOX ₁ -Bio-40 dias	120,70 - 132,58	128,50	118,80 - 107,35	116,31
PEOX ₁ -Bio-60 dias	120,18 - 133,04	128,76	121,11 - 135,56	130,86
PEOX ₁ -Bio-365 dias	121,64 - 133,18	128,30	121,43 - 135,27	130,49
PEOX ₁ -Bio-505 dias	120,65 - 132,61	128,42	120,93 - 134,97	130,99
PEOX ₂ -virgem	121,56 - 130,94	127,59	121,11 - 133,11	129,77
PEOX ₂ -Bio-10 dias	121,06 - 131,03	127,62	121,17 - 133,16	129,72
PEOX ₂ -Bio-20 dias	122,56 - 133,55	129,09	120,53 - 135,98	131,17
PEOX ₂ -Bio-30 dias	120,92 - 133,06	128,63	120,79 - 135,27	130,62
PEOX ₂ -Bio-40 dias	120,69 - 133,25	128,73	122,23 - 135,30	130,77
PEOX ₂ -Bio-60 dias	120,25 - 132,95	128,59	120,15 - 135,28	130,93
PEOX ₂ -Bio-365 dias	121,88 - 129,52	126,84	121,96 - 131,80	129,04
PEOX ₂ -Bio-505 dias	120,12 - 131,90	127,84	120,98 - 134,15	130,13

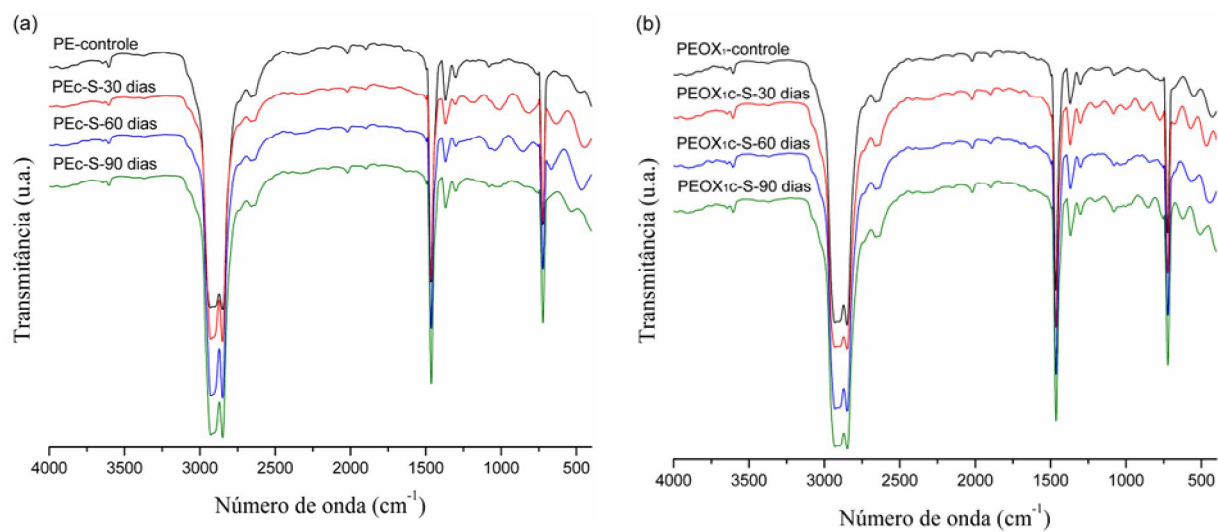
Anexo 20 - Valores de temperatura inicial, final, temperatura máxima de degradação e perda de massa para as amostras PE, PEOX₁ e PEOX₂, antes a após exposição em compostagem por períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 365 e 505 dias

Amostras	Temperatura inicial – final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de massa (%)
PE-virgem	429,49 - 471,17	450,49	94,045
PE-Bio-10 dias	443,10 - 474,77	459,00	99,418
PE-Bio-20 dias	451,16 - 480,84	465,76	98,515
PE-Bio-30 dias	450,30 - 480,34	464,83	98,524
PE-Bio-40 dias	445,32 - 480,01	461,73	97,575
PE-Bio-60 dias	447,57 - 478,72	463,11	96,113
PE-Bio-365 dias	444,46 - 478,81	460,52	97,728
PE-Bio-505 dias	449,57 - 477,81	462,49	98,617
PEOX ₁ -virgem	433,00 - 471,20	451,25	94,133
PEOX ₁ -Bio-10 dias	440,14 - 472,86	456,92	99,202
PEOX ₁ -Bio-20 dias	445,41 - 480,55	462,19	88,741
PEOX ₁ -Bio-30 dias	447,11 - 479,11	462,38	83,003
PEOX ₁ -Bio-40 dias	449,52 - 482,35	464,63	98,332
PEOX ₁ -Bio-60 dias	448,62 - 481,96	465,27	95,174
PEOX ₁ -Bio-365 dias	444,56 - 477,96	461,08	99,081
PEOX ₁ -Bio-505 dias	449,59 - 479,56	464,10	96,019
PEOX ₂ -virgem	445,77 - 474,57	458,22	99,653
PEOX ₂ -Bio-10 dias	442,05 - 474,88	458,63	100,422
PEOX ₂ -Bio-20 dias	450,44 - 480,15	463,70	98,279
PEOX ₂ -Bio-30 dias	450,76 - 481,07	465,71	95,371
PEOX ₂ -Bio-40 dias	452,53 - 481,33	464,37	97,926
PEOX ₂ -Bio-60 dias	449,37 - 481,00	464,37	96,365
PEOX ₂ -Bio-365 dias	436,79 - 474,45	454,46	93,988
PEOX ₂ -Bio-505 dias	449,23 - 480,54	463,93	97,689

Anexo 21 - Valores de umidade relativa do ar e temperatura atmosférica,
medidas internamente à estufa



Anexo 22 - Espectro de FTIR das amostras (a) PE e (b) PEOX₁, controle e após exposição em solo
simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias

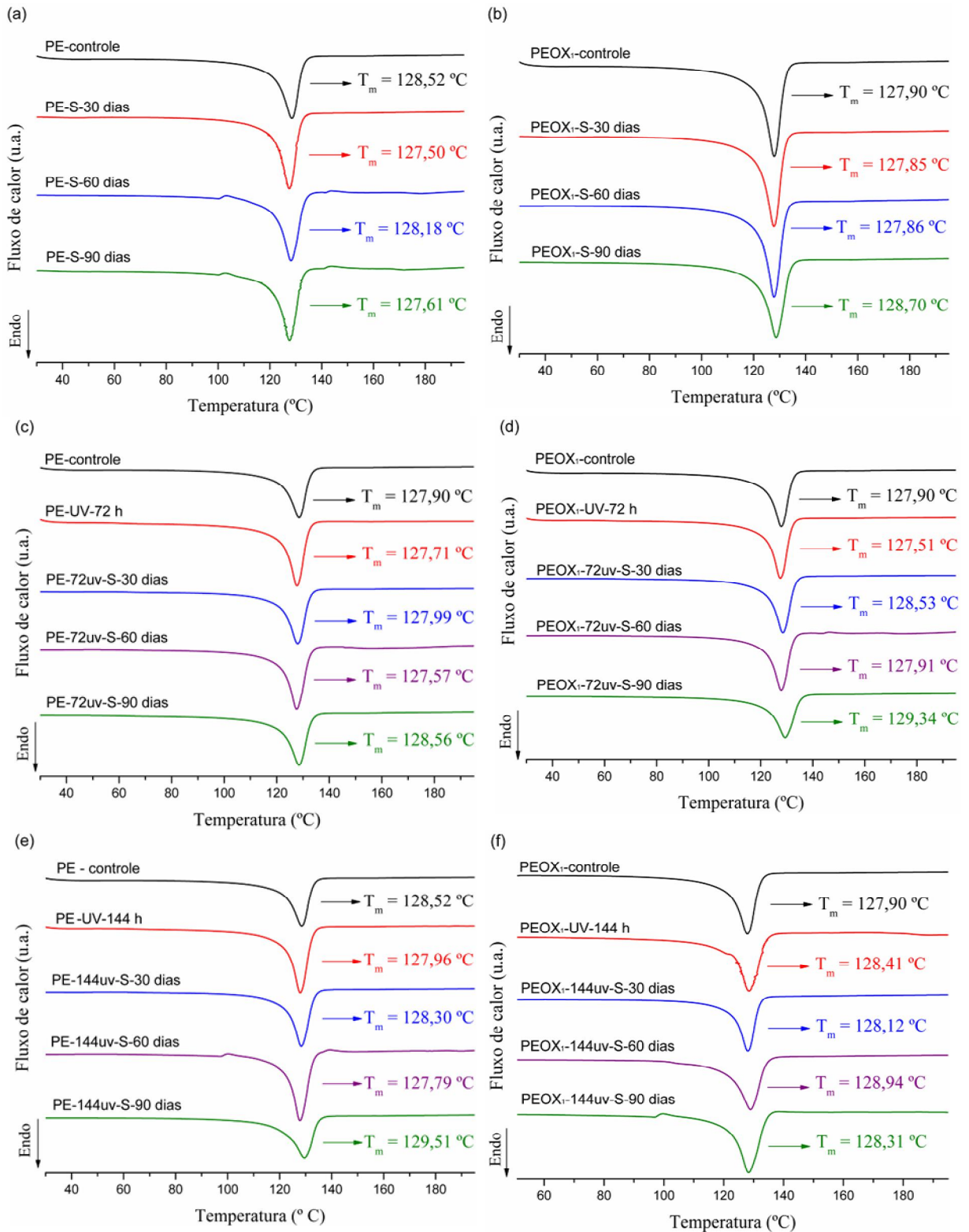


Anexo 23 - Resultados do índice de vinil terminal das amostras PE e PEOX₁, antes e após exposição ao envelhecimento, seguido da exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias

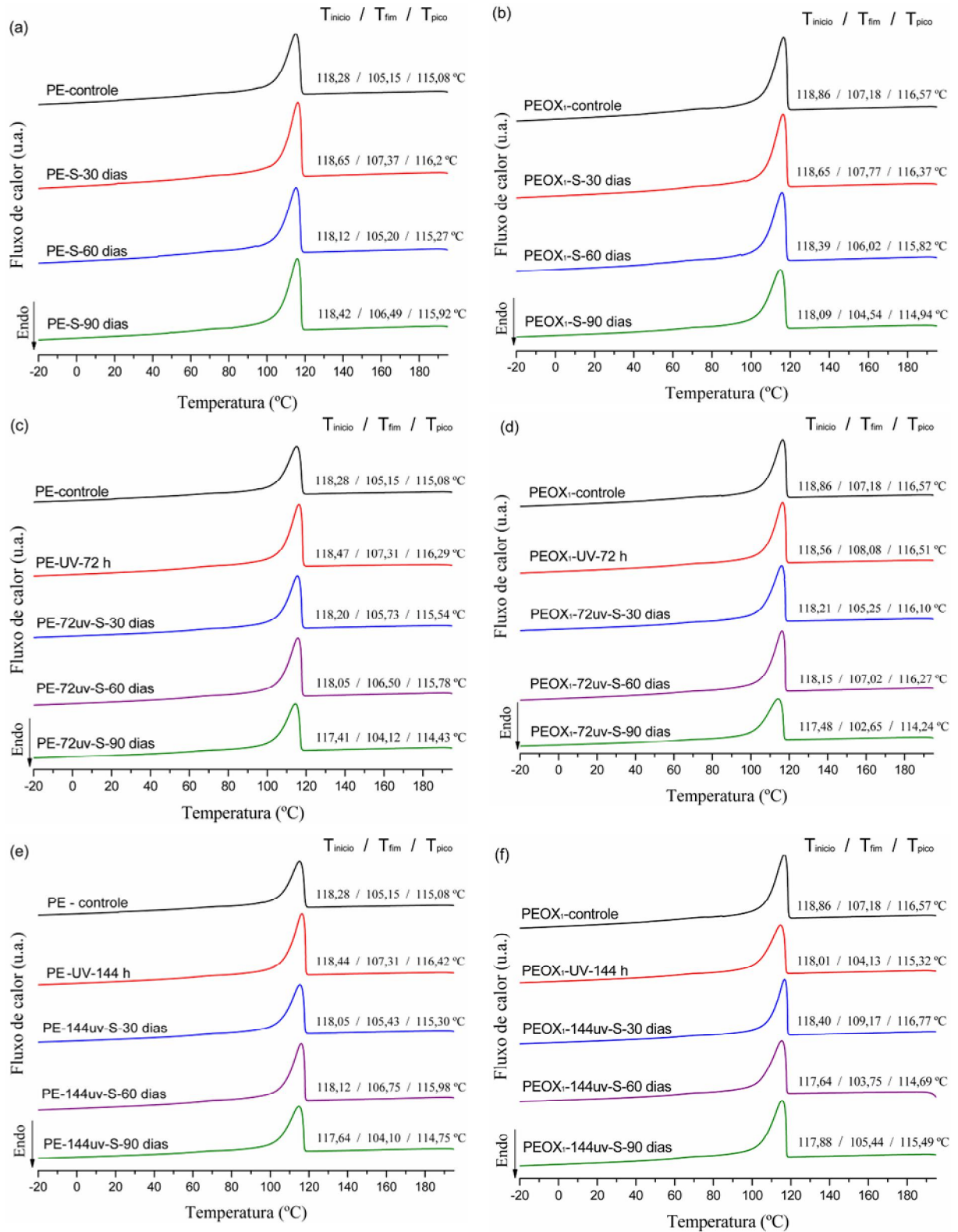
Amostras	Índice de vinil terminal (IV)
PE-controle	ND
PE-S-30 dias	ND
PE-S-60 dias	ND
PE-S-90 dias	ND
PEOX ₁ -controle	ND
PEOX ₁ -S-30 dias	ND
PEOX ₁ -S-60 dias	ND
PEOX ₁ -S-90 dias	ND
PE-controle	ND
PE-UV-72 h	ND
PE-72uv-S-30 dias	0,004
PE-72uv-S-60 dias	0,002
PE-72uv-S-90 dias	0,003
PEOX ₁ -controle	ND
PEOX ₁ -UV-72 h	ND
PEOX ₁ -72uv-S-30 dias	0,004
PEOX ₁ -72uv-S-60 dias	0,003
PEOX ₁ -72uv-S-90 dias	0,004
PE-controle	ND
PE-UV-144 h	0,008
PE-144uv-S-30 dias	0,007
PE-144uv-S-60 dias	0,005
PE-144uv-S-90 dias	0,007
PEOX ₁ -controle	ND
PEOX ₁ -UV-144h	0,008
PEOX ₁ -144uv-S-30 dias	0,008
PEOX ₁ -144uv-S-60 dias	0,006
PEOX ₁ -144uv-S-90 dias	0,008

(ND) = Não determinado

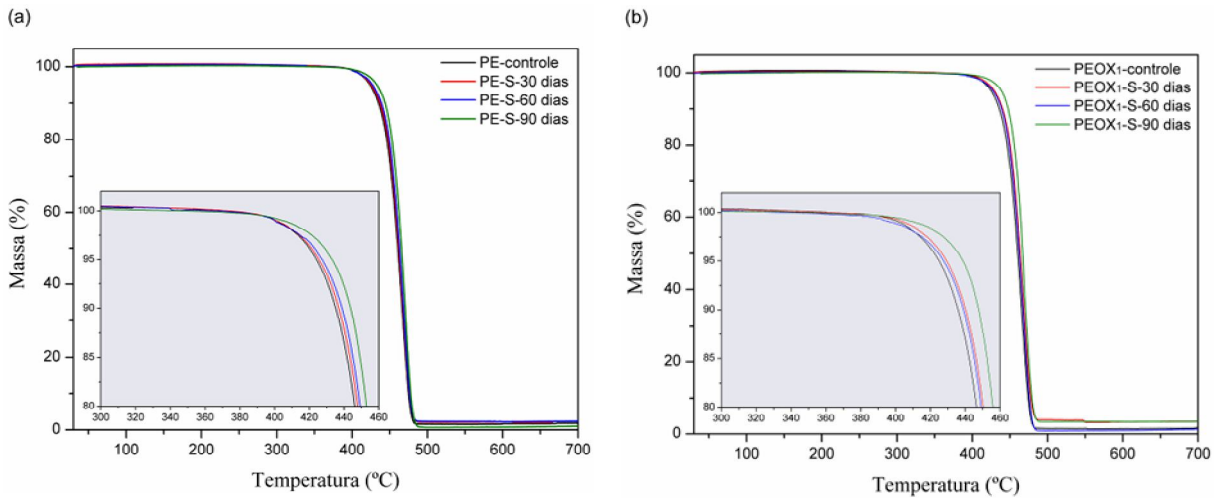
Anexo 24 - Curvas endotérmicas das amostras PE e PEOX₁, antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias



Anexo 25 - Curvas exotérmicas relativas à cristalização das amostras PE e PEOX₁, antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias



Anexo 26 - Termogramas das amostras (a) PE e (b) PEOX₁, controle (sem iniciação) e após exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias



Anexo 27 - Termogramas das amostras (a) PE e (b) PEOX₁, antes e após envelhecimento acelerado (72 e 144 h), seguido da exposição em solo simulado por períodos de 30, 60 e 90 dias

