

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais - PPGEM

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLIETILENOS CONTENDO ADITIVO  
PRÓ-DEGRADANTE**

Emilene Dalmolin

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, 2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais - PPGEM

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLIETILENOS CONTENDO ADITIVO  
PRÓ-DEGRADANTE**

Emilene Dalmolin

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no CEPPEP - Centro Petroquímico de Pesquisa e Desenvolvimento da ULBRA, no LAPOL - Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS, e na Braskem, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM - UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, 2007

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-Orientador: Prof. Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Profa. Dra. Mara Zeni Andrade

Prof. Dra. Martha Fogliato Santos Lima Richter

Prof. Dr. Antônio Cesar Faria Vilela  
Coordenador do PPGEM

"Devemos seguir sempre o caminho que conduz ao mais alto"

Platão

*A todos que estiveram do meu lado, seja no silêncio, na torcida ou na  
partilha verbal de conhecimentos.*

## **AGRADECIMENTOS**

- À Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, por ser aceita com aluna e por ter me orientado durante os trabalhos;
- Ao Prof. Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda, pela co-orientação, aconselhamento e incentivo ao aperfeiçoamento pessoal, além da divulgação de valiosos conhecimentos;
- À Braskem S/A, por disponibilizar a matéria-prima, os laboratórios e equipamentos para a realização de ensaios. Em especial à Márcia Pires e ao Antônio Morschbacker pelo tempo dispensado para as discussões sobre os resultados;
- Aos colegas do CEPED, Demian, Ísis, Leandro, Albert e Aline pela convivência diária;
- Ao Prof. Dr. Rodrigo, da Faculdade de Agronomia da UFRGS, pelo auxílio no entendimento sobre microrganismos presentes no solo, e ao Alessandro, IC que simplificou bastante o trabalho prático;
- Aos meus familiares e namorado, os quais, embora distantes, sempre foram lembrados como referência de esforço e conduta pessoal;
- À UFRGS, por disponibilizar um ensino gratuito e de qualidade, via professores exigentes e com alto grau de instrução;
- À ULBRA, por possibilitar a exposição das sacolas plásticas nas plataformas lá montadas;
- A Deus, pois tenho fortes motivos para acreditar que Ele sempre esteve comigo.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

DALMOLIN, E.; OJEDA, T. F. M.; CAMARGO, F. A. O.; FORTE, M. M. C. *Avaliação da degradação de poliolefinas contendo aditivos pró-degradantes*. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, resumo código 560, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

OJEDA, T. F. M.; DALMOLIN, E.; JACQUES, R. S.; FORTE, M. C.; CAMARGO, F. A. O. *Degradação abiótica e biótica de polietilenos contendo aditivos pró-degradantes*. XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, resumo expandido, Gramado, RS, 2007.

## SUMÁRIO

<b>Índice de figuras.....</b>	<b>X</b>
<b>Índice de tabelas.....</b>	<b>XII</b>
<b>Índice de abreviaturas e símbolos.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>XV</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivo.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>6</b>
3.1 Aditivos pró-degradantes.....	8
3.2 Normas sobre a degradação de oxibioplásticos.....	9
3.3 Estabilização de polímeros.....	10
3.4 Oxidação abiótica de poliolefinas.....	12
3.4.1 Oxidação térmica.....	12
3.4.2 Foto-oxidação.....	13
3.4.3 Considerações estruturais e morfológicas.....	15
3.4.4 Influência de metais de transição na degradação abiótica.....	17
3.4.5 Mecanismo de degradação catalisada por metais.....	18
3.5 Biodegradação.....	19
3.6 Avaliação do processo de biodegradação.....	22
<b>4 Materiais e Métodos.....</b>	<b>24</b>
4.1 Materiais empregados.....	24
4.2 Métodos.....	24
4.2.1 Metodologia aplicada na degradação abiótica de PE.....	24
4.2.2 Caracterização da degradação abiótica dos filmes de PE.....	26
4.2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-OES).....	26
4.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	26
4.2.2.3 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	26
4.2.2.4 Calorimetria exploratória de varredura (DSC).....	27
4.2.2.5 Ensaios de tração-deformação dos filmes de PE.....	27



4.2.3 Metodologia aplicada para a degradação de PE por microrganismos.....	27
4.3 Avaliação da biodegradação do PE.....	29
<b>5 Resultados e Discussão.....</b>	<b>31</b>
5.1 Metais presentes nos filmes.....	31
5.2 Avaliação da redução da massa molar do PE em função do tempo de degradação.....	31
5.3 Modificação da estrutura química do PE devido à degradação.....	34
5.4 Variação da cristalinidade do PE em função da degradação.....	36
5.5 Efeito da degradação nas propriedades mecânicas dos filmes de PE.....	39
5.6 Modificação do aspecto visual das sacolas de PE com o avanço da degradação.....	41
5.7 Influência da umidade na degradação abiótica do PE.....	43
5.8 Biodegradação de PE pré-degradado.....	46
<b>6 Conclusão.....</b>	<b>50</b>
<b>7 Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>52</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>53</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo simplificado de degradação de polímeros sintéticos.....	7
Figura 2 – Variação das propriedades mecânicas de um plástico com degradação ideal [13].....	7
Figura 3 – Mecanismo proposto para a degradação térmica de poliolefinas [47].....	13
Figura 4 – Ilustração das reações químicas do tipo Norrish I e II que podem ocorrer no polímero.....	14
Figura 5 – Etapas do processo bioquímico de degradação de polímeros [64].....	20
Figura 6 – Diagrama esquemático da degradação de polímeros em meio aeróbico e anaeróbico.....	21
Figura 7 – Fotografia da plataforma de exposição das sacolas ao meio ambiente.....	25
Figura 8 – Fotografia da célula respirométrica adaptada nos ensaios de degradação por microrganismos.....	28
Figura 9 – Variação da massa molar ponderal média de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição.....	32
Figura 10 – Curvas de distribuição de massa molar de PE com diferentes tempos de exposição ao intemperismo: (A) sem exposição, (B) 54 dias, (C) 80 dias, (D) 136 dias, (E) 190 dias, (F) 242 dias.....	33
Figura 11 – Espectro de infravermelho de PE após 280 dias de exposição ao intemperismo natural.....	35
Figura 12 – Variação do índice de carbonila de uma amostra de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição.....	35
Figura 13 – Variação do índice de carbonila de uma amostra de PE aditivado com pró-degradante em função da massa molar ponderal média.....	36
Figura 14 – Ilustração da curva endotérmica de DSC de PE de amostra de sacola de supermercado após 51 dias de exposição ao intemperismo.....	37

Figura 15 – Variação da tensão de ruptura de filmes de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição ao intemperismo.....	40
Figura 16 – Variação do alongamento na ruptura de amostras de sacola de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição ao intemperismo.....	41
Figura 17 – Fotografias de sacola de PE na plataforma antes ( <b>A</b> ) e após 80 ( <b>B</b> ), 136 ( <b>C</b> ) e 365 ( <b>D</b> ) dias de exposição ao intemperismo natural.....	42
Figura 18 – Fotografias de sacolas de PE com 6 meses de exposição ao intemperismo, em condições de saturação ( <b>A</b> ) e umidade ambiente ( <b>B</b> ).....	44
Figura 19 – Fotografia dos fragmentos de sacola de PE gerados ao final de 1 ano de exposição em condição de umidade natural ( <b>A</b> ) e saturação de umidade ( <b>B</b> ).....	45
Figura 20 – Evolução de CO <sub>2</sub> proveniente da biodegradação de celulose (◆), de PE com aditivo pró-degradante (▲) e do composto puro (●).....	47
Figura 21 – Percentual de carbono liberado na biodegradação de celulose (◆) e de filmes de PE aditivado com pró-degradante (▲).....	48

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Energia consumida po kg na fabricação de embalagens de diferentes materiais [1].....	1
Tabela 2 – Compostos liberados por kg na fabricação de 50 mil sacolas [1].....	2
Tabela 3 – Tempo para fragilização de filmes de PP com agente pró-degradante envelhecidos a 70 e 104° C em função do tipo de metal de transição [57].....	18
Tabela 4 – Quantidades de material e constituintes adicionados aos frascos respirométricos.....	29
Tabela 5 – Variação da polidispersão ( $M_w/M_n$ ) de PE aditivado com o tempo de exposição ao intemperismo natural.....	34
Tabela 6 – Variações no percentual de cristalinidade e calor de fusão ( $\Delta H_F$ ) do PE de amostras de sacolas de supermercado sem e após diferentes tempos de exposição.....	38
Tabela 7 – Variações observadas no aspecto das sacolas de PE aditivado com pró-degradante durante o ensaio de exposição ao intemperismo, no período de um ano.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AAS – espectrometria de absorção atômica
- Alfa (PE) – constante  $\alpha$  da equação de Mark-Houwink para o PE
- Alfa (PS) – constante  $\alpha$  da equação de Mark-Houwink para o PS
- ASTM – American Standard Test for Materials
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
- GPC – cromatografia de permeação em gel
- ICP-OES – espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido
- K (PE) – constante K da equação de Mark-Houwink para o PE
- K (PS) – constante K da equação de Mark-Houwink para o PS
- M – molar
- Mn – massa molar numérica média
- Mw – massa molar ponderal média
- Mw/Mn – polidispersão
- PE – polietileno
- PEAD – polietileno de alta densidade
- PEBD – polietileno de baixa densidade
- PELBD – polietileno linear de baixa densidade
- PHB – poli ( $\beta$ -hidróxibutirato)
- PLA – poli (ácido láctico)
- PP – polipropileno
- PS – poliestireno
- SBR – borracha de estireno-butadieno
- UV – ultravioleta
- $\Delta$  – energia térmica
- $\Delta H_F$  – entalpia de fusão
- $\Delta H_m^\circ$  - entalpia molar padrão

## RESUMO

Filmes de polietileno (PE) contendo aditivo pró-degradante à base de um composto de cobalto foram expostos a intemperismo natural por 12 meses, em Canoas, RS (30° S, 59° W), sob condições de umidade ambiente e saturação de umidade. Procurou-se desenvolver condições de ensaio adequado para a degradação abiótica e biótica, visando monitorar alterações na estrutura da cadeia e propriedades mecânicas. Obtiveram-se valores crescentes de índice de carbonila com o aumento do tempo de exposição ao intemperismo natural, por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A massa molar ponderal média decresceu de 170.000 para próximo de 8.000 g mol<sup>-1</sup> com 4 – 5 meses de exposição, com fragilização progressiva das amostras e diminuição da resistência mecânica. A degradação biótica dos resíduos de PE originados a partir da degradação abiótica foi realizada em células fechadas, a 58° C. Após 90 dias de ensaio, as amostras de PE tiveram 12 % do seu carbono convertido a CO<sub>2</sub>, contra 70% obtidos com celulose (padrão positivo). Mesmo com essa diferença elevada em relação ao padrão positivo, a biodegradabilidade desenvolvida pelo PE pode ser considerada muito boa, uma vez que a biodegradação dessa poliolefina sem aditivo promotor de degradação é extremamente pequena. Assim, o aditivo pró-degradante teve uma eficiência significativa em acelerar a degradação abiótica dos filmes de PE expostos ao intemperismo natural, em condições de umidade ambiente ou saturação de umidade.

Palavras-chave: poliolefinas, polietileno, degradação, aditivos pró-degradantes

## ABSTRACT

### EVALUATION OF THE DEGRADATION OF POLYETHYLENE CONTAINING PRODEGRADANT ADDITIVE

Plastic bags of polyethylene (PE) containing cobalt prodegradant additive were exposed to natural weathering for 12 months, in Canoas, RS (30° S, 59° W). An appropriate test methodology for monitoring abiotic and biotic degradation was chosen, with evaluation of changes in the structure of the polymeric chain, mechanical parameters and biodegradation. Increasing results of carbonyl index demonstrated accelerated oxidation of the samples. The molar mass (weight average) decreased from 170.000 to 8.000 g mol<sup>-1</sup> after 4 – 5 months of exposure, being followed by fragilization and mechanical resistance decrease. Biotic degradation tests of PE bags residues were performed in closed vessels, at the temperature of 58 °C. According to the tests, residues of PE films reached a mineralization of 12% after 90 days, compared to 70 % for cellulose. That degree of biodegradation may be considered high, because biodegradation of PE films not containing prodegradant additives is very slow. Thus, the additive was showed efficient to accelerate the abiotic degradation, conferring biodegradability to PE films.

Key-words: polyolefins, polyethylene, degradation, prodegradants additives

## 1 Introdução

Um dos grandes problemas relacionados ao descarte de artefatos plásticos em aterros controlados e, até mesmo, em locais não apropriados é o grande volume de manufaturados e, sobretudo, a resistência química à decomposição dos polímeros. Dentro deste contexto, embalagens empregadas para transporte e acondicionamento de alimentos e bebidas são os principais responsáveis, possivelmente devido ao uso destes ser uma necessidade. Além disso, muitas vezes, as embalagens são utilizadas para outras funções, como, por exemplo, o emprego de sacolas plásticas de supermercado no acondicionamento de lixo doméstico.

Muitas vantagens fazem com que haja uma vasta utilização de embalagens plásticas na vida moderna, entre estas, o baixo peso específico, a resistência ao impacto, a boa resiliência, a facilidade de fabricação e o baixo custo associado. Outro aspecto bastante atrativo na utilização de materiais poliméricos é a energia consumida na fabricação dos produtos finais, a qual é significativamente inferior quando comparada a outros tipos de materiais, cujos valores podem ser averiguados na Tabela 1.

Tabela 1 – Energia consumida por kg na fabricação de embalagens de diferentes materiais [1]

<b>Material</b>	<b>Energia (kWh/Kg)</b>
Alumínio	74.1
Aço	13.9
Vidro	7.9
Papel	7.1
Plástico	3.1

Além do menor consumo de energia no processo de fabricação de embalagens plásticas, a quantidade de poluentes associados a este, quando comparado à celulose, também é menor, o que reduz a emissão de substâncias gasosas prejudiciais ao ecossistema, como óxidos de enxofre e nitrogênio. A Tabela 2 mostra valores em kg dos compostos liberados por 50



mil sacolas de polietileno (PE), na qual se verifica que há uma redução expressiva destes óxidos quando as mesmas são confeccionadas em polietileno.

Tabela 2 – Compostos liberados por kg na fabricação de 50 mil sacolas [1]

	<b>Papel</b>	<b>Polietileno</b>
Dióxido de Enxofre	28	10
Óxidos de Nitrogênio	11	6
Hidrocarbonetos	2	3
Monóxido de Carbono	2	6
Partículas Sólidas	3	1

Apesar dos aspectos positivos quanto à fabricação, a degradação de sacolas plásticas convencionais não atende ao requisito de biodegradabilidade quando descartadas no meio-ambiente. A Norma ASTM D 6400 - 99 [2] faz referência à biodegradabilidade como “capacidade de degradação em presença de microrganismos (fungos e bactérias, principalmente), tendo como produtos principais dióxido de carbono, água, metano e biomassa”. Desta forma, se biodegradável, o carbono disponível na cadeia do polímero é utilizado como fonte de energia e material celular estrutural, sendo convertido em produtos que retornam para o meio-ambiente.

Os polímeros sintéticos, de uma forma geral derivados do petróleo, não são biodegradáveis, por apresentarem ligações covalentes C-C de alta energia e também devido ao tamanho extenso da cadeia molecular, o que impede os microrganismos de atuarem ou os torna incapazes de proceder à metabolização. Estudos relacionados ao tamanho de cadeias poliméricas sugerem a possibilidade de assimilação por microrganismos de carbono de polietilenos de massa molar de  $500 \text{ g mol}^{-1}$  [3]. Por outro lado, Arnaud e colaboradores [4] demonstraram a biodegradabilidade de polietileno fotodegradável com massa molar de  $40.000 \text{ g mol}^{-1}$ , através da bioerosão na superfície dos filmes pré-degradados sob luz solar. Logo, verifica-se que há contradições quanto ao tamanho adequado da cadeia polimérica no processo de biodegradação, e, provavelmente, quanto aos diversos fatores e condições

que afetam o processo de degradação por microrganismos. Entre estes fatores, um deles, a presença de aditivos estabilizantes ou antioxidantes, faz com que a cadeia polimérica permaneça protegida por muitos anos, dificultando a degradação pelo meio-ambiente e posterior assimilação biológica. Sob este ponto de vista, artefatos de polietileno podem ser considerados materiais inertes.

Os polímeros intrinsecamente biodegradáveis (isto é, com estrutura química original degradável por organismos) oriundos de fontes renováveis, como amido [5], poli ( $\beta$ -hidróxi-butilato) (PHB) [6,7] e poli (ácido láctico) (PLA) [8] são uma alternativa promissora para o uso de materiais ecologicamente corretos. Por outro lado, as propriedades mecânicas e o processamento [9,10] destes polímeros para aplicações como "commodities" os tornam menos atrativos que as poliolefinas, sem mencionar que o custo financeiro associado é ainda uma desvantagem considerável, quando comparado ao de polímeros convencionais.

É possível aproximar a estrutura química de poliolefinas a de polímeros intrinsecamente biodegradáveis, adicionando-se às poliolefinas aditivos pró-degradantes durante a formulação, os quais contenham certos metais de transição. Estes compostos são capazes de acelerar a oxidação da cadeia polimérica e, como consequência, reduzir a massa molar do polímero e introduzir grupos oxigenados. Um metal amplamente empregado tem sido o cobalto, na forma de sal de estearato [11]. De um modo geral, o aditivo favorece a degradação abiótica quando o material está submetido à radiação ultravioleta natural ou artificial e/ou à energia térmica. Espera-se que o processo de oxidação seja mais acentuado durante o verão, já que o índice de radiação e a temperatura são mais pronunciados. Sampers [12] apresentou considerações sobre as condições que influenciam a exposição de filmes à radiação, sendo que a exposição natural foi a que permitiu resultados mais reais sobre a durabilidade de polímeros com aditivos estabilizantes.

No Brasil, empresas interessadas em reduzir o tempo de degradação de sacolas plásticas passaram a utilizar esse aditivo pró-degradante. Desta forma,

existe interesse em se estudar ou avaliar a degradação de produtos finais feitos com polímeros aditivados com pró-degradantes, pois a eficiência do processo de degradação ainda não possui resultados conclusivos, o que gera problemas na aceitação desses produtos por parte de entidades ligadas ao plástico. Existe, ainda, a necessidade de se desenvolver uma metodologia para execução de ensaios de oxibiodegradação (degradação abiótica mais degradação biótica), correlacionando propriedades que caracterizem o processo degradativo, quando expostos ao intemperismo natural. Busca-se, também, desenvolver uma proposta para ensaios de biodegradação, empregando pequenas quantidades de substrato a ser metabolizado, uma vez que as normas existentes requerem o consumo de 300 g de cada amostra. Esse número é difícil de ser atingido, considerando-se a pequena massa de cada sacola plástica. Somado a esse fato, o monitoramento freqüente da degradação por microrganismos se faz necessário, uma vez que é um requisito considerado nas normas técnicas internacionais que aprovam ou não o uso comercial do material aditivado. Dentro desse contexto, outra problemática a ser considerada é a biodegradação quantitativa dos produtos finais, uma vez que nem todo o carbono presente na amostra é transformado em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Assim sendo, adota-se, neste trabalho, a hipótese inicial de que os materiais oxibiodegradáveis podem ser eficientemente oxidados na fase abiótica, e degradados biologicamente, ainda que a taxas mais baixas, quando comparados com a celulose. Além disso, busca-se desenvolver uma metodologia de degradação de filmes de PE em condições abióticas, levando-se em consideração variações geográficas, e em ambiente contendo microrganismos, simulando condições de compostagem.

## 2 Objetivo

Objetivo Geral:

Determinar a eficiência de um aditivo pró-degradante à base de cobalto em degradar abiótica e bioticamente embalagens de PE na forma de filmes.

Objetivos Específicos:

- a) avaliar a degradação total de sacolas de PE de supermercado aditivadas com pró-degradantes à base de cobalto
- b) selecionar e desenvolver metodologias adequadas aos ensaios de degradação abiótica e biótica para materiais oxibio-degradáveis; e
- c) estudar a degradabilidade abiótica e biótica dos filmes de PE aditivados sob diferentes condições de intemperismo natural, em ambiente com umidade natural e ambiente com saturação de umidade.

### 3 Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica aborda aspectos importantes para a análise do comportamento degradativo de materiais poliolefínicos aditivados com compostos de metais de transição, quando expostos a temperatura e radiação ultravioleta. São consideradas as principais referências normativas que envolvem a avaliação da degradação desse tipo de material, bem como uma formulação patenteada de aditivo pró-degradante. Os principais agentes estabilizantes que atuam no mecanismo de proteção contra a degradação de filmes de polietileno (PE) são abordados, além de mecanismos de termo e foto-oxidação de poliolefinas. A influência da estrutura e morfologia do polímero é comentada em relação à degradação abiótica, e a influência de diferentes metais de transição sobre a degradação é comparada. Por fim, o mecanismo simplificado de degradação biótica de poliolefinas é descrito.

A degradação dos polímeros ou macromoléculas pode ocorrer por ação de fatores físicos ou químicos (abiótica), ou por ação de microrganismos (biótica). De um modo geral, o mecanismo simplificado de degradação abiótica e biótica dos plásticos sintéticos comuns segue o esquema proposto na Figura 1 [1]. Poliolefinas ou cadeias contendo ligações C – C degradam-se por um mecanismo de oxidação, enquanto que polímeros contendo heteroátomos (tais como O e N), como poliésteres, amido e celulose, sofrem hidro-biodegradação. Assim, dependendo da estrutura do polímero, a degradação deste na fase abiótica pode ocorrer por meio de reação de oxidação, de hidrólise ou ambas. Os produtos são compatíveis ao metabolismo de fungos e bactérias. Nessa primeira fase, é fundamental que haja decréscimo da massa molar, com conseqüente deterioração das propriedades mecânicas e formação de novos grupos químicos na cadeia principal, como apresentado na Figura 1.

Durante o período de indução, as propriedades mecânicas não sofrem alterações de modo que o material suporta satisfatoriamente as tensões impostas enquanto está sendo utilizado. Nesta etapa, os aditivos antioxidantes estão atuando e sendo consumidos. Além disso, nestas condições, não há ataque biológico, pois as ligações covalentes são de alta energia e a cadeia

polimérica ainda é muito resistente. Segundo Scott, um polímero degradável deve apresentar um comportamento previsível e de acordo com as etapas descritas na Figura 2 [13].

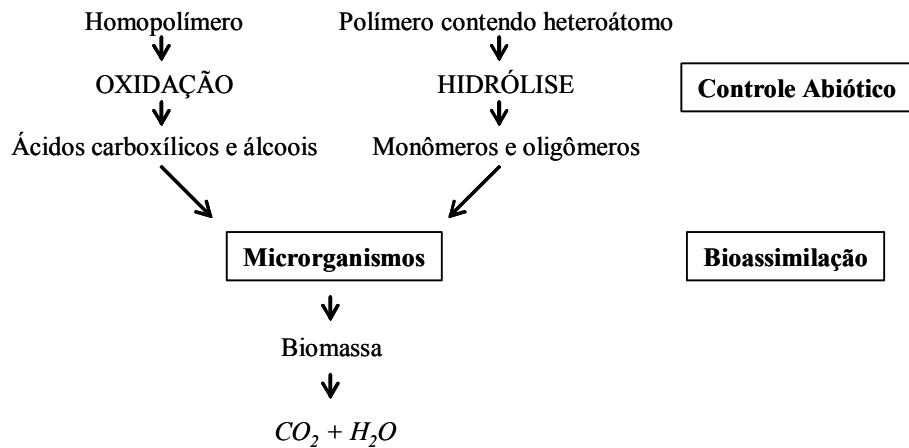


Figura 1 – Mecanismo simplificado de degradação de polímeros sintéticos [1].

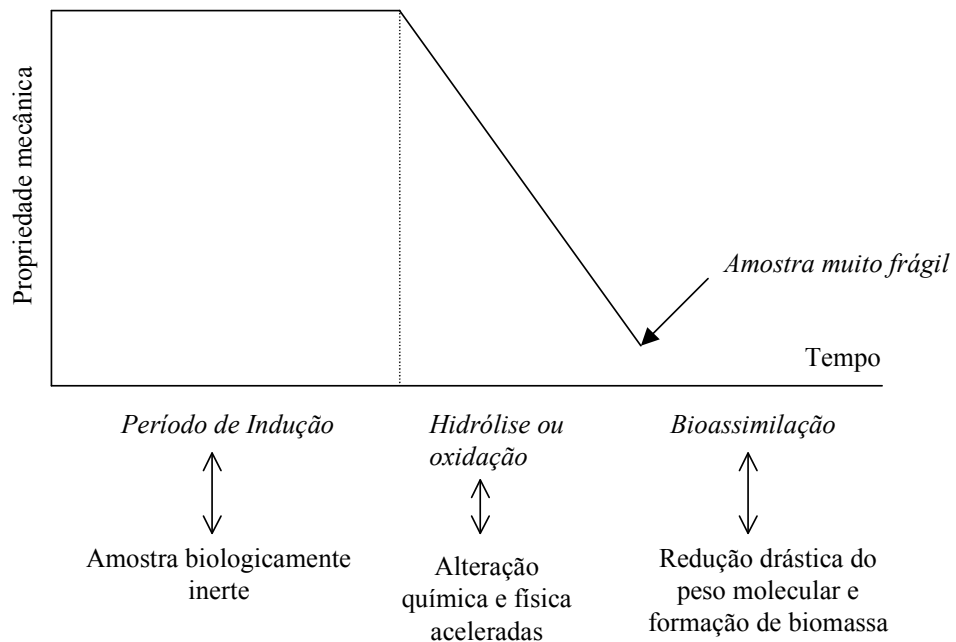


Figura 2 – Variação das propriedades mecânicas de um material plástico degradável com o passar do tempo [13].

Num segundo estágio, com a ocorrência da oxidação, o polímero sofre desintegração física até tornar-se muito frágil, com perda significativa das propriedades, tendo sua função comprometida. Finalmente, no terceiro estágio, com a ocorrência de oxidação e diminuição da massa molar, dá-se a assimilação biológica dos fragmentos gerados. Embora não haja dados científicos sobre o tempo de indução, é provável que, quanto maior a quantidade de aditivo pró-degradante e menor a de antioxidantes no polímero, menores serão os tempos de duração do primeiro e segundo estágios.

### **3.1 Aditivos pró-degradantes**

Os aditivos pró-degradantes são compostos que, quando adicionados num polímero ou resina provocam sua degradação oxidativa acelerada, sob a ação da radiação UV, do calor e de tensões mecânicas. Tais substâncias provocam a quebra da cadeia em fragmentos menores e “ricos” em grupos oxigenados, os quais podem ser biodegradados por um grande número de enzimas. Os aditivos pró-degradantes são adicionados na forma de concentrados ou *masterbatches* durante o processamento de filmes de resinas poliolefínicas.

De um modo geral, patentes sobre o emprego de agentes pró-degradantes em poliolefinas fazem referência a uma mistura polimérica que torna o polímero degradável e compostável, podendo conter cobalto, cério, ferro e manganês, entre outros [11,14,15]. Garcia e colaboradores [11] desenvolveram concentrados poliméricos à base de diferentes estearatos metálicos e à base de ácido cítrico. Esses autores encontraram, em ensaio de degradação sob luz solar, que filmes de PE contendo concentrado de estearato de cobalto combinado com ácido cítrico apresentaram um aumento de 20% na resistência à degradação por ação da luz solar, em comparação com a utilização isolada do estearato. Além disso, os únicos filmes compostáveis foram àqueles processados com a combinação dos constituintes. As resinas processadas apenas com ácido cítrico não se degradaram sob a ação da luz

solar. A utilização de óxido de cálcio favoreceu o não aparecimento de bolhas, em comparação com a não utilização desse auxiliar de processamento.

### **3.2 Normas sobre a degradação de oxibioplásticos**

O termo oxibiodegradação pode ser entendido como degradação resultante de fenômenos oxidativos e da ação de enzimas, tanto de forma simultânea como sucessiva [16]. Dentro deste contexto, as diretrizes ASTM D 6954 – 04 faz alusão ao procedimento padrão empregado para a determinação do potencial de degradação de plásticos no meio ambiente por meio de um mecanismo que combina oxidação e biodegradação [17]. Este procedimento leva em consideração três fases. Na primeira fase, o material fica condicionado à degradação abiótica, sob influência de temperatura e radiação. As condições determinam faixas de umidade, dependendo do meio que se deseja simular. É possível promover essa degradação sob ação de radiação natural [18] ou em condições aceleradas, mediante o uso de equipamento para envelhecimento de não-metálicos [19]. O final desta fase é determinado pela extensão da massa molar que deve ser pequena o suficiente para o material ser metabolizado por microrganismos.

Na segunda fase, ou degradação biótica subsequente à fase abiótica, o material é incubado e disposto em inóculo apropriado, simulando condições de compostagem, conforme norma ASTM D 5338 – 99 [20]. A quantidade de dióxido de carbono proveniente do metabolismo dos seres vivos presentes no composto é monitorada, convertendo esse valor para taxa de biodegradação. Para ser considerado compostável e, por consequência, biodegradável, o material, se for um homopolímero, deve alcançar uma taxa de conversão do carbono orgânico a CO<sub>2</sub> de 60%. Se houver mais de um tipo de polímero ou se este for copolímero, cada polímero deve apresentar uma conversão mínima de 90% até o final do ensaio [20].



A terceira ou última fase é composta por ensaios de ecotoxicidade, nos quais o material remanescente da fase dois é empregado como meio no desenvolvimento de microrganismos, plantas e pequenos animais [21,22].

### **3.3 Estabilização de polímeros**

As propriedades dos polímeros se modificam com o decorrer do tempo em consequência de mudanças estruturais na cadeia polimérica. Essas ocorrem devido aos ataques físico e químico a que o material está sujeito durante seu processamento ou uso final dos artigos. Uma das maneiras de retardar ou evitar a degradação da cadeia polimérica é a inserção de aditivos estabilizantes. Enquanto eles estiverem presentes no polímero, a velocidade de degradação da cadeia é retardada, elevando a vida útil do produto [23].

Antioxidantes primários e secundários são grupos de substâncias que, quando presentes em um sistema, inibem ou retardam o processo oxidativo [24]. Os antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia, interrompem o ciclo de propagação do mecanismo de degradação de polímeros, reagindo com os macrorradicais e os radicais peróxi [25]. Entre os tipos empregados estão os fenóis estericamente impedidos, que atuam em temperaturas ambientes e são bastante estáveis no que se refere ao tempo de armazenamento dos produtos. Já os antioxidantes secundários atuam no sentido de destruir os hidroperóxidos [26]. Neste último caso, podem estar incluídos compostos à base de fósforo [27], como fosfitos e fosfonitos, que agem em temperaturas elevadas, fornecendo estabilidade durante o processamento dos produtos.

Outro grupo de antioxidantes que pode ser empregado na estabilização de poliolefinas é os desativadores de metais, pois os íons metálicos catalisam as reações de degradação. Esse tipo de substância é de interesse especial para o PE e polipropileno (PP) obtidos com catalisadores metálicos e que, por isso, podem apresentar resíduos dessa natureza. Quando na formulação, os desativadores de metais são capazes de formar um complexo com o metal, tornando-o inativo [28,29].

Aditivos para proteger os polímeros contra a radiação ultravioleta também são de uso comum na proteção contra a degradação oxidativa. Absorvedores de ultravioleta impedem que o polímero ou suas impurezas absorva a radiação dentro dessa faixa de comprimento de onda (295 – 380 nm), sendo as principais classes de compostos aquelas que incluem as benzofenonas e as benzotriazolas [30,31].

Na iniciação da fotodegradação, a molécula do polímero absorve radiação ultravioleta e atinge um estado excitado antes de haver a quebra das ligações químicas. A fim de evitar essa cisão podem-se adicionar ao polímero compostos que desativem esses estados excitados de alta energia [32]. Referidos como desativadores de estados excitados, estes aditivos desativam o grupo cromóforo e a molécula retorna ao seu estado fundamental. Um aspecto importante é que as moléculas do estabilizante não são consumidas ou desativadas durante o processo de desativação dos grupos cromóforos.

A classe mais importante de protetores contra a foto-oxidação é a das aminas estericamente bloqueadas (*hindered amines light stabilizers - HALS*), que atuam como bloqueadoras de radicais livres. Fairgrieve e MacCallum [33] propuseram um mecanismo envolvendo a complexação de impurezas metálicas como modo de atuação desses compostos e sugeriram a pouca habilidade dos derivados nitrosos em desativar estados de alta energia. Muller e colaboradores [34] investigaram a eficiência desses estabilizantes na proteção de filmes agrícolas de PE e constataram que, na concentração de 0,40%, conseguem manter de forma satisfatória as propriedades mecânicas do material citado. Basfar e Ali [35] avaliaram combinações de HALS com antioxidantes primários e secundários para proteção de filmes de PEBD e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Os filmes, expostos ao envelhecimento natural, apresentaram maior retenção da resistência mecânica quando foram combinados *HALS*, antioxidantes e absorvedores de UV, em comparação com a utilização isolada de *HALS*.

Aditivos que refletem ou absorvem a radiação UV também são uma alternativa para a foto-estabilização da superfície de polímeros, fornecendo

proteção para as regiões internas. Talco e dióxido de titânio são exemplos de compostos com esta característica [36,37]. No entanto, alguns desses absorvedores estão sujeitos a fotodegradação, sob diferentes taxas, o que depende da matriz polimérica na qual estão inseridos e da presença de outros estabilizantes [38].

### **3.4 Oxidação abiótica de poliolefinas**

Poliolefinas são polímeros sintéticos obtidos a partir do petróleo, por meio da polimerização de alquenos. As mais conhecidas são os polietilenos de alta (PEAD) e baixa (PEBD) densidade, e o polipropileno (PP).

Segundo Albertsson [39], o processo de degradação abiótica do polietileno é composto por três estágios. Inicialmente, a taxa de oxidação é crescente, seguida por um decréscimo segundo uma curva parabólica e, por fim, apresenta um pequeno incremento no processo oxidativo. O primeiro estágio é, provavelmente, controlado pelas condições do meio e presença de aditivos protetores, havendo alterações significativas na estrutura química e morfológica do polímero, o que não ocorre na etapa seguinte. No estágio final, há uma rápida deterioração das propriedades do polímero. Não há, necessariamente, sincronismo entre as mudanças nas propriedades mecânicas e o decréscimo na massa molar.

#### **3.4.1 Oxidação térmica**

A exposição de polímeros à luz solar envolve um mecanismo de oxidação térmica e foto-degradativa [40]. A combinação de oxigênio molecular e temperatura causam degradação do material segundo um mecanismo que compreende quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação, conforme mostrado na Figura 3 [26]. A iniciação ocorre por cisão homolítica das ligações covalentes do polímero, na cadeia principal ou não, havendo a formação de macrorradicais ( $R^\bullet$ ) que são altamente reativos. Esta etapa pode ocorrer pela ação da temperatura, mas fotólise também pode desencadear o processo, além de radicais geradores. Os macrorradicais, na presença de

oxigênio, formam radicais peróxi (ROO•) que reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos (ROOH) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos instáveis e se decompõem facilmente (reações 4 e 5), dando sequência às reações de oxidação. Os radicais hidróxi (OH•) gerados na reação (4) também são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero introduzindo novos radicais no sistema, como mostrado na reação (7).

As reações de oxidação terminam pelo acoplamento de dois radicais livres (reações 8 – 10), podendo ou não formar produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações (9) e (10) também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos, apenas os compostos ROH e R-R são estáveis. Daí a natureza autocatalítica do processo.

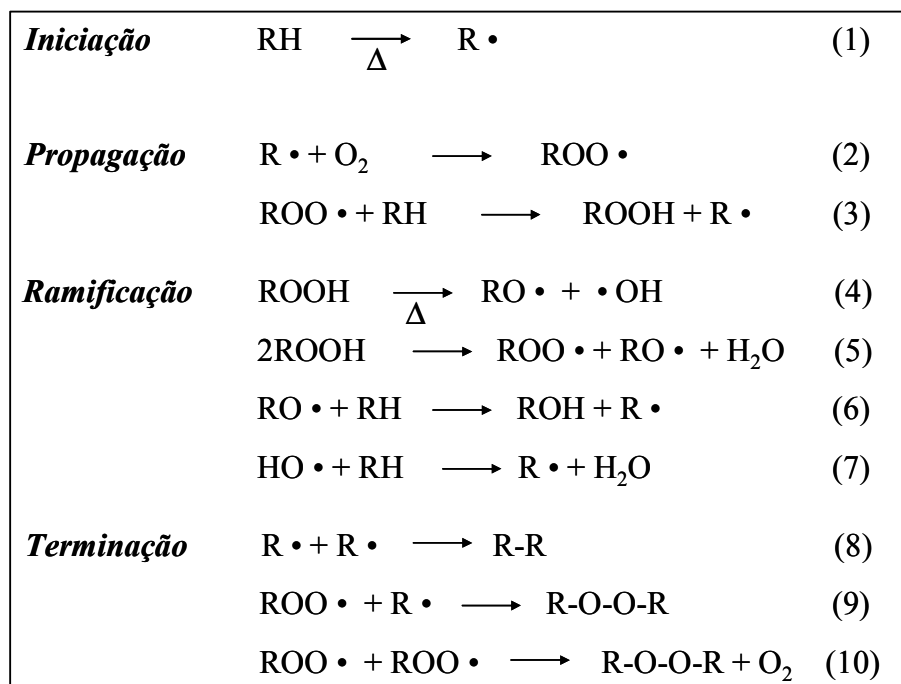


Figura 3 – Mecanismo proposto para a degradação térmica de poliolefinas [41].

### 3.4.2 Foto-oxidação

Os produtos gerados na degradação de poliolefinas por energia térmica e radiação ultravioleta são semelhantes, no entanto, há diferença na

quantidade de ácidos gerados, que é maior no processo de foto-oxidação [38]. A instabilidade desses materiais ocorre devido à presença de impurezas geradas durante a fabricação dos produtos [42], tais como resíduos de catalisadores, hidroperóxidos e grupos carbonílicos, que facilitam a foto-oxidação de poliolefinas, cuja sensibilidade espectral é inferior a 250 nm.

Compostos carbonílicos absorvem luz muito efetivamente (eles têm alta absorvidade molar), enquanto hidroperóxidos absorvem luz com pouca eficiência. Contudo, hidroperóxidos produzem radicais com uma eficiência quântica de aproximadamente 1, devido à pronta difusão do radical hidróxi no sítio da reação [43]. Logo, os dois foto-iniciadores têm eficiência relativa.

Ao contrário da oxidação térmica que ocorre na superfície e em regiões abaixo dela, a foto-oxidação é um processo limitado à superfície [44]. Com a evolução do processo, são gerados fragmentos poliméricos de tamanhos cada vez menores, devido à cisão das ligações químicas e aumento da área superficial por fragilização. Acontece, também, o aumento da hidrofília como decorrência da introdução de novos grupos carbonílicos [45]. A exposição do polímero à radiação submete os grupos carbonílicos à degradação por reação de Norrish tipo I e/ou tipo II [46,47], conforme pode ser visto nas reações mostradas na Figura 4.

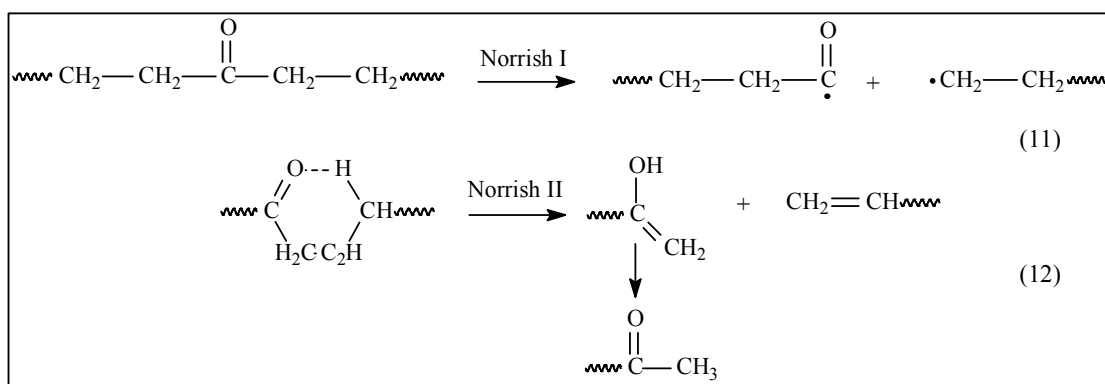


Figura 4 – Ilustração das reações químicas do tipo Norrish I e II que podem ocorrer no polímero.

No mecanismo de reação Norrish do tipo I, reação 11, a ligação entre um grupo carbonílico e um hidrogênio do carbono  $\alpha$ -adjacente é rompida por cisão homolítica, gerando radicais livres. No mecanismo de degradação segundo a reação do tipo Norrish II, reação 12, ocorre a formação de um intermediário cíclico de seis membros, com abstração de hidrogênio e formação de uma metil-cetona e uma olefina. Os radicais formados pela decomposição fotolítica dos hidroperóxidos são as espécies propagantes no processo. Assim, poliolefinas oxidadas possuem hidroperóxidos em pequenas quantidades, uma vez que estes intermediários reagem muito rapidamente.

Com a ocorrência da reação de Norrish tipo I ou tipo II (ou ambas), picos adicionais podem ser observados em espectrogramas na região do infravermelho de PEs degradados por radiação UV. Por exemplo, uma ligação dupla terminal pode ser observada em picos localizados na faixa de 905 – 915  $\text{cm}^{-1}$ . Ligações duplas internas podem ser observadas em bandas localizadas em aproximadamente 1640  $\text{cm}^{-1}$ . A clivagem por reação de Norrish tipo I conduz a formação de radicais carbonílicos, os quais podem reagir com radicais alcóxi presentes na cadeia do polímero, formando grupos éster [41]. Carbonilas de éster e carbonilas de cetona, por sua vez, têm bandas na região de 1740  $\text{cm}^{-1}$  e 1715  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [45].

### **3.4.3 Considerações estruturais e morfológicas**

Na etapa de propagação, durante a degradação térmica de poliolefinas, o número de hidroperóxidos aumenta consideravelmente, o que eleva o número de ramificações e a reatividade das espécies participantes [42]. O número de ramificações é influenciado pela concentração dos radicais, quantidade que pode ser diferenciada, dependendo se o agente for radiação natural ou acelerada, temperatura e aditivos promotores de degradação, entre outros. Sebaa e colaboradores [48], em ensaio de exposição de PEBD à radiação UV natural e acelerada, concluíram que em condição ambiental não houve alterações na cristalinidade e nem na temperatura de fusão. Por outro lado, o envelhecimento por radiação UV acelerada e térmica provocou variações significativas no pico de fusão obtido por DSC.

A estrutura química dos hidrocarbonetos também influencia o processo de degradação. Carbonos terciários têm maior susceptibilidade à abstração de hidrogênio [49]. Pandey e Singh [50], em irradiação prévia de amostras de PEBD e PP isotático e posteriormente em experimento de biodegradação, encontraram maior taxa de degradação abiótica para o PP que para o PEBD.

A auto-oxidação das cadeias também é dependente de fatores físicos como a cristalinidade [51]. No caso do PE, sua estrutura cristalina compacta dificulta o acesso do oxigênio para o interior dos cristalitos. Logo, a oxidação ocorre preferencialmente nas regiões não-cristalinas da cadeia polimérica. Além disso, a quantidade de oxigênio absorvido é proporcional à região amorfa de cada polímero [52]. O grau de cristalinidade também influencia na resposta do polímero quanto à atuação de antioxidantes. Poliolefinas com maior cristalinidade respondem aos estabilizantes de modo mais favorável que poliolefinas de baixa cristalinidade, porque esses aditivos se concentram nas regiões amorfas do polímero [43].

A principal mudança gerada pela oxidação do polímero é a diminuição da massa molar como consequência da cisão da cadeia polimérica. Além disso, a resistência mecânica do polímero que entre outros fatores é influenciada pelos entrelaçamentos da cadeia polimérica, também sofre alterações. Para muitos polímeros, foi observado que o limite de resistência à tração aumenta em função do aumento da massa molar [53]. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento do número de entrelaçamentos na cadeia polimérica com a elevação da massa molar.

Em polímeros semicristalinos, o comportamento mecânico é afetado pelos cristais que reforçam as zonas amorfas sem orientação e, por consequência, com baixa resistência mecânica [54]. Assim, a elevação do grau de cristalinidade aumenta o limite de resistência à tração na ruptura, embora diminua a habilidade do material deformar plasticamente. Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares se encontram densamente compactadas em um arranjo ordenado, existe normalmente uma maior

quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias adjacentes. A densidade dessas ligações secundárias é menor nas regiões amorfas, em virtude do não alinhamento das cadeias.

#### **3.4.4 Influência de metais de transição na degradação abiótica**

A atuação de metais de transição na degradação de poliolefinas, segundo a literatura, ocorre favorecendo uma oxidação acelerada das cadeias do polímero com formação de hidroperóxidos, pela reação do polímero com o oxigênio molecular [55]. Na presença do metal, os peróxidos são decompostos e formam-se intermediários reativos. Esse processo também fica condicionado ao potencial de redução do metal e pressupõe a existência de diferentes níveis de energia compatível com o metal [56]. Sipinen e Rutherford [57] avaliaram a eficiência de diferentes agentes pró-degradantes à base de metais de transição no envelhecimento de filmes de polipropileno de 100 µm de espessura, utilizando 150 ppm do íon metálico em 2% de SBR. A eficiência do metal em provocar fragilização de filmes de PP varia conforme sua valência em temperaturas de exposição de 70 e 104 °C. A Tabela 3 apresenta os tempos para fragilização dos filmes de PP em função do tipo de metal de transição. Os metais foram empregados na forma de estearato, com exceção de titânio e paládio (neodecanoato) e platina (etil-hexanoato). Houve uma alta eficiência na fragilização das amostras quando foi utilizado manganês (Mn), cobalto (Co), cobre (Cu) e cério (Ce). Os autores também verificaram que os sais dos metais foram eficientes somente quando combinados com compostos aceleradores adicionais, como SBR ou outros compostos contendo ligações duplas.

Roy e colaboradores [58] também investigaram diferentes sais de compostos de cobalto a fim de avaliar a eficiência destes na degradação de filmes de PEBD. O estudo demonstrou que estearatos de cobalto ( $\text{CoSt}_3$ ), palmitatos ( $\text{CoPal}_3$ ) e lauriatos ( $\text{CoLau}_3$ ) promovem a foto-degradação de PEBD em diferentes níveis conforme o teor de metal e o tamanho da cadeia do composto metálico, a saber,  $\text{CoSt}_3 > \text{CoPal}_3 > \text{CoLau}_3$ .



O emprego de cobalto na confecção de aditivo facilitador da foto-degradação vem sendo amplamente discutido no que diz respeito aos teores aplicados nos produtos, se podem ou não ultrapassar as quantidades máximas permitidas no solo [59]. Além disso, o mesmo ocorre quanto ao uso dos mesmos em embalagens de cobalto que entram em contato direto com alimentos, uma vez que pode haver migração do metal com posterior contaminação do alimento [60].

Tabela 3 - Tempo para fragilização de filmes de PP com agente pró-degradante envelhecidos a 70 e 104° C, em função do tipo de metal de transição [57]

Metal	Tempo (horas)	
	104 °C	70 °C
Mn(II)	41	541
Co(II)	41	720
Cu(II)	41	723
Ce(III)	85	1610
V(III)	172	2114
Fe(II)	750	>3000
Mo(IV)	1050	>3000
Zr(IV)	1400	>3000
Ni(II)	>2500	>3000
Ti(II)	>2000	>2000
Pd(II)	>2000	>2000
Pt(II)	>2000	>2000

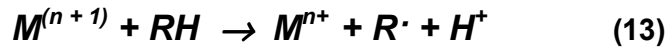
\* 150 ppm do íon metálico em SBR

### 3.4.5 Mecanismo de degradação catalisada por metais

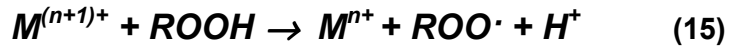
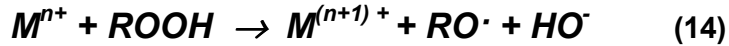
Metais de transição atuam como catalisadores do processo oxidativo de cadeias poliméricas, de modo que os produtos da reação entre o metal e o substrato entram nas etapas de iniciação e propagação. As principais reações são [28]:

- i) Reação direta do íon metálico nos primeiros estágios do processo de auto-oxidação de um polímero, formando macrorradicais, que podem

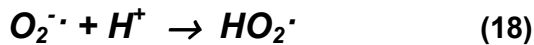
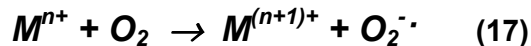
atacar a cadeia novamente e formar ramificações, conforme reação (13):



- ii) Decomposição de hidroperóxidos, produzindo radicais alcóxi e peróxi, conforme a sequência de reações (14), (15) e (16):



- iii) Interação direta do íon metálico com oxigênio, oxidando o metal, reação (17), que pode decompor hidroperóxidos conforme a reação (14), ou, formação de um radical ânion de oxigênio reativo capaz de romper novas ligações R-H, o que está mostrado nas reações (18) e (19).



### 3.5 Biodegradação

A degradação biótica de PE pode ser afetada pela irradiação prévia, ou seja, por luz UV [61], por aditivos [62], pela sua morfologia e área superficial [61,63]. De um modo geral, as poliolefinas possuem boa resistência a microrganismos, porém pode ocorrer o crescimento de fungos e/ou bactérias na superfície de filmes e artefatos [64]. O tamanho da cadeia polimérica é um fator importante que governa a capacidade de assimilação do polímero pelos microrganismos [3]. Além disso, a hidrofobia da cadeia polimérica associada a sua elevada cristalinidade também contribui para a sua resistência a

biodegradação (recalcitrância) [42]. Monômeros, dímeros e oligômeros são mais facilmente degradados quando comparados ao polímero correspondente.

De uma forma resumida, o processo bioquímico de degradação biológica de um polímero envolve a seqüência de eventos mostrados na Figura 5 [65]. Os polímeros hidrocarbonetos podem ser metabolizados pelas enzimas mono e dioxigenases. O processo de degradação biótica de parafinas, após sua oxidação a ácidos carboxílicos, envolve a ação de coenzima A, com ocorrência da  $\beta$ -oxidação de ácidos carboxílicos e posterior ingresso no Ciclo de Krebs e fosforilação oxidativa [45]. No entanto, esse processo degradativo natural é normalmente muito lento, requerendo várias décadas para a sua conclusão.

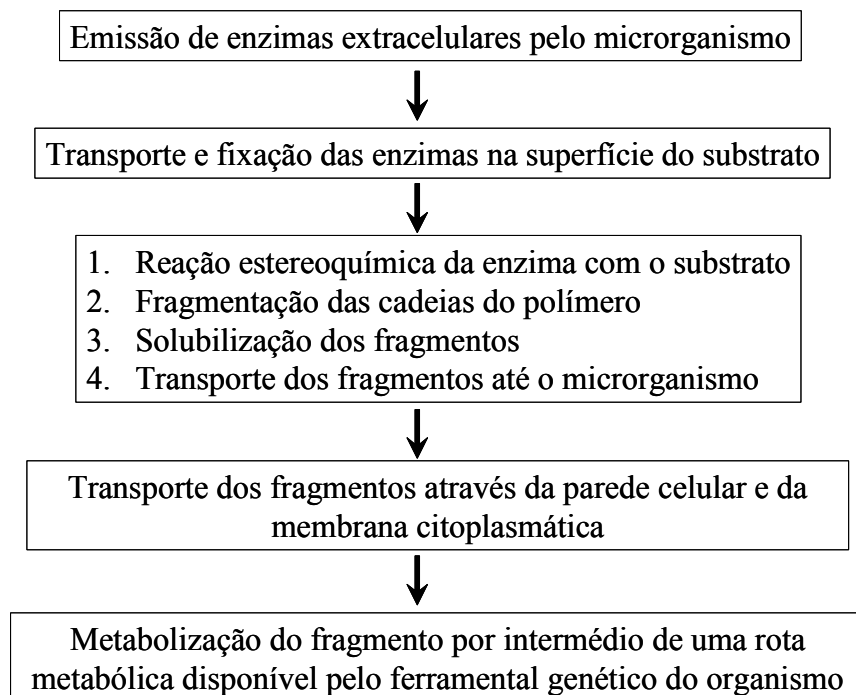


Figura 5 – Etapas do processo bioquímico de degradação de polímeros [65].

Os aditivos pró-degradantes promovem a degradação oxidativa das cadeias de hidrocarbonetos, formando basicamente grupos carbonílicos e insaturações terminais, os quais podem ser metabolizados por uma grande quantidade de enzimas disponíveis nos organismos em geral, acelerando consideravelmente o processo de biodegradação. Pelo menos duas categorias de enzimas estão envolvidas nesse processo: depolimerase intracelular e

extracelular, conforme sua atuação ocorra interna ou externamente à célula [66]. Um diagrama esquemático mostrando o processo de formação de fragmentos poliméricos de tamanho reduzido está mostrado na Figura 6.

Quando os produtos resultantes da degradação biótica são compostos inorgânicos como dióxido de carbono, água e metano, a degradação é chamada mineralização. Quanto maior a similaridade da estrutura polimérica com substâncias naturais, como polissacarídeos e poliésteres, mais facilmente ela será degradada e mineralizada.

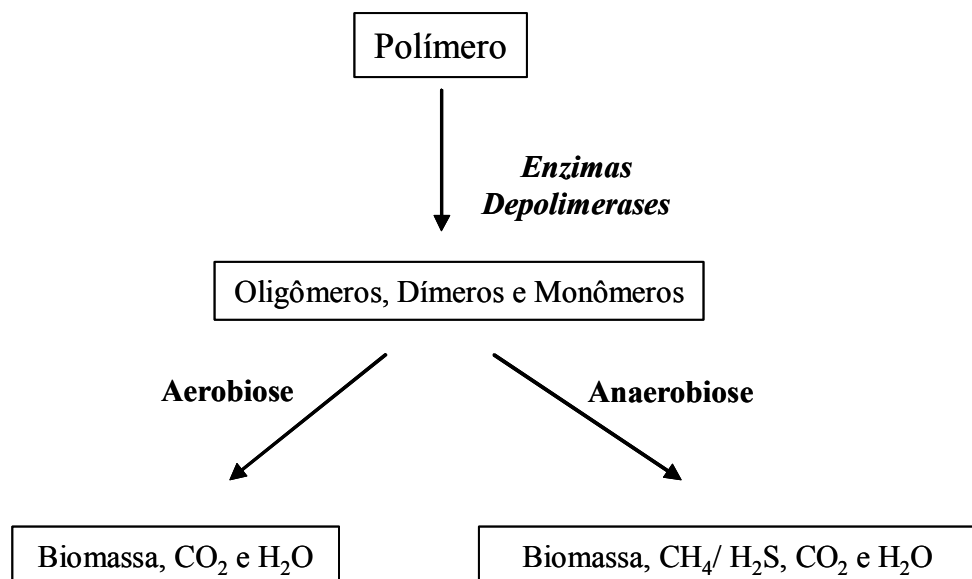


Figura 6 – Diagrama esquemático da degradação de polímeros em meio aeróbico e anaeróbico.

Condições naturais incluem ambientes com oxigênio ou falta desse elemento, denominados, respectivamente, de aeróbicos e anaeróbicos [66]. No primeiro caso, os produtos gerados incluem dióxido de carbono, água e biomassa. No segundo caso, a decomposição do polímero gera, além dos produtos anteriores, metano e ácidos orgânicos e inorgânicos. A mineralização total do substrato polimérico é raramente atingida, razão pela qual o mesmo é transformado em biomassa, húmus e outras moléculas orgânicas [67,68]. Quando existe oxigênio disponível no meio, os microrganismos aeróbicos são atuantes, e o aproveitamento de energia do substrato é bem maior. Neste caso,

o processo suporta uma população de microrganismos superior ao processo anaeróbico [68].

### **3.6 Avaliação do processo de biodegradação**

O monitoramento periódico da conversão do carbono presente nas amostras poliméricas em outros produtos pode ser realizado por respirometria, que é o método que correlaciona o CO<sub>2</sub> liberado pelos organismos vivos com a taxa de biodegradação. O comportamento de poliolefinas e outros polímeros comerciais frente a um meio contendo microrganismos é avaliado, normalmente, em condições que simulam compostagem [20]. Desta forma, o processo de biodegradação necessita do gerenciamento de parâmetros que possibilitem atividade metabólica satisfatória por parte dos microrganismos presentes no meio, tais como pH, umidade, oxigênio disponível, teor de nutrientes (tais como nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, magnésio e cálcio) e temperatura. A expressão biodisponibilidade refere-se à disponibilidade de um determinado substrato para ser metabolizado por um dado organismo. Uma atividade metabólica eficiente também pressupõe disponibilidade biológica do substrato [65].

Como discriminado anteriormente, a presença ou ausência de oxigênio determina a geração de produtos diferentes. Desta forma, dependendo da metodologia empregada no processo de incubação, CO<sub>2</sub> pode ser gerado em teores variados. Chiellini e colaboradores [70] analisaram a degradação biológica de PE em frascos fechados com atmosfera constante e quantidade de composto bastante reduzida quando comparada aos ensaios padrão. Um aspecto importante desse trabalho é a pequena quantidade de composto, da ordem de 5 gramas, o que diminui a influência causada pela presença de matéria orgânica, que também é assimilada e mineralizada, interferindo nos valores de CO<sub>2</sub> medidos a partir da amostra. A norma ASTM D5338-98 contempla a utilização de 600 gramas de meio de incubação, o que gera uma quantidade significativa de CO<sub>2</sub> [20].

Solaro e colaboradores [71], por sua vez, divulgaram trabalho com ensaio respirométrico em nível laboratorial empregando sistema com insuflamento de ar. A amostra testada foi misturada em solos contendo os microrganismos e disposta entre duas camadas de perlita, como um sanduíche, o que proporciona difusão mais eficiente do oxigênio para as regiões internas. Ensaio com materiais prontamente biodegradáveis apontaram resultados confiáveis. Neste sistema, papel-filtro apresentou biodegradação de aproximadamente 50% em 80 dias. No sistema sem insuflamento de ar, a celulose, em 80 dias, apresentou aproximadamente 40% de mineralização. Outros ensaios de biodegradação empregando diferentes metodologias podem ser encontrados na literatura [72-74].

## **4 Materiais e Métodos**

### **4.1 Materiais empregados**

**Sacolas Plásticas** – Filmes de um *grade* de polietileno de alta densidade (PEAD) mais 30% de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) contendo um aditivo pró-degradante à base de carboxilato de cobalto, doadas gentilmente pela empresa Braskem S/A, foram empregadas no experimento.

**Meio contendo microrganismos para degradação biótica** - O meio de incubação constituiu um composto estabilizado oriundo da Estação de Transbordo de Resíduos, situado no bairro Lomba do Pinheiro, em Porto Alegre, RS. O teor de material sólido não-volátil medido foi de 87,5%. A esse meio foi adicionada perlita de granulometria média (tamanho de grão entre 1 e 2 mm), um silicato de alumínio de origem vulcânica (73 – 75% de SiO<sub>2</sub> e 11 – 13% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com baixa densidade e alta porosidade [75]. A mistura foi acondicionada em frascos de vidro com rosca.

**Padrão positivo e reagentes** - Celulose microcristalina Macherey Nagel 301 com granulometria média inferior a 20 µm foi utilizada como padrão positivo na biodegradação. Foram utilizadas soluções padronizadas de HCl 0,35 M, NaOH 0,25 M e solução aquosa de BaCl<sub>2</sub> 35%. Fenolftaleína foi empregada como indicador.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Metodologia aplicada na degradação abiótica de PE**

As sacolas plásticas foram expostas em uma plataforma metálica construída com inclinação de 30° com o solo [18], na cidade de Canoas, RS (30° S, 59° W), o que permite incidência normal da radiação solar sobre toda a superfície dos filmes, conforme está demonstrado na Figura 7. Durante o período de inverno, a temperatura variou de 1 a 29° C. Durante o verão, esse

parâmetro variou de 11 a 36° C. A fim de evitar perda dos fragmentos gerados pela degradação, as sacolas plásticas foram envolvidas por um filme de polipropileno sem aditivo absorvedor de UV, desenvolvido para este fim. As sacolas plásticas de PE envolvidas pelo "envelope" protetor de PP foram fixadas à plataforma de exposição, ficando condicionadas ao meio ambiente por um período completo de um ano.



Figura 7 – Fotografia da plataforma de exposição das sacolas no meio ambiente.

Foram realizadas duas séries de baterias de ensaio por igual período de tempo, em diferentes condições de umidade. Amostras na condição de umidade ambiente ficaram expostas de agosto de 2004 a julho de 2005, e sacolas em ambiente de saturação de umidade foram expostas de agosto de 2005 a julho de 2006. Ambiente com saturação de umidade foi obtido por hidratação periódica da superfície dos filmes de PE utilizando-se *spray* de água. Um resíduo constante de água na região inferior do envelope de PP foi mantido para garantir o ambiente com saturação de umidade, uma vez que esse resíduo entrava num ciclo de evaporação e condensação dentro do envelope de PP. Todas as sacolas foram abertas semanalmente para permitir sua aeração. Acompanhamento macroscópico do nível de degradação foi efetuado periodicamente, sendo as principais alterações registradas por fotografias. As modificações na estrutura foram acompanhadas por análises específicas descritas no item seguinte. Assim, amostras foram retiradas aos 54,



80, 136, 190, 242, 299 e 360 dias de exposição ao intemperismo, para a primeira bateria de ensaios. Na segunda bateria, amostras foram retiradas aos 90, 180, 270 e 360 dias de exposição.

#### **4.2.2 Caracterização da degradação abiótica dos filmes de PE**

##### **4.2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-OES)**

A fim de identificar o metal participante do processo de oxidação, amostras dos filmes foram analisadas por AAS e ICP-OES para detecção de metais (laboratório Analytical Solutions, SP/Brasil). O equipamento AAS é da marca GBC, modelo Avanta PMC, e o ICP-OES é um aparelho Perkin Elmer, modelo Optima 2000. De acordo com o laudo emitido pelo laboratório, o procedimento adotado seguiu o padrão de operação laboratorial interna e protocolos US-EPA-Sw 846.

##### **4.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Grupos de amostras de PE provenientes do processo oxidativo foram monitorados por análise de infravermelho utilizando-se aparelho marca Nexus, modelo 470 Nicolet. As amostras foram prensadas a uma pressão de 35-70 KPa e a uma temperatura de 175°C, sendo resfriadas sob fluxo de nitrogênio gasoso. O teor de carbonilas ou índice de envelhecimento foi calculado dividindo-se a área do pico em aproximadamente 1713  $\text{cm}^{-1}$  (referente ao pico dos grupos carbonílicos) pela área dos picos em 4000 - 4500  $\text{cm}^{-1}$ , bandas padrões constantes. A norma empregada foi a ASTM E 1252 – 98 [76].

##### **4.2.2.3 Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

As massas molares dos PE foram determinadas em um equipamento da marca Waters, modelo 150C, com colunas Stirigel e solvente triclorobenzeno. A concentração da solução injetada foi de 0,1% e a calibração foi realizada

utilizando-se curvas padrões de PS, onde  $K(PS) = 0,000190$ ;  $\alpha(PS) = 0,6550$ ;  $K(PE) = 0,000395$  e  $\alpha(PE) = 0,762$ . A polidispersão das amostras de PE foi calculada empregando-se a relação  $M_w/M_n$ .

#### **4.2.2.4 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)**

As amostras de PE foram analisadas por DSC a fim de se determinar o grau de cristalinidade. Foi utilizado um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo 2910 e as amostras foram analisadas com taxa de aquecimento de  $5^\circ \text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 20 a  $150^\circ \text{C}$ . Para o cálculo da cristalinidade, dividiu-se o valor médio da entalpia de fusão do PE, determinado pela área do pico de fusão, pela entalpia de um PE 100% cristalino, igual a  $290 \text{ J/g}$  [77]. Foi eliminada a história térmica das amostras. A norma usada como referência foi a ASTM D 3418-03 [78].

#### **4.2.2.5 Ensaios de tração-deformação dos filmes de PE**

O ensaio de tração-deformação de filmes das amostras foi executado para se avaliar quantitativamente a tensão de tração na ruptura e o alongamento na ruptura. O equipamento empregado foi uma máquina universal Instron modelo 4460, utilizando-se célula de carga de 1 kN e velocidade de alongamento de  $500 \text{ mm/min}$ , a  $23 \pm 2^\circ \text{C}$ . A norma de referência foi a ASTM D 638 – 03 [79].

#### **4.2.3 Metodologia aplicada para a degradação de PE por microrganismos**

Amostras de PE degradadas na fase abiótica após 1 ano de exposição ao envelhecimento natural, na condição de umidade ambiente, foram reunidas e utilizadas no processo metabólico de microrganismos, em células fechadas de 0,5 L, seguindo alguns parâmetros definidos por Chiellini e colaboradores [70], sendo o principal deles a menor quantidade de substrato a ser biodegradado, da ordem de 830 mg. A Figura 8 mostra a fotografia de uma célula respirométrica adaptada conforme a ASTM D 5338 – 98 [20], utilizada nos ensaios de degradação de PE por microrganismos.



Figura 8 – Fotografia da célula respirométrica adaptada aos ensaios de degradação por microrganismos.

A biodegradação do PE foi comparada com um controle positivo, sendo este a celulose, e com um meio contendo apenas composto da Estação de Resíduos e água, sem qualquer outro material, sendo este utilizado como branco. Cada mistura foi executada em triplicata, com a quantidade final de umidade ajustada para 50% de sólidos não-voláteis.

A Tabela 4 mostra as quantidades de cada componente adicionadas às células respirométricas. Depois de misturados todos os constituintes da mistura dentro de cada célula, foi colocado um frasco plástico de poliestireno (PS) contendo 20 mL de uma solução de NaOH 0,25 M. Todos os frascos foram fechados e levados a uma estufa a  $58 \pm 2^\circ \text{C}$ . Titulações da solução básica de NaOH do frasco plástico com HCl 0,35 M foram efetuadas três vezes por semana, com intervalo de dois ou três dias entre estas, tipicamente nas segundas, quartas e sextas-feiras.

Tabela 4 – Quantidades de material e constituintes adicionados aos frascos respirométricos.

<b>Célula</b>	<b>Substrato <sup>(a)</sup></b>	<b>Perlita</b>	<b>Água</b>
Frascos 1, 2, 3	nenhum	5,0 g	9,26 g
Frascos 4, 5, 6	celulose; 0,83 g	5,0 g	10,10 g
Frascos 7, 8, 9	PE; 0,83 g	5,0 g	10,10 g

(a) Composto da Estação de Resíduo: 5,71 g

### 4.3 Avaliação da biodegradação do PE

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) gerado a partir do metabolismo de espécies vivas presentes no meio, conforme descrito no item 4.2.3, quando em contato com a solução básica alocada no interior da célula respirométrica, forma um carbonato instável (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o qual é precipitado com uma solução aquosa de BaCl<sub>2</sub>, formando Ba<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, conforme as reações (20) e (21).



Assim, a quantidade de NaOH da solução do frasco plástico que não reagiu com o produto gasoso reage com igual quantidade de HCl da solução ácida na titulação, conforme reação (22).



A diferença entre o número de moles de NaOH inicial da solução básica e aquele do HCl consumido na titulação, fornece, por simples estequiometria, a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada na metabolização dos substratos (celulose e PE) pelos microrganismos, e, assim, a taxa de biodegradação ou de mineralização das amostras (% C), segundo a fórmula:

$$\% \text{ C} = \frac{(100 \cdot 12) / 44 \cdot Q}{P \cdot m \cdot 1000} \quad (23)$$

Os números **100** e **1000** referem-se, respectivamente, ao ajuste para percentagem e conversão para unidade de massa empregada no cálculo. A fração **12/44**, por sua vez, está relacionada a estequiometria C/CO<sub>2</sub>, sendo a massa destes, respectivamente. **Q** é a quantidade, em mg, de CO<sub>2</sub> produzido e medido pela titulação. **P** é a fração de carbono de cada amostra e **m**, a massa de cada substrato adicionada em cada célula respirométrica.

## **5 Resultados e Discussão**

Os seguintes resultados foram encontrados, após degradação abiótica e biótica de filmes de uma mistura de PEAD e PELBD (70:30 p/p):

### **5.1 Metais presentes nos filmes**

Foram detectados os seguintes metais nos filmes poliolefínicos, de acordo com os métodos citados no item 4.2.2.1: cálcio (534 ppm, ou  $\text{mg kg}^{-1}$ ), cobalto (81 ppm) e magnésio (65 ppm), indicando que a formulação possui cobalto como metal catalisador do processo de oxidação. Cálcio e magnésio são aditivos convencionais aplicados para neutralizar a acidez catalítica produzida durante o processo de polimerização. Outros constituintes metálicos foram encontrados em concentrações bem menores, entre eles alumínio, ferro, sódio e zinco, impurezas provenientes, principalmente, da máquina de processamento.

### **5.2 Avaliação da redução da massa molar do PE em função do tempo de degradação**

De acordo com a Figura 9, pode-se observar que houve um decréscimo acentuado na massa molar ponderal média do PE de amostras com diferentes tempos de exposição ao intemperismo. Com apenas 70 dias de exposição, a massa molar do PE diminuiu em torno de 40% (de 170 mil  $\text{g mol}^{-1}$  para 110 mil  $\text{g mol}^{-1}$ ), chegando a valores próximos a 8 mil  $\text{g mol}^{-1}$  com 140 dias de exposição ao intemperismo. Nas condições do ensaio utilizadas, as sacolas de PE tornaram-se, após 140 dias, um resíduo que já pode ser disponibilizado para biodegradação, de acordo com resultados apresentados na revisão bibliográfica [4].

A exposição ao intemperismo além dos 140 dias de ensaio até um período de quase um ano (300 dias) não causou maior redução da massa molar ponderal média. A extensão da ordem de redução da massa molar pode

ser determinada, provavelmente, pela concentração do aditivo pró-degradante adicionado ao PE ou à eficiência deste.

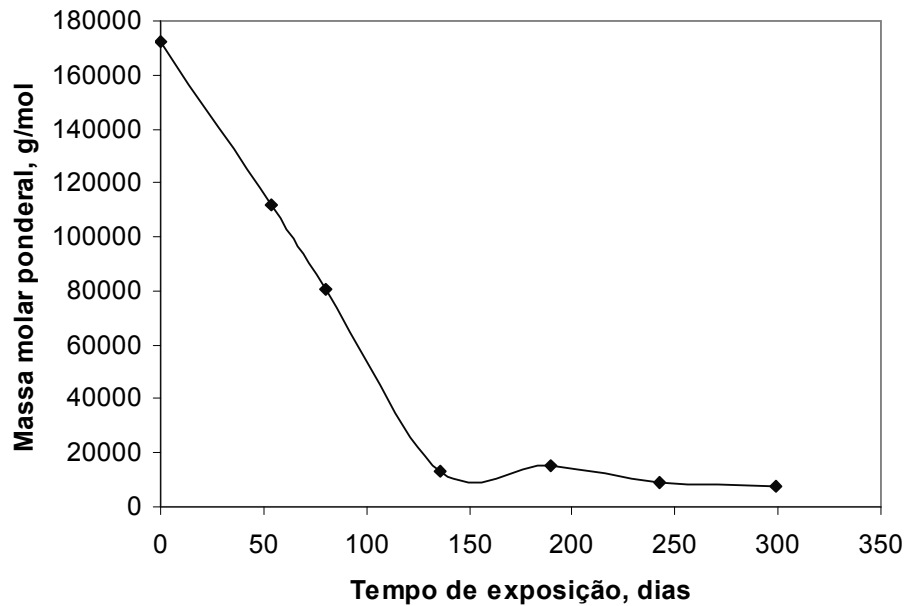
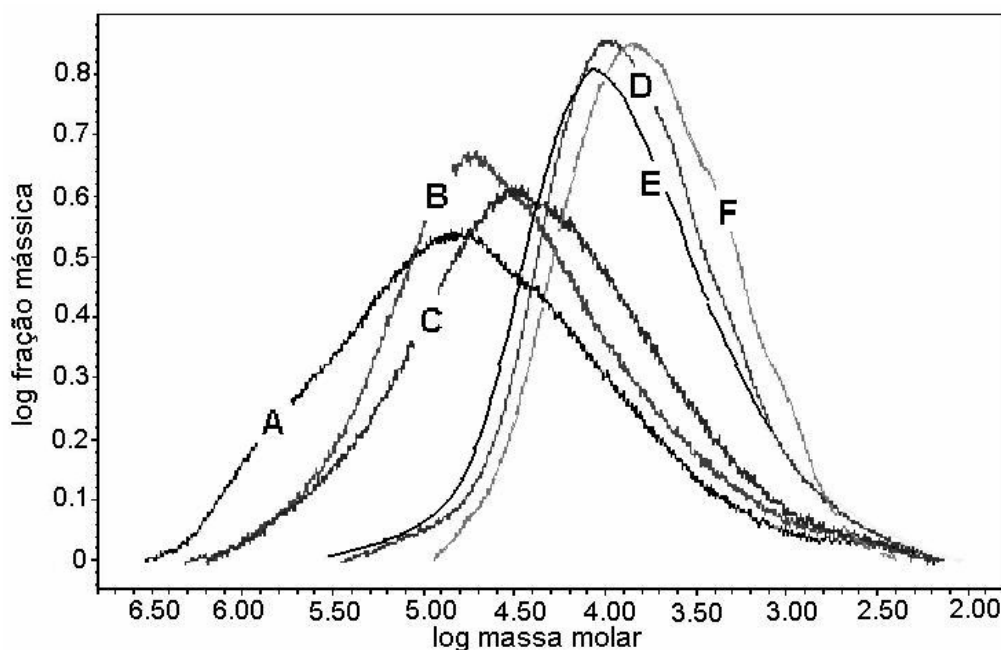


Figura 9 – Variação da massa molar ponderal média de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição.

A distribuição das massas molares (DPM, ou distribuição de pesos moleculares) do PE dos filmes das sacolas em função do tempo de exposição ao intemperismo também apresentou variação, com produção de curvas mais estreitas, conforme pode ser visto na Figura 10. O perfil dessas curvas mostra que houve uma diminuição da fração de maior massa molar com estreitamento das curvas. No entanto, a faixa de valores de massa molar se manteve semelhante ( $10^{6,5}$  a  $10^{2,2}$  g/mol) para tempos de exposição de até 80 dias com surgimento de cadeias de baixa massa molar, o que pode ser justificado pela cisão das cadeias, típica do mecanismo de radicais livres.

Para tempos de exposição ao intemperismo igual ou superior a 136 dias até 242 dias, houve degradação integral das sacolas de PE, da fração média a alta massa molar, com conseqüente deslocamento e estreitamento das curvas de DPM para valores menores e da ordem de grandeza daquelas da fração de menor massa molar (aproximadamente  $8.000 \text{ g mol}^{-1}$ ). Após a degradação do PE, para tempos superiores a 136 dias, as curvas de DPM foram novamente

semelhantes e ocorreu na mesma faixa de valores de massa molar ( $10^5$  a  $10^{2,2}$ ), sendo que nestas a fração de maior massa apresenta valores da ordem de grandeza daqueles valores de massa molar médios ou apenas levemente inferiores a estes. A variação no perfil e deslocamento das curvas de DPM para menores valores de massa molar mostra, claramente, o efeito do aditivo pró-degradante na cisão das cadeias do PE e a eficiência deste com relação ao tempo de exposição das sacolas de PE ao intemperismo.



Figuras 10 - Curvas de distribuição de massas molares de PE com diferentes tempos de exposição ao intemperismo: (A) sem exposição, (B) 54 dias, (C) 80 dias, (D) 136 dias, (E) 190 dias, (F) 242 dias.

A Tabela 5 mostra o decréscimo da polidispersão ( $M_w/M_n$ ) do PE com o tempo de exposição ao intemperismo. O surgimento de cadeias de menor massa molar pela cisão das cadeias de maior massa, por meio de um processo típico do mecanismo de radicais livres, parece ocorrer em duas etapas, com estreitamento da curva DPM e redução da polidispersão de 18 para cerca de 10, para até 80 dias de exposição e, deste último valor para em torno de 3,0, mesmo após a exposição a um tempo 3 vezes superior.

Tabela 5 – Variação da polidispersão ( $M_w/M_n$ ) de PE aditivado com o tempo de exposição ao intemperismo natural



<i>Tempo de exposição (dias)</i>	<i>Polidispersão (Mw/Mn)</i>
0	18,5
54	10,4
80	9,6
136	3,8
190	4,5
242	2,8
299	3,0

### **5.3 Modificação da estrutura química do PE devido à degradação**

A Figura 11 mostra o espectro de FTIR de amostra de filme de PE após 280 dias de exposição ao intemperismo. Na região de 2800 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ , observam-se as bandas do estiramento da ligação C-H dos carbonos de hibridização  $\text{sp}^3$ , enquanto que, na região de 1300 -1500  $\text{cm}^{-1}$ , estão os picos referentes ao movimento de deformação angular das ligações  $\text{CH}_2$  [80]. Na região de 4000 – 4500  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se bandas de vibrações de estiramento e de deformação angular dos grupos  $\text{CH}_2$ , amiúde tomadas como bandas de referência, por terem suas áreas proporcionais à espessura da amostra. Além disso, ao redor de 1715  $\text{cm}^{-1}$ , verifica-se uma banda intensa que se deve à formação de grupos carbonila (de cetona) e, outra, de baixa intensidade em, aproximadamente, 915  $\text{cm}^{-1}$ , característica de insaturação do grupo vinil. As amostras não expostas à radiação solar não apresentaram bandas de degradação, conforme já especificadas na literatura [45].

Na Figura 12 observa-se o teor de grupos carbonila que são formados à medida que as amostras são expostas ao envelhecimento por tempos maiores. Verifica-se que há uma oxidação progressiva das cadeias do PE com tendência a um valor constante, conforme o tempo de exposição ultrapassa 200 dias. Após 100 dias de exposição, as amostras atingiram um índice de carbonila próximo de 0,3, valor este apontado como limite na definição à vida útil do material [81]. Segundo a literatura, após esse valor, as perdas de propriedades mecânicas inviabilizam o uso do material.

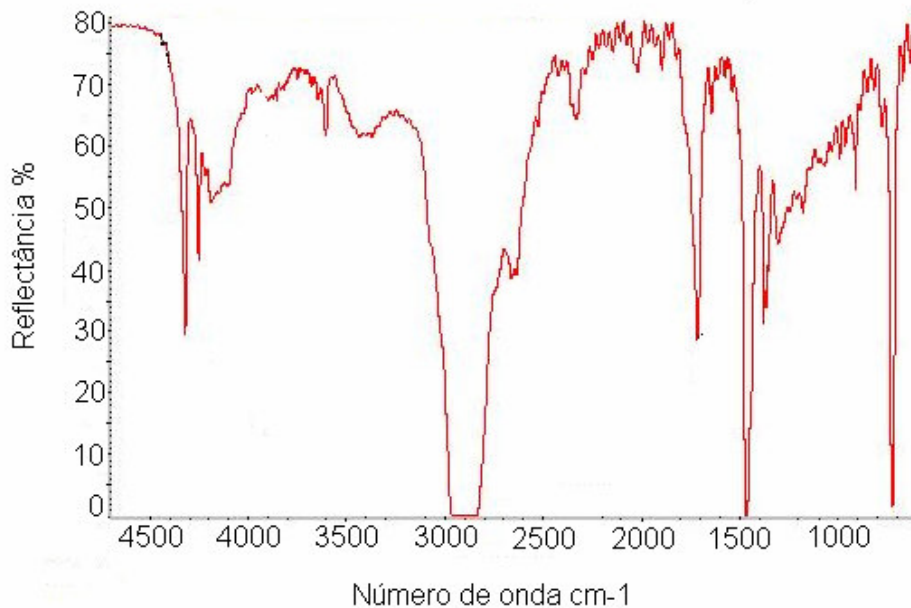


Figura 11 – Espectro de infravermelho de PE após 280 dias de exposição ao intemperismo natural.

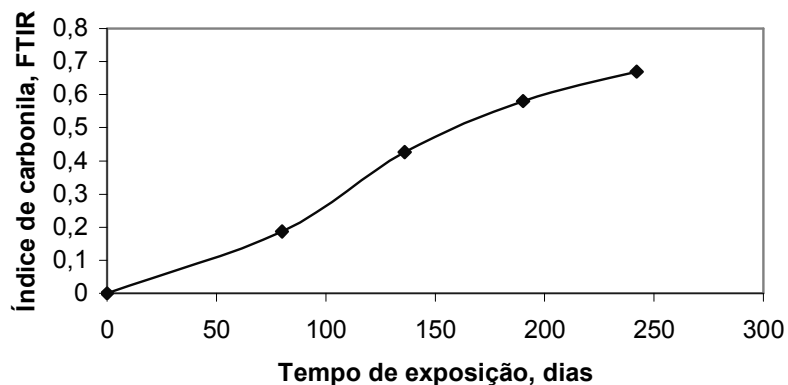


Figura 12 – Variação do índice de carbonila de uma amostra de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição.

Análise comparativa entre as variações da massa molar ponderal média e o índice de carbonila indica um comportamento concordante no que diz respeito ao avanço da degradação dos filmes de PE com o aumento do tempo de exposição ao intemperismo. Aos 136 dias de exposição, o material apresentou, conforme Figura 12, índice de carbonila próximo a 0,5. Decorrido este tempo, a massa molar ponderal média foi de  $8.000 \text{ g mol}^{-1}$  (Figura 9), característica de filmes já fragilizados e incapazes de suportar as tensões de

serviço. Logo, um índice de carbonila de 0,4 – 0,5 é um indicativo de que o material já alcançou um nível satisfatório de degradação para ser metabolizado por microrganismos, conforme se pode observar na Figura 13, com valores baixos de massa molar ponderal média. Além disso, o índice de carbonila citado na literatura (0,3) mostra-se como um limite condizente, pois, para valores maiores, o polímero já se encontra muito degradado.

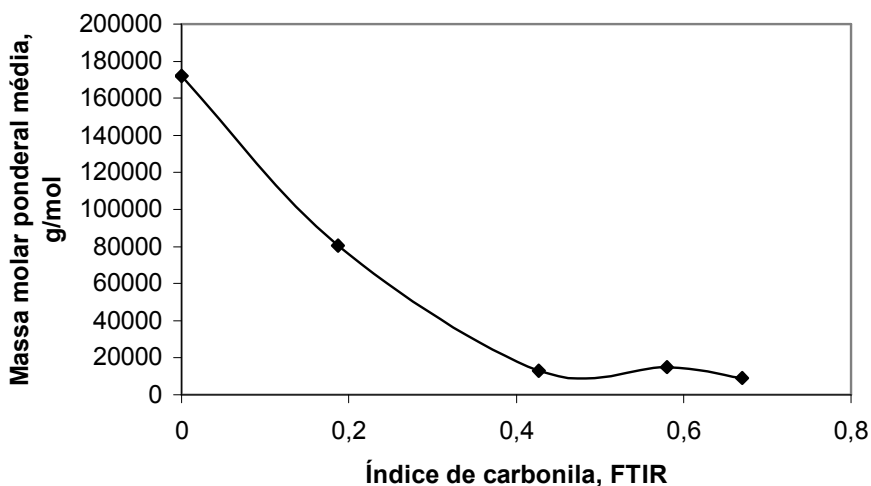


Figura 13 – Variação do índice de carbonila de uma amostra de PE aditivado com pró-degradante em função da massa molar ponderal média.

#### 5.4 Variação da cristalinidade do PE em função da degradação

As temperaturas de fusão (obtidas na segunda corrida, depois de eliminada a história térmica da amostra) e cristalização do PE da sacola não exposta ao intemperismo foram de 129,19 e 119,27° C, respectivamente. A Figura 14 mostra a curva endotérmica obtida por DSC para amostra de sacolas de supermercado de PE após 54 dias de exposição, indicando temperatura de fusão de 129° C. Não houve alteração das curvas endo e exotérmicas e dos valores das temperaturas de fusão e cristalização das amostras com o aumento do tempo de exposição, permanecendo na faixa de 128 – 129 °C. Também as entalpias de fusão das amostras de PE sem exposição e após 54 dias de exposição foram praticamente iguais. Pelo calor ou entalpia de fusão

das amostras de PE, verifica-se que o percentual de cristalinidade destas é da ordem de 60%.

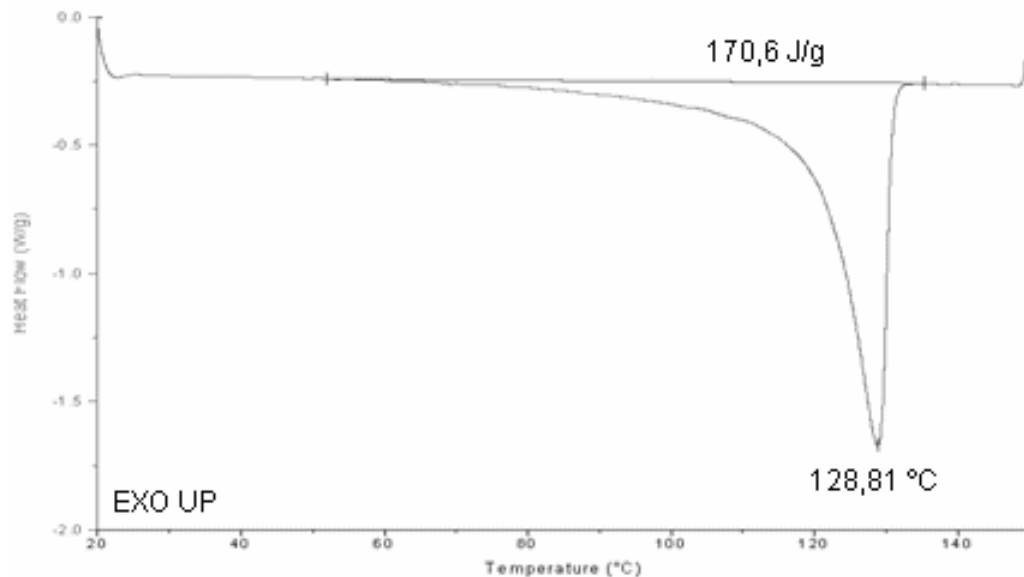


Figura 14 – Ilustração da curva endotérmica de DSC de PE de amostra de sacola de supermercado após 51 dias de exposição ao intemperismo.

A cristalinidade de um polímero depende da simetria ou estéreo-regularidade da cadeia polimérica, o que determina a sua conformação, a qual, no caso da região cristalina do PE, é *zig-zag* planar. Outro fator que afeta a cristalinidade de um polímero é a ordem de grandeza da sua massa molar. Para uma dada faixa de valores de massa molar, o decréscimo desta aumenta a cristalinidade do polímero e vice-versa, devido a maior ou menor densidade de entrelaçamentos entre as cadeias. Para faixa de valores de baixa massa molar (inferior aquela de alto polímero), quanto menor a massa molar do polímero menor a sua cristalinidade. Assim, variações na massa molar ou modificação na sua estrutura da cadeia polimérica, como por exemplo, inclusões de heteroátomos ou ramificações, afetam o grau de cristalinidade. A Tabela 6 apresenta os valores de calor de fusão e o percentual de cristalinidade correspondente das amostras de PE sem e após diferentes tempos de exposição ao intemperismo, até 190 dias. O percentual de cristalinidade das amostras de PE foi calculado considerando-se o calor de fusão do polietileno 100% cristalino igual a 290 J/g [77].

Tabela 6 – Variações no percentual de cristalinidade e calor de fusão ( $\Delta H_F$ ) do PE de amostras de sacolas de supermercado sem exposição e após diferentes tempos de exposição \*

<b>Tempo de exposição (dias)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b><math>\Delta H_F</math> (J/g)</b>
0	58	168,9
54	59	170,6
80	71	205,9
136	63	182,7
190	66	191,4

\* desvio padrão aproximado de 2,5%

Verifica-se que ocorreu uma variação nos valores de cristalinidade do PE para tempos de exposição ao intemperismo igual ou superior a 80 dias. Considerando que durante a análise de DSC o PE funde e ao ser resfriado cristaliza, a segunda corrida fornece o calor de fusão da amostra modificada pelo processo de degradação ou não. Neste caso, uma redução da massa molar do polímero, devido à degradação das cadeias, favorece um aumento do percentual de cristalinidade, pois permite o empacotamento mais ordenado dos segmentos poliméricos que compõem a cadeia do polímero. Por outro lado, a introdução de grupos carbonila ou heteroátomos na cadeia age de forma contrária diminuindo a cristalinidade, devido à diminuição da regularidade do esqueleto polimérico ou das seqüências  $-\text{CH}_2-$ . Assim, para o PE das sacolas com exposição ao intemperismo até 54 dias não há alteração significativa da fração cristalizável ou da sua cristalinidade, o que pode ser devido ao fato da oxidação e degradação das cadeias estar ocorrendo exclusivamente na região amorfa do polímero. Satoto e colaboradores [82] verificaram que amostras de filmes de PEAD apresentaram baixa variabilidade da fração cristalina em função do tempo de exposição ao intemperismo de oito semanas em diferentes latitudes, o que atribuíram a não degradação da cadeia macromolecular da região cristalina do polímero.

Para tempos de exposição das sacolas de supermercado ao redor de 80 dias, por outro lado, observou-se um aumento da cristalinidade do PE de 58 para 71%, período no qual houve uma diminuição significativa da sua massa

molar de 173 para  $80 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Essa elevação do percentual de cristalinidade pode ser uma consequência da redução da massa molar do polímero, a qual ainda é considerada elevada ou de alto polímero. Para tempo de exposição ao intemperismo superior aos 80 dias, observa-se que o percentual de cristalinidade do PE volta a diminuir, o que pode então estar sendo influenciado pela oxidação acelerada da cadeia polimérica, que além de causar uma drástica redução da massa molar do polímero, para valores da ordem de  $15.000 \text{ g mol}^{-1}$  (não mais considerado de alto polímero), modifica significativamente a sua estrutura química devido à inserção de grupos oxigenados e carbonilas, diminuindo a sua regularidade.

### **5.5 Efeito da degradação nas propriedades mecânicas dos filmes de PE**

O comportamento mecânico dos filmes variou significativamente com o tempo de exposição às intempéries. Valores médios de tensão de ruptura de 6 amostras ensaiadas em tração em função do tempo de exposição tiveram decréscimo acelerado, como apresentado na Figura 15. A partir de aproximadamente 150 dias, os ensaios não puderam mais ser conduzido devido à extrema fragilidade dos corpos-de-prova dos filmes das sacolas, as quais se fragmentavam com o manuseio. Após 50 dias de exposição houve uma redução de 40% da resistência do filme de PE, e após 80 dias, em torno de 80%. A perda da resistência dos filmes se deve à redução da massa molar.

Filmes de PEBD sem aditivo pró-degradante apresentam pequeno decréscimo nas propriedades mecânicas em comparação com o material com aditivo, pois, no primeiro caso, a radiação UV quebra ligações e conduz à formação de reticulações na cadeia polimérica que mantêm a resistência mecânica do material [83]. No caso do material com aditivo, a eficiência da oxidação tem maior efeito sobre a formação de fragmentos poliméricos em comparação com a formação de reticulações na cadeia, o que também pôde ser verificado pela queda acentuada na massa molar, conforme a curva apresentada na Figura 9, no item 5.1.2.

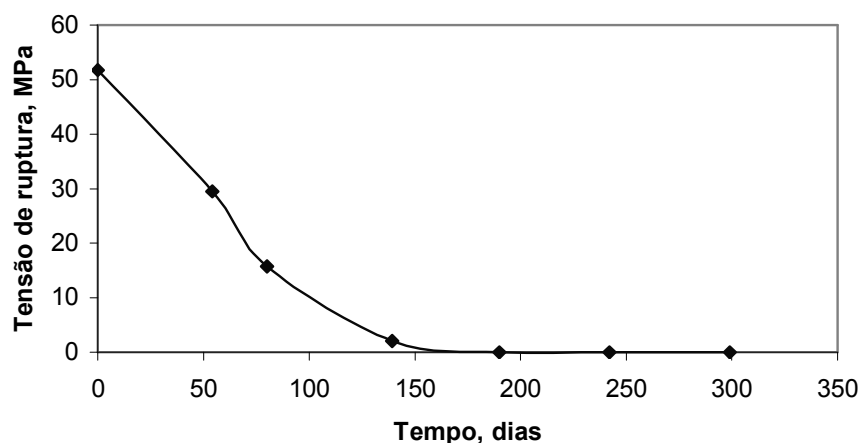


Figura 15 – Variação da tensão de ruptura de filmes de PE aditivado com pró-degradante em função do tempo de exposição ao intemperismo.

A Figura 16 apresenta a variação do percentual de alongamento na ruptura com o tempo de exposição dos filmes ao intemperismo. Houve um decréscimo dos valores médios de alongamento na ruptura, a uma taxa acentuada.

A observação conjunta dos resultados de índice de carbonila, massa molar e propriedades mecânicas indica que houve coerência e ligação entre os valores de resistência mecânica e massa molar, ou seja, ambas decresceram concomitantemente com o aumento do tempo de exposição dos filmes. Essa correlação não seria tão pronunciada caso existisse um número pronunciado de reticulações nas cadeias do PE, o que aumentaria a resistência do material. Comparação de resultados do ensaio de tração com a curva de distribuição de massa molar (Figura 10) também aponta coerência: a formação de cadeias de menor tamanho sem diminuição significativa posterior a partir de 136 dias está associada ao alcance de resistência mecânica mínima das amostras de filmes de PE.

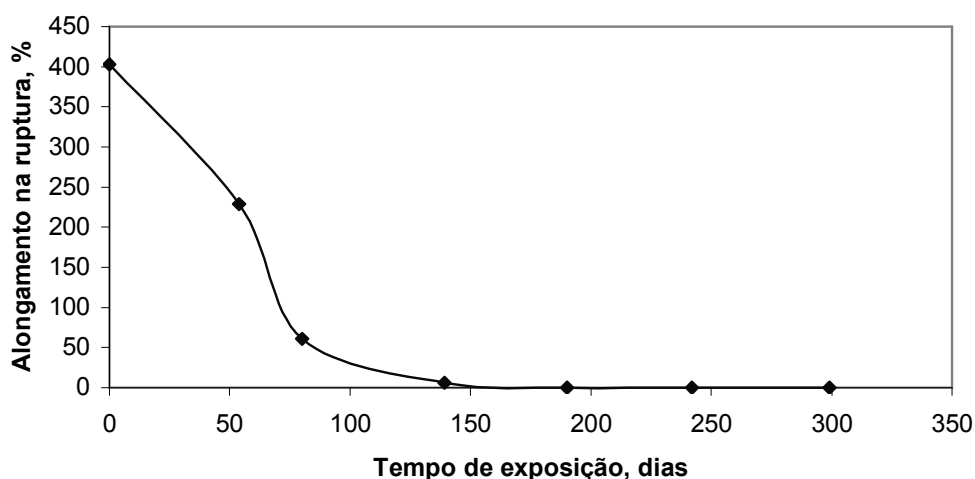


Figura 16 – Variação do alongamento na ruptura de amostras de sacola de PE aditivado com pré-degradante em função do tempo de exposição ao intemperismo.

## 5.6 Modificação do aspecto visual das sacolas de PE com o avanço da degradação

Através da inspeção visual das sacolas dispostas na plataforma de exposição ao intemperismo natural, pôde-se acompanhar a degradação destas por meio da formação de fragmentos em número cada vez maior e tamanho cada vez menor, conforme pode ser visualizado na sequência de fotografias mostradas na Figura 17 e observações na Tabela 7. Também se pôde observar a formação de partículas finas na porção inferior do envelope de PP e um forte cheiro proveniente de produtos voláteis.

As primeiras regiões a fragmentarem foram aquelas onde havia dobras de conformação ou defeitos superficiais. Analisando-se as fotografias e relacionando-as com os dados das propriedades mecânicas, verifica-se que, entre 80 e 136 dias, já ocorre o decréscimo total dos valores para próximo de zero. Concomitantemente, houve uma diminuição em mais de 50% nos valores da massa molar do polímero. Portanto, a fragmentação macroscópica pode ser um bom indicativo para inferir a intensidade da degradação física do polímero. As regiões impressas com pigmento verde das sacolas não sofreram a mesma degradação da região branca, permanecendo mais resistentes à degradação, de modo a serem as últimas regiões a iniciar o processo de fragmentação.





Figura 17 – Fotografias de sacola de PE na plataforma, inicial **(A)** e após 80 **(B)**, 136 **(C)** e 365 **(D)** dias de exposição ao intemperismo natural.

Houve pequena e gradual transferência do pigmento para a parede interna do envelope de PP em contato com a região impressa, sem esgotar-se. Embora os pigmentos contêm elementos de ação pró-degradante, como cobre, a barreira física desta região à radiação UV forneceu maior resistência a essa porção do filme.

Tabela 7 – Variações observadas no aspecto das sacolas de PE aditivado com pró-degradante durante o ensaio de exposição ao intemperismo, no período de um ano

<b>Tempo de Ensaio (dias)</b>	<b>Observação</b>
Início (Figura 19a)	Filme resistente, uniforme e com brilho
80 (Figura 19b)	Filme fragilizado, com fraturas não uniformes e perceptíveis a olho nu
136 (Figura 19c)	Filme muito fragilizado e quebradiço ao manuseio, com formação de muitos fragmentos de diferentes tamanhos
365 (Figura 19d)	Fragilização integral do filme de PE, com forte fragmentação e pulverização

### **5.7 Influência da umidade na degradação abiótica do PE**

Em condições de saturação de umidade houve maior fragmentação macroscópica dos filmes em comparação com os filmes em condição normal de umidade, à temperatura ambiente, nos primeiros seis meses, conforme mostrado nas fotografias da Figura 18. A Figura 19 mostra a fragmentação das amostras das sacolas de PE nas duas condições, normal e de saturação, ao final de um ano de exposição. A análise de FTIR apontou a existência de grupos oxigenados, com teores de carbonila bastante próximos.

As amostras expostas por 6 meses na condição de umidade natural apresentaram índice de carbonilas igual a 0,5, enquanto para aquelas expostas em ambiente com saturação de umidade, o índice foi de 0,4. A massa molar, ao final do mesmo tempo, foi um pouco mais elevada para as amostras em umidade ambiente. Ensaio de tração não puderam ser conduzidos desde as primeiras amostras recolhidas, com três meses de exposição ao exterior, devido à extrema fragilidade. Embora os filmes empregados para avaliação da influência da umidade tenham sido do mesmo lote dos filmes anteriores, os mesmos possuíam massa molar inicial menor, pois permaneceram guardados à temperatura ambiente e longe da luminosidade por 1 ano.

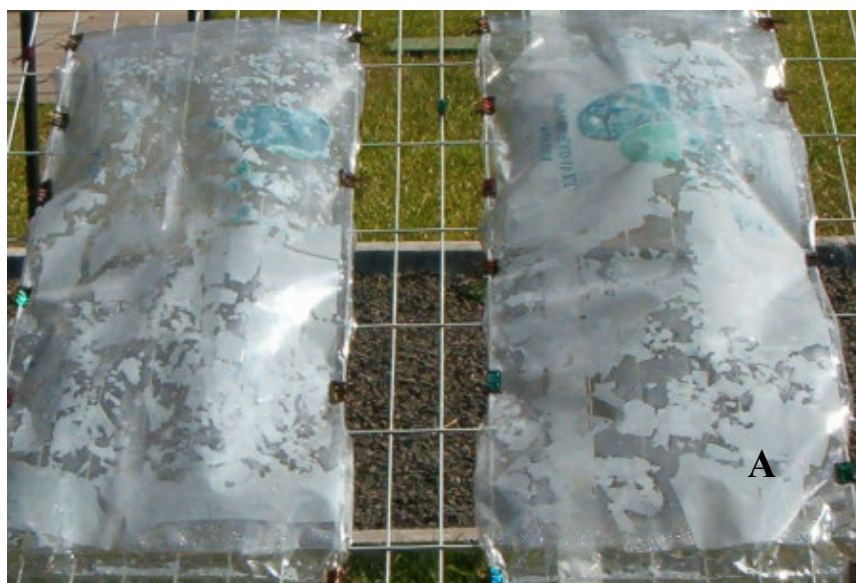


Figura 18 – Fotografias de sacolas de PE com 6 meses de exposição ao intemperismo, em condições de saturação de umidade (A) e umidade ambiente (B).

Chiellini e colaboradores [84], em trabalho de análise de filmes de PE com aditivo metálico não encontraram diferenças no resultado final da degradação do material sob oxidação térmica, a 55 °C, em ambiente sem controle de umidade e na condição de 75% de umidade relativa. Resultados intermediários também apresentaram pouca variação, sugerindo que níveis

mais elevados de umidade não afetam o processo de oxidação térmica, pois a mesma não interfere no mecanismo de atuação do aditivo pró-degradante.

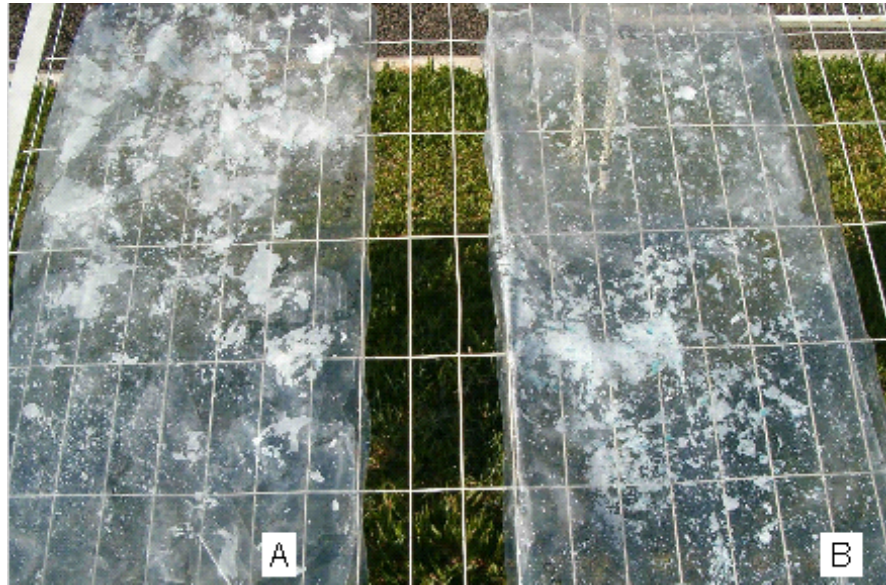


Figura 19 – Fotografia dos fragmentos de sacola de PE gerados ao final de 1 ano de exposição em condição de umidade natural (**A**) e saturação de umidade (**B**).

Houve lixiviação do pigmento esverdeado das sacolas na condição de saturação de umidade. No entanto, diferentemente do que ocorreu com as sacolas na primeira série de ensaios, as regiões impressas fragmentaram-se proporcionalmente e ao mesmo tempo quando comparadas às regiões sem impressão. Neste caso particular, a menor massa molar inicial das sacolas foi fundamental para a ocorrência do evento descrito, uma vez que a região impressa não conseguiu ser suportada pela região branca.

Uma breve discussão sobre o envelope de PP empregado como envoltório dos filmes de PE se faz necessária, no que se refere às duas séries de ensaio. O PP filtra comprimentos de onda da ordem de 313 nm, impedindo que a energia absorvida alcance os filmes de PE. Desta forma, a degradação pode ter ocorrido mais lentamente em comparação com a não utilização dos envelopes de PP citados.

Ocorreu formação de pontos isolados escuros nas sacolas com saturação de umidade, o que se atribuiu à presença de microrganismos, especialmente fungos e bactérias. Esse fato sugere a possibilidade de formação inicial de um biofilme sobre a superfície dos filmes. O ambiente úmido e, na maioria dos dias, quente, propiciou o desenvolvimento dessas espécies. A hidratação periódica da superfície dos filmes, no entanto, pode fragmentar o biofilme, uma vez que ela é feita por “spray”. Apesar disso, a presença de microrganismos indica que há nutrientes disponíveis e aproveitáveis por essas espécies vivas, mesmo não tendo ocorrido a fragmentação integral dos filmes de PE no período inicial de desenvolvimento do biofilme.

### **5.8 Biodegradação de PE pré-degradado**

Segundo dados publicados, PE sem aditivo pró-degradante biodegrada menos que 0,5% em 100 anos e aproximadamente 1% ao ano após exposição à luz solar durante dois anos [85]. Os resultados da liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação das amostras de PE contendo aditivo pró-degradante à base de cobalto obtidos neste trabalho podem ser visualizados na Figura 20. Nesta Figura, verifica-se uma geração de CO<sub>2</sub> diferenciada entre as amostras do polímero aditivado e do branco (composto puro) em função do tempo de incubação, o que significa que uma fração da cadeia polimérica do PE aditivado com pró-degradante está realmente sendo metabolizada pelos microrganismos presentes no meio de cultura.

Quantidades bem mais elevadas de CO<sub>2</sub> foram liberadas como produto da metabolização da celulose utilizada como padrão positivo, o que torna o ensaio confiável. Verifica-se, também, pelo teor de CO<sub>2</sub> liberado a partir do composto puro, que há uma pequena quantidade de matéria orgânica presente no mesmo, a qual pode ser convertida a produtos voláteis ou biomassa.

O aproveitamento do carbono pelas espécies vivas conduz a uma taxa de biodegradação mais elevada para a celulose e menor para o PE, de acordo com a Figura 21, que mostra as curvas de biodegradação para a celulose e

para o PE aditivado com pró-degradante. As taxas obtidas para a degradação da celulose e do PE aditivado foram de, respectivamente, 70 % e 12 %, no período de 90 dias.

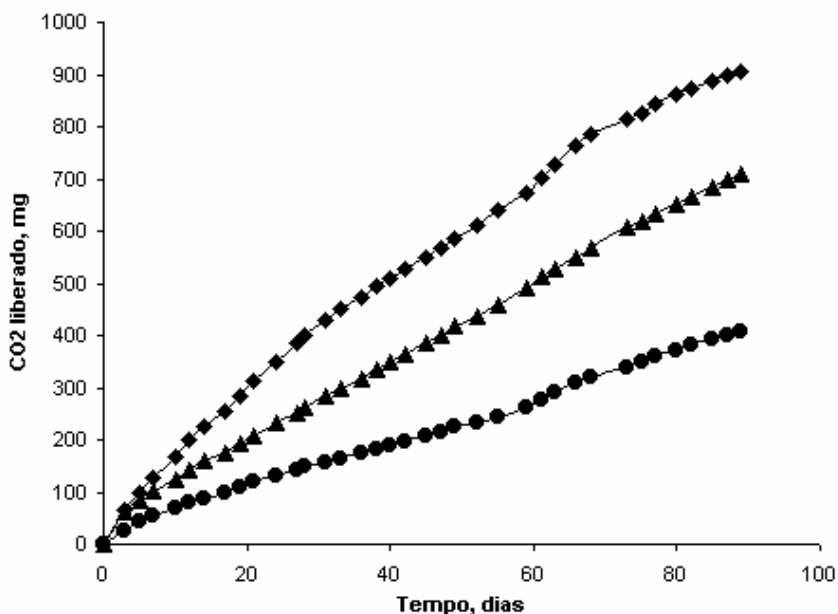


Figura 20 – Evolução de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação de celulose ( ◆ ), de PE com aditivo pró-degradante ( ▲ ) e do composto puro ( ● ).

Verifica-se, ainda, que a curva referente a biodegradação do PE aditivado com composto à base de cobalto não apresenta tendência à estabilização, ou seja, de atingir um patamar horizontal. Isto pressupõe que a degradação biótica desse material continuará significativa para tempos de incubação maiores que 90 dias. No entanto, não se espera 100% de conversão do carbono a CO<sub>2</sub>, pois uma fração do carbono da cadeia polimérica é transformada pelos microrganismos em biomassa, substâncias orgânicas recalcitrantes e outros gases.

Chiellini e colaboradores [70], na investigação da biodegradação de amostras de PE pré-oxidadas termicamente, observaram mineralização máxima destas de até 60%. Para a celulose, o percentual foi de 70% , em experimento onde foram empregadas células fechadas sem insuflamento de ar. Também foi observado que o PE pré-oxidado termicamente sofreu degradação por microrganismos de aproximadamente 8% ao final de 55 dias de exposição.



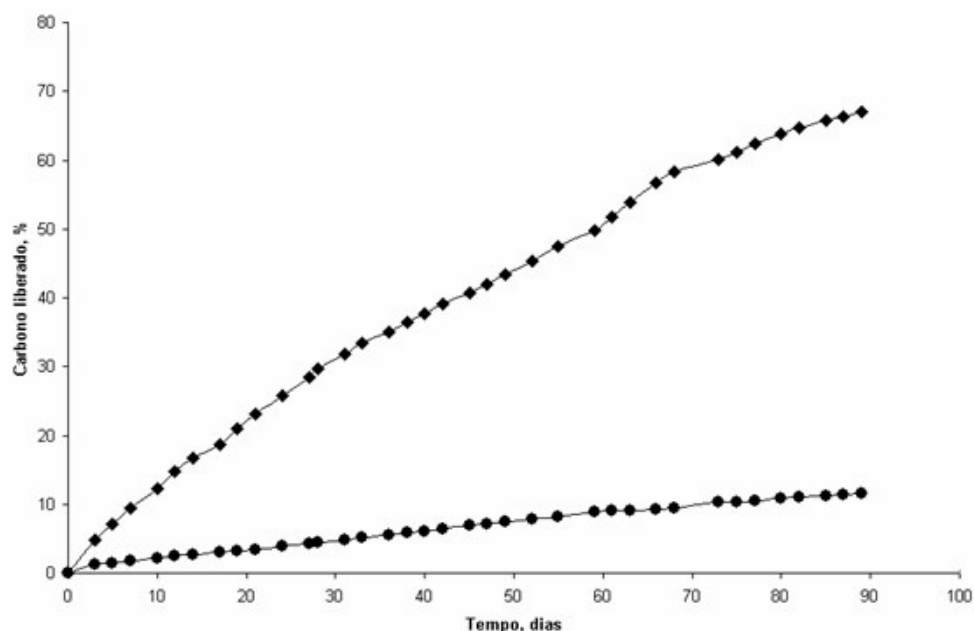


Figura 21 – Percentual de carbono liberado na biodegradação de celulose ( ◆ ) e de filmes de PE aditivado com pró-degradante ( ● ).

Os valores obtidos para a produção de  $\text{CO}_2$  e percentual de biodegradação dos filmes de PE aditivados com pró-degradantes, 700 mg e 12%, respectivamente, conforme Figuras 20 e 21, podem ser considerados muito bons em relação ao PE sem aditivo pró-degradante, que apresenta curvas de produção de  $\text{CO}_2$  e taxa de biodegradação semelhantes ao branco. Sob este ponto de vista, a utilização do aditivo pró-degradante é favorável, por diminuir o tempo de degradação de filmes de PE quando expostos ao intemperismo e, ao atingirem massas molares adequadas, serem metabolizados biologicamente. No entanto, se estes filmes de PE não sofrerem oxidação prévia, os mesmos não conseguirão ser assimilados biologicamente pelos microrganismos devido à maior massa molar. Considerando-se o valor de 60% de biodegradação já relatado para filmes de PE pré-oxidados, em caráter comparativo, as amostras dos filmes de PE aditivados e biodegradados neste trabalho alcançariam igual valor de mineralização em 240 dias de incubação. Essa taxa de mineralização seria duas vezes maior que aquela encontrada por Chiellini e colaboradores [70].

Uma diferença na metodologia nos dois trabalhos é a menor proporção de perlita empregada nos experimentos aqui descritos, sendo a razão perlita/composto quatro vezes menor.

A perlita, que é o material inerte adicionado, aumenta a porosidade do sistema, como também a sua retenção de água. É um fator que poderia interferir positivamente no acesso do substrato pelos microrganismos, já que mais material está disponível por unidade de volume. Aparentemente, a razão entre (microrganismos + nutrientes) e perlita empregada neste trabalho está mais próxima do valor ótimo para biodegradação em comparação com aquela empregada por Chiellini e colaboradores [70]. Utilizando-se quantidades menores de perlita, há mais espaço vazio disponível na célula respirométrica para preenchimento por oxigênio, o que melhora as condições de aerobiose.

Foi observado que, antes da titulação das soluções básicas localizadas no interior de cada célula respirométrica contendo os filmes de PE aditivados com pró-degradante, essas soluções estavam turvas e amareladas, e se desenvolveu forte cheiro no interior das células. O turvamento da solução está associado aos produtos de oxidação térmica parcialmente solúveis em água, gerados durante o período de incubação do material a 58° C. Logo, os filmes continuam sendo degradados por energia térmica, mesmo quando expostos à degradação biológica. Da mesma forma, os produtos da oxidação térmica são responsáveis por um odor característico, semelhante àquele gerado durante a exposição das sacolas ao intemperismo natural. Esse odor lembra aquele dos ácidos orgânicos de cadeia curta, como, por exemplo, o ácido acético.



## 6 Conclusão

1. Foi confirmada a hipótese de que filmes de polietileno (PE) contendo aditivo pró-degradante podem ser eficientemente oxidados na fase abiótica.
2. O aditivo pró-degradante à base de cobalto foi eficiente em degradar filmes de PE submetidos ao intemperismo natural em período menor que 1 ano.
3. A assimilação biológica dos resíduos de PE gerados na fase abiótica até 90 dias de incubação em composto foi menor quando comparada ao padrão positivo celulose. No entanto, a taxa de biodegradação de 12% após 90 dias pode ser considerada melhorada em relação à baixíssima biodegradação de filmes de PE sem o aditivo pró-degradante, que é da ordem de 1% ao ano após exposição à luz solar.
4. Nas condições de intemperismo usadas, um período de 4 a 5 meses possibilitou degradação abiótica satisfatória de filmes de PE, conforme a ASTM D 6954 – 04. Nesse tempo, atingiu-se uma massa molar adequada para a metabolização dos fragmentos poliméricos por microrganismos.
5. Durante a degradação abiótica dos filmes de PE ocorreu pequena variação na cristalinidade das amostras em função do tempo de exposição. Também houve formação de grupos oxigenados na cadeia do polímero, com índice de carbonilas crescente em função da evolução do tempo de exposição.
6. Filmes na condição de umidade ambiente e saturação de umidade apresentaram o mesmo nível de fragmentação macroscópica depois de 1 ano de exposição ao intemperismo.

7. A metodologia adotada na fase de biodegradação, com o uso de menor quantidade de perlita, mostrou-se mais adequada que aquela empregada por Chiellini e colaboradores. A evolução de CO<sub>2</sub> foi maior, o que significa maior aproveitamento do carbono da estrutura polimérica pelos microrganismos presentes no meio de compostagem.

## **7 Sugestões para trabalhos futuros**

Confirmar a baixíssima taxa de biodegradação de filmes convencionais de PE não aditivados com pró-degradante após exposição ao intemperismo natural de amostras similares às empregadas neste trabalho e produzidas pelo mesmo transformador.

Avaliar qualitativa e quantitativamente os produtos voláteis gerados no processo abiótico e biótico, além dos produtos parcialmente solúveis na água e na solução de NaOH alocada no interior das células respirométricas.

Realizar o ensaio de ecotoxicidade dos resíduos gerados na degradação biótica, constituídos por material não biodegradado, composto e biomassa, permitindo inferir se o material atende aos requisitos exigidos pela Norma ASTM D 6954 – 4.

Caracterizar o comportamento de materiais similares quando armazenados em prateleira, visando buscar uma aproximação para as condições de uso dos mesmos, e estimar, a partir disso, o tempo de vida útil.

Investigar qual a influência do teor de cristalinidade sobre o processo de degradação biológica de PEs.

Realizar a análise de degradação biológica de sacolas contendo aditivos pró-degradantes com tempos de exposição ao intemperismo natural inferiores a um ano, a fim verificar a possibilidade de microrganismos locais assimilarem fragmentos com maior massa molar.

## Referências Bibliográficas

- 1) Scott, G. ***Polymers and the Environment***, RSC Paperbacks, cap. 2, 1999.
- 2) ASTM D 6400 – 99. Standard Specification for Compostable Plastics, 1999.
- 3) Poots, J. E.; Clendinning, R.A.; Ackart, W.B.; Niegisch, Biodegradability of syntetic-polymers. ***Abstracts of Papers of the American Chemical Society*** 164 (aug – s): 4 - &, 1972.
- 4) Arnaud, R.; Dabin, P.; Lemaire, J.; Al-Malaika, S.; Chohan, S.; Coker, M.; Scott, G.; Fauve, A.; Maaroufi, A. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. ***Polymer Degradation and Stability*** Vol. 46, 211 - 224, 1994.
- 5) Aburto, J.; Alric, I.; Thiebaud, S.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; C. Panayiotou, C. Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. ***Journal of Applied Polymer Science*** Vol. 74, 1440 – 1451, 1999.
- 6) Mergaert, J. et al. Microbial Degradation of Poly (3-hydroxybutyrate) and Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in Soils. ***Applied and Environmental Microbiology*** Vol. 60, 3233 – 3238, 1993.
- 7) Kawaguchi, Y.; Doi, Y. Kinetics and Mechanism of Synthesis and Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) in *Alcaligenes – Eutrophus*. ***Macromolecules*** Vol. 25, 2324 – 2329, 1992.
- 8) Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid) ***Journal of Polymers and Environment*** Vol. 9, 63 – 84, 2001.
- 9) Sudesh, K. et al Factors Affecting the Freeze-Fracture Morphology in Vivo Polyhydroxyalkanoate Granules. ***Canadian Journal of Microbiology*** Vol. 46, 304 – 311, 2000.
- 10) Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. ***Progress in Polymer Science***. Vol. 25, 1503 – 1555, 2000.
- 11) Garcia, R. A.; Gho, J. G. Degradable/Compostable Concentrates, Process for Making Degradable/Compostable Packaging Materials and the Products thereof. United States Patent, 5854304, 1998.
- 12) Sampers, J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 76, 455 – 65, 2002.
- 13) Scott, G. Abiotic control of polymer biodegradation. ***Trends in Polymer Science***. Vol. 5, 361 – 368, 1997.

- 14) Chatterjee, A. M.; Salanitro, J. P. Environmentally Degradable Polymer Composition. US Patent 5135966, 1992.
- 15) Taylor, L. J.; Tobias, J. W. Degradable Plastic. US Patent 4101720, 1978.
- 16) Scott, G. Green Polymers. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 68, 1 – 7, 2000.
- 17) ASTM D 6954 – 04. Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation, 2004.
- 18) ASTM D 5272 - 92 Practice for Outdoor Exposure Testing of Photodegradable Plastics, 1999.
- 19) ASTM D 5208 - 01. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics, 2001.
- 20) ASTM D 5338 – 98 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions, 2003.
- 21) OECD Guideline for Testing of Chemicals, 207, Earthworm, Acute Toxicity Tests, 1984.
- 22) OECD Guideline for Testing of Chemicals, 208, Terrestrial Plants, Growth Test, 1984.
- 23) Brydson, J. In: Rabello, M. S. Aditivação de Polímeros. p. 39 – 40. Artliber Editora, São Paulo, 2000.
- 24) Scott, G. ***Antioxidants in science, technology, medicine and nutrition*** Albion Chemical Science Series, chapter 3 and 4, London, 1997.
- 25) Gensler, R. et al. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 67, 195 – 208, 2000.
- 26) Rabello, M. S. ***Aditivação de Polímeros*** p. 44. Artliber Editora, São Paulo, 2000.
- 27) Costanzi, S.; Farris, R.; Girelli, D. New high performance phosphites. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 73, 425 – 430, 2001.
- 28) Osawa, Z. Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 20, 203 – 236, 1988.
- 29) Souza, A. R. et al. Thermal Stabilization of Polypropylene Composites. VIII International Macromolecular Colloquium, Canela, Brazil, 1998.

- 30) Gugumus, F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 75, 309 - 320, 2002.
- 31) Pospíšil, J.; Nežpurek, S. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. ***Progress in Polymer Science***. Vol. 25, 1261 - 1335, 2000.
- 32) Allen, N. et al. Behavior of carbon black pigment as excited state quenchers in LDPE. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 67, 563 - 566, 2000.
- 33) Fairgrive, P. S.; MacCallum, R. J. Hindered Amine Light Stabilizers: A proposed photo-stabilization mechanism. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 8, 107 - 121, 1984.
- 34) Müller, J.S.; Haubrich, M.; Henck, O.W. Avaliação da influência da taxa de radiação solar sobre a durabilidade de filmes agrícolas de PEBD. In: 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 1993. *Anais*. São Paulo:ABPOL p.288 - 291, 1993.
- 35) Basfar, A. A.; Idriss, A. K. M. natural Weayhering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 91, 437 - 443, 2006.
- 36) Rabello, M. S. White, J. R. In: Rabello, M. S. ***Aditivação de Polímeros***. p. 55. Artliber Editora, São Paulo, 2000.
- 37) Allen, N.S.; Katami, H. Comparison of various thermal and photoageing conditions on the oxidation of titanium dioxide pigmented linear low density polyethylene films. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 52, 311 - 320, 1996.
- 38) Pickett, J. E.; Moore, J. E. Photodegradation of UV screeners. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 42, 231 - 244, 1993.
- 39) Albertsson, A. C.; Karlsson, S. The three stages in degradation of polymers - polyethylene as a model substance. ***Journal of Applied Polymer Science***. Vol. 35, 1289 - 1302, 2003.
- 40) Shelton, J. R. Stabilization against thermal oxidation. In: ***Polymer Degradation and Stabilization***, Ed. Hawkins, W. L., p. 14, Springer-Verlag, Germany, 1984.
- 41) Ranby, B.; Rabek, J.F. Photodegradation, ***Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers***. John Wiley & Sons, London, 1975.
- 42) Scott, G. ***Atmospheric oxidation and antioxidants***. Vol. II. Elsevier, chapters 2, 4 and 8, 1993.

- 43) Grassie, N.; Scott, G. ***Polymer Degradation and Stabilisation***. p. 114, Cambridge University Press, Reino Unido, 1985.
- 44) Pospíšil, J. et al. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 91, 417 - 422, 2006.
- 45) Albertsson, A.C.; Anderson, S.O.; Karlsson, S. ***Polymer Degradation and Stability***. The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. Vol. 18, 73-87, 1987.
- 46) Severini, F.; Galo, R.; Ipsale, S. Environmental degradation of stabilized LDPE. Later stages. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 17, 57 – 64, 1987.
- 47) Gluskens, G.; Kabamba, M. S. Photo-oxidation of polymers. Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 4, 69 – 76, 1982.
- 48) Sebaa, M.; Servens, C.; Pouyet, J. Natural and artificial weathering of LDPE: Calorimetric analysis. ***Journal of Applied Polymer Science*** Vol. 47, 1897 – 1903, 2003.
- 49) Scott, G. Degradation and stabilization of carbon-chain polymers. In : Scott, G. ***Degradable Polymers : Principles and Applications***, 2<sup>a</sup>. ed., Kluwer Academic Publishers, cap. 3, 2002.
- 50) Pandey, J. K.; Singh, R. P. UV-Irradiated Biodegradability of Ethylene-Propylene Copolymers, LDPE, and I-PP in Composting and Culture Environments. ***Biomacromolecules***. Vol. 2, 880 – 885, 2001.
- 51) Bruijin, J. C. M. In: Feldman, D (Ed.). Polymer Weathering: Photo-oxidation. ***Journal of Polymers and the Environment***. Vol. 10, 163 - 172, 2002.
- 52) Hawkins, W. L. ***Polymer Degradation and Stabilization*** p.16, Springer-Verlag, Germany, 1984.
- 53) Callister Jr, W. D. ***Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução***. 5° ed, LTC, Cap 16, Rio de Janeiro, 2002.
- 54) Grassie, N.; Scott, G. ***Polymer Degradation and Stabilisation***. p. 95 Cambridge University Press, Reino Unido, 1985.
- 55) Tudos, F.; Iring, M. Polyolefine oxidation – rates and products. ***Acta Polymerica***. Vol. 39, 19 – 26, 1988.
- 56) Reich, L.; Stivala, S.S. ***Elements of Polymer Degradation***. pg 263, McGraw-Hill, New York, 1971.

- 57) Sipinem, A. J.; Rutherford, D. R. A Study of the Oxidative Degradation of Polyolefins. **Journal of Environmental Polymer Degradation**. Vol. 1, 193 – 202, 1993.
- 58) Roy, P. K.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Choudhary, V. Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. Part-I. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 91, 1980 – 1988, 2006.
- 59) Meurer, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Genesis, 2<sup>a</sup>. ed., 2004.
- 60) Relativa aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios. **Jornal Oficial da União Européia**. Agosto, 2002.
- 61) Albertsson, A. C.; The shape of biodegradation curve for low and high-density polyethenes in prolonged series of experiments. **European Polymer Journal**. Vol. 16, 623 - 630, 1980.
- 62) Albertsson, A. C.; Banhidi, Z. G. Microbial and oxidative effects in degradation of polyethene. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 25, 1655 - 1671, 1980.
- 63) Albertsson, A. C.; Banhidi, Z. G.; Beyer-Ericsson, L. L. Biodegradation of synthetic polymers. III. The liberation of <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> by molds like *fusarium redolens* from <sup>14</sup>C labeled pulverized high-density polyethylene. **Journal of Applied. Polymer Science**. Vol. 22, 3435 - 3447, 1978.
- 64) Bonhomme, S.; Cuer, A.; Delort, A. M.; Lemaire, J.; Sancelme, M.; Scott, G. Environmental Biodegradation of Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 81, 441-452, 2003.
- 65) Atlas, R.M.; Bartha, R. **Microbial Ecology: Fundamentals and Applications**; Benjamin/Cummings Publishing Company; Canadá, 1997.
- 66) Brune, A.; Frenzel, P.; Cypionka, H. Life at the oxic – anoxic interface: microbial activities and adaptations. **Microbiological Reviews**. Vol. 24, 691 – 710, 2000.
- 67) Alexander, M. **Introduction to Soil Microbiology**; Wiley; New York, 1977.
- 68) Narayan, R. Biodegradation of polymeric materials during composting. In: Hoitink, H.A.J.; Keener, H.M. (Eds), **Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects**. Renaissance Publishers, Washington, OH, p 339, 1993.
- 69) Bidone, F. R. A. Povinelli, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**. São Carlos : Escola de Engenharia de São Carlos, 1999.
- 70) Chiellini, E.; Corti, A.; Swift, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 81, 341 – 351, 2003.



- 71) Solaro, R.; Corti, A.; Chiellini, E. A New Respirometric Test Simulating Soil Burial Conditions for the Evaluating of Polymer Biodegradation. ***Journal of Environmental Polymer Degradation***. Vol. 6, 203 –208, 1998.
- 72) Vikman, M.; Itavaara, M. An Overview of Methods for Biodegradability Testing of Biopolymers and Packaging Materials. ***Journal of Environmental Polymer Degradation***. Vol. 4, 29 – 36, 1996.
- 73) Koutny, M.; et al. Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidants additives. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 91, 1495 – 1503, 2006.
- 74) Agamuthu, P.; Faizura, N. P. Biodegradability of degradable plastic waste. ***Waste Management & Research***. Vol. 23, 95 – 100, 2005.
- 75) Disponível em <http://www.schumacherinsumos.com.br>. Acesso em 20/março/2006.
- 76) ASTM E 1252 – 98. Standard practice for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis, 2002.
- 77) Polymer Handbook. 4<sup>a</sup>. ed. New York: John Wiley, 1999.
- 78) ASTM D 3418 – 03. Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2003.
- 79) ASTM D 638 – 03. Standard test method for tensile properties of plastics, 2003.
- 80) Silverstain, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. LTC, 6<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro, 2000.
- 81) Hamid, S.H.; Maadhah, A.G.; Amin, M.B. ***Handbook of polymer degradation***. New York: Marcel Dekker, 1992.
- 82) Satoto, R.; Subowo, W. S.; Yusiasih, R.; Takane, Y.; Watanabe, Y.; Hatakeyama, T. Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 56, 275 – 279, 1997.
- 83) Qureshi, F.S.; Amin, M.B.; Maadhah, A.G.; Hamid, S.H. Weather induced degradation of linear low-density polyethylene: mechanical properties. ***Journal of Polymer Engineering***. Vol. 9, 67 – 84, 1990.
- 84) Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S.; Baciú, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers - Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. ***Polymer Degradation and Stability***. Vol. 91, 2739 - 2747, 2006.

- 85) Khabbaz, F.; Albertsson, A.C.; Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a prooxidant system. ***Journal of Applied Polymer Science***. Vol. 79, 2309 – 2316, 2001.