

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

DESENVOLVIMENTO DE POLIPROPILENO AMBIENTALMENTE DEGRADÁVEL

Larissa Stieven Montagna, M. Sc.

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2014

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

DESENVOLVIMENTO DE POLIPROPILENO AMBIENTALMENTE DEGRADÁVEL

Larissa Stieven Montagna, M. Sc.
Engenheira Ambiental

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, e na Università di Pisa, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2014

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, PPGEM/UFRGS

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte,
PPGEM/UFRGS

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Lucia Helena Innocentini Mei (UNICAMP)

Prof.^a Dra. Nara Regina Atz (IFRS)

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (UFRGS)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo.” (Walter S. Landor)

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Circe e Jonas pelo exemplo de responsabilidade e competência, muito obrigada por acreditar em mim e sempre estar ao meu lado em todos os momentos.
- À minha irmã Camila e ao meu cunhado “Pinguini” por estar presente em todos os momentos, principalmente nos que mais precisei.
- Ao Diego, pelo companheirismo, carinho, amor e muita paciência.
- À Prof^a Dr^a Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação, oportunidade, pelo conhecimento transmitido e por toda a paciência no trabalho desenvolvido.
- À Prof^a Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte pela dedicação, apoio e colaboração que foram fundamentais para a realização desta Tese.
- Aos professores Emo Chiellini e Andrea Corti da Università di Pisa, pela confiança, colaboração e pela oportunidade de realizar parte da etapa experimental deste trabalho no BioLab.
- Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), em especial à Franciéli, Cristiane, Eliane, Betina, José Manoel, André, Marcele e Mauro, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, companheirismo e amizade.
- À Braskem pelo fornecimento do polipropileno utilizado; e à RES Brasil pela doação do pró-degradante comercial utilizado;
- Aos Professores membros da banca examinadora deste trabalho por sua contribuição e enriquecimento do mesmo.
- A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que me apoiaram incondicionalmente e que indiretamente contribuíram para a realização desta Tese.
- À CAPES e ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado sanduíche.

PUBLICAÇÕES

Os resultados obtidos durante o período do doutorado (03/2010 – 02/2014) foram publicados ou enviados para a sua publicação nas seguintes revistas científicas:

[1] MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Induced Degradation of Polypropylene with an Organic Pro-Degradant Additive. *Journal of Materials Science and Engineering A* 3(2), 123-131, 2013.

[2] MONTAGNA, L.S.; PEZZIN, A.P.T.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Comparative study of the PP degradation with organic pro-degradant in natural and artificial ageing. *Manuscript* enviado para o periódico *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, em dezembro 2013.

[3] MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Study the acceleration biodegradation of PP with organic pro-degradant additive. *Manuscript* enviado para *Journal of Applied Polymer Science*, em dezembro 2013.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Uma parte do trabalho realizado durante o doutorado foi publicado em diversos congressos de âmbito nacional e internacional. Na continuação, se detalham os congressos em questão:

- ✓ MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Pro-degradant additive effect on the polypropylene degradation in simulated soil. In: Simposio Argentino de Polimeros (IX SAP), Bahía Blanca, Argentina, 15-18 de novembro de 2011.
- ✓ MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Estudo da degradação em câmara respirométrica de PP modificado com aditivo orgânico. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECiMat), Joinville, Brasil, 04-08 de novembro de 2012.
- ✓ MONTAGNA, L.S.; SCHARNESKY, C.C.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Study of accelerated biodegradation of polypropylene with organic additive. In: 7th International Conference on Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers (MoDeSt), Praga, República Checa, 02–06 de setembro de 2012.
- ✓ MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Evaluation of polypropylene modified with organic additive in degradation in soil. In: XIII Simpósio Latinoamericano de Polímeros (SLAP), Bogotá, Colômbia, 23-26 de setembro de 2012.
- ✓ MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Influence in the morphological, physical and thermal properties. In: Frontiers in Polymer Science, Sitges, Espanha, 21-23 de maio de 2013.
- ✓ MONTAGNA, L.S.; CATTO, A.L.; GATTI, K. R.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Evaluation of the concentrations of organic pro-degradant in polypropylene exposed to the natural ageing. In: 29th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS29), Nuremberg, Alemanha, 15-19 de julho de 2013.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 <i>Polímeros e o meio ambiente</i>	26
2.2 <i>Polímeros biodegradáveis</i>	28
2.3 <i>Degradação de polímeros</i>	31
2.3.1 <i>Degradação abiótica</i>	32
2.3.2 <i>Degradação biótica</i>	39
2.4 <i>Aditivos pró-degradantes</i>	41
2.4.1 <i>Aditivos pró-degradantes: oxi-biodegradáveis</i>	42
2.4.2 <i>Aditivo pró-degradante orgânico</i>	43
2.5 <i>Relação dos metais de transição com a saúde</i>	44
2.6 <i>Normas e certificações dos padrões atuais para polímeros ambientalmente biodegradáveis (PADs)</i>	45
2.7 <i>Importância do desenvolvimento de produtos poliméricos biodegradáveis com vida útil curta: materiais higiênicos</i>	48
3 OBJETIVOS	51
3.1 <i>Geral</i>	51
3.2 <i>Específicos</i>	51
4 EXPERIMENTAL	53
4.1 <i>Materiais</i>	54
4.2 <i>Síntese do Octanoato de Potássio</i>	54
4.3 <i>Aditivação das amostras de polipropileno</i>	55
4.3.1 <i>Obtenção das placas moldadas por compressão térmica</i>	56
4.3.2 <i>Obtenção de filmes planos das amostras de PP</i>	56
4.4 <i>Ensaio de degradação abiótica</i>	57
4.4.1 <i>Intemperismo natural</i>	57
4.4.2 <i>Câmara de envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta (UV)</i>	61
4.4.3 <i>Teste de degradação térmica em estufa estática</i>	62
4.5 <i>Testes de biodegradação</i>	63

4.5.1 Biodegradação em solo simulado (compostagem).....	63
4.5.2 Teste de biodegradação em sistema respirométrica em solo	64
4.5.3. Teste de biodegradação em sistema respirométrico em meio aquoso	68
4.6 <i>Avaliação da toxicidade dos aditivos orgânico e comercial através do teste de germinação</i>	72
4.6.1 Análise de metais	75
4.7 <i>Métodos e técnicas de análise</i>	75
4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	75
4.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	76
4.7.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	77
4.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
4.7.5 Massa Molar Viscosimétrica (Mv)	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.1 <i>Características do co-catalisador octanoato de potássio</i>	79
5.2 <i>Características do aditivo comercial - d₂w[®]</i>	84
5.3 <i>Avaliação da degradação abiótica e biótica das amostras de PP na forma de placas expostas ao intemperismo natural e a câmara respirométrica</i>	87
5.4 <i>Avaliação da degradação abiótica e biótica das amostras de polipropileno na forma de filmes</i>	106
5.4.1 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP submetida à degradação térmica.....	106
5.4.2 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme expostas ao intemperismo natural.....	108
5.4.3 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme submetidas à câmara de radiação UV	125
5.4.4 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme após compostagem	135
5.4.5 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme após exposição em câmara de radiação UV e submetidos à biodegradação em meio aquoso.....	145
5.5 <i>Avaliação da toxicidade dos aditivos pró-degradantes no crescimento e germinação</i>	

<i>de plântulas</i>	157
6 CONCLUSÕES	164
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	167
ANEXO I.....	168
ANEXO II.....	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175

Índice de Figuras

Figura 1 – Imagens das tartarugas marinhas com resíduos poliméricos: (a) na boca e, (b) estômago.	27
Figura 2 – Tartaruga verde (<i>Chelonia mydas</i>): (a) saudável, (b) debilitada devido ingestão de resíduos poliméricos.	27
Figura 3 – Pinguim: (a) Espécie de Pinguim-de-magalhães (<i>Spheniscus magellanicus</i>), (b) resíduos poliméricos encontrados no estômago dos pinguins.	28
Figura 4 – Apresentação esquemática do processo de degradação de polímeros biodegradáveis no ambiente.	30
Figura 5 - Processos de degradação de polímeros.	32
Figura 6 – Esquema das etapas de termo-oxidação de um polímero. [33, 34]	33
Figura 7 - Processo de fotodegradação: formação de radicais livres e reticulação na cadeia de um polímero.	34
Figura 8 - Possíveis fenômenos em moléculas excitadas de polímeros.	35
Figura 9 – Reação de degradação do PP por radiação UV na presença de oxigênio.	35
Figura 10 – Reações fotoquímicas do tipo <i>Norrish</i> I e II em grupos carbonila em cadeias laterais.	37
Figura 11 – Reações fotoquímicas do tipo <i>Norrish</i> I e II em grupos carbonila na cadeia principal.	37
Figura 12 – Fotodegradação: Reação tipo <i>Norrish</i> I.	38
Figura 13 – Fotodegradação: Reação <i>Norrish</i> II.	38
Figura 14 - Fotodegradação: mecanismo de reação tipo <i>Norrish</i> III.	38
Figura 15 - Esquema do mecanismo de degradação biótica de polímeros.	40
Figura 16 – Esquema das reações de biodegradação.	41
Figura 17 - Estrutura química de compostos: (a) 1,2-oxi-hidroxi e (b) Benzoína.	43
Figura 18 - Reação de obtenção do octanoato de potássio.	44
Figura 19 – Imagens da fralda descartável com cada uma de suas partes: (1) Filme de PP; (2) Celulose; (3) Poliacrilato de sódio (flocgel); (4) Tecido não tecido de PP; (5) Elásticos; (6) Adesivos termoplásticos; (7) Faixa de ajuste frontal.	49
Figura 20 - Fluxograma da metodologia utilizada nesta Tese.	53
Figura 21 – Esquema do aparato usado na síntese do octanoato de potássio.	55
Figura 22 – Modificação das misturas poliméricas: (a) extrusora, (b) aglutinador utilizado na preparação das misturas poliméricas.	55
Figura 23 – Método de preparação das amostras na forma de placas: (a) imagem da	

prensa, (b)corpo de prova na forma de placas.....	56
Figura 24 – Imagem da extrusora e molde usado na fabricação dos filmes planps de PP.	57
Figura 25 - Imagem da plataforma de exposição das amostras ao intemperismo natural em Porto Alegre, Brasil.	58
Figura 26 – Condições climáticas no período de maio a novembro de 2012 em Porto Alegre, Brasil: (a) Temperatura, (b) índice de radiação UV, (c) precipitação.	58
Figura 27 - Exposição das amostras submetidas ao intemperismo natural em Pisa, Itália: (a) Amostras utilizadas na análise de FT-IR, (b) Amostras utilizadas nas análises de MEV e DSC.....	59
Figura 28 – Condições climáticas no período de fevereiro a maio de 2013 em Pisa, Itália: (a) Temperatura, (b) índice de radiação UV, (c) precipitação.....	59
Figura 29 - Exposição das amostras submetidas ao intemperismo natural em Porto Alegre, Brasil.....	60
Figura 30 – Gráfico das condições climáticas no período de julho a outubro de 2013 em Porto Alegre, Brasil: (a) temperatura, (b) índice de radiação UV e (c) precipitação.	61
Figura 31 – Câmara de radiação UV utilizada no ensaio de envelhecimento acelerado.	62
Figura 32 – Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de radiação UV: (a) filmes analisadas por FT-IR, (b) filmes analisadas por MEV e DSC.....	62
Figura 33 – Imagem das amostras de PP submetidas à termodegradação em estufa estática.....	63
Figura 34 – Os filmes de PP dispostos na estufa estática nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.	63
Figura 35 – Imagens das amostras de PP submetidas à biodegradação em sistema de compostagem em solo simulado: (a) amostras utilizadas na análise de FT-IR, (b) distribuição das amostras no sistema de compostagem, (c) sistema de compostagem em solo simulado em escala laboratorial.	64
Figura 36 – Representação esquemática da célula respirométrica para biodegradação das amostras de PP em solo.	65
Figura 37 – Imagem das células respirométrica adaptadas dispostas em estufa.	66
Figura 38 – Preparação e composição do sal mineral.	68
Figura 39 – Preparação do inoculo microbiano.	69
Figura 40 – Imagens da preparação do sistema respirométrico em meio aquoso.	71
Figura 41 - Representação esquemática do teste de biodegradação em meio aquoso. .	71

Figura 42 – Etapas finais do ensaio de biodegradação em meio aquoso (a) filtragem (b) secagem (c) amostra seca.....	71
Figura 43 – Aditivo pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) moído.....	73
Figura 44 – (a) Estufa para avaliação da toxicidade e a (b) disposição dos vasos na estufa.....	74
Figura 45 – Espectro na região do infravermelho, segundo a literatura do ácido octanóico [89].....	81
Figura 46 - Espectro de FTIR da reação 7 (R7) do co-catalisador Octanoato de Potássio sintetizado.....	81
Figura 47 – Espectro na região do infravermelho, segundo a literatura da benzoína. ...	82
Figura 48 – Termograma de DSC do Octanoato de Potássio (a) Reação 7; (b) Reação 8.....	83
Figura 49 – Termograma de TGA das amostras R7 (a) e R8 (b) referentes ao co-catalisador, octanoato de potássio.....	84
Figura 50 – Espectro de infravermelho do pró-degradante comercial $d_2w^{\text{®}}$	85
Figura 51 – Curva endotérmica de DSC do pró-degradante comercial $d_2w^{\text{®}}$	86
Figura 52 – MEV do pró-degradante comercial: (a) micrografia da superfície da amostra, (b) espectro por EDS da parte 1 da micrografia, (c) espectro por EDS da parte 2 da micrografia.....	87
Figura 53 – Fluxograma dos processos de degradação e da caracterização das amostras na forma de placas.....	87
Figura 54 – Fotografia das placas de PP1 e PP2 puros, PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico no tempo inicial e após exposição ao intemperismo natural durante 180 dias.....	88
Figura 55 – Xc das placas durante 180 dias de exposição ao intemperismo natural: (a) Amostras de PP1 puro, e PP1 contendo 1, 2 e 3% de aditivo orgânico, (b) Amostras de PP2 puro, e PP2 contendo 1, 2 e 3% de aditivo orgânico.....	89
Figura 56 – Temperatura de fusão (T_m): (a) PP1 puro e PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico.....	91
Figura 57 - Produção de dióxido de carbono pela biodegradação em solo das placas, após serem expostas durante 180 dias ao intemperismo natural, em função do tempo.....	96
Figura 58 - Solução de NaOH (a) antes e (b) após adição de $BaCl_2$; (c) Amostra de $BaCO_3$ seco, após 24 horas na estufa.....	97
Figura 59 - Espectro de absorção de infravermelho do carbonato de bário, resultante do	

processo de biodegradação em câmara respirométrica em solo.....	98
Figura 60 - Massa das placas após 180 dias expostas ao intemperismo natural e mais 120 dias na câmara respirométrica em solo.....	98
Figura 61 – Fotografia das placas de PP1, PP2 e PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico no tempo inicial e após serem expostos por 180 dias ao intemperismo natural e mais 120 dias na câmara respirométrica.....	99
Figura 62 – Grau de cristalinidade de (Xc) das placas no tempo inicial, após 180 dias de exposição ao intemperismo natural e após 180 dias de exposição ao intemperismo natural mais 120 dias submetido à biodegradação em solo: (a) PP puro e PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico.	100
Figura 63 – Temperatura de fusão (Tm) das placas no tempo inicial, após 180 dias de exposição ao intemperismo natural e após 180 dias de exposição ao intemperismo natural mais 120 dias submetido à biodegradação em solo: (a) PP puro e PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico.	101
Figura 64 - MEV das placas de PP1 puro e PP1 com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico: (A) no tempo inicial, (B) após 180 dias exposto ao intemperismo natural e (C) após 120 dias em biodegradação em solo.....	103
Figura 65 - MEV das placas de PP2 puro e PP2 com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico: (A) tempo inicial (B) após 180 dias exposto ao intemperismo natural e (C) após 120 dias em biodegradação em solo.....	105
Figura 66 - Fluxograma dos processos de degradação e caracterização das amostras na forma de filme.	106
Figura 67 – Índice de carbonila (IC) calculado nos filmes submetidos à degradação térmica em estufa estática por 144 dias, das amostras PP pura, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d ₂ w [®]) nas temperaturas de: (a) 40°C, (b) 50°C e (c) 60°C.	108
Figura 68 - Fotografias dos filmes no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao envelhecimento natural (a) PP/ 1% pró-degradante orgânico, (b) PP/2% pró-degradante orgânico e (c) PP/3% pró-degradante orgânico.	109
Figura 69 – Comparação das condições climáticas no período de 100 dias em que os filmes de PP ficaram expostas ao intemperismo natural na cidade de Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil: (a) temperatura, (b) índice de radiação UV, (c) precipitação.....	111

Figura 70 - Fotografias dos filmes no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao envelhecimento natural as condições ambientais da cidade de Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil: (a) PP/ 1% comercial ($d_2w^{\text{®}}$); (b) PP/ 2%comercial ($d_2w^{\text{®}}$) e (c) PP/ 3% comercial ($d_2w^{\text{®}}$).....	112
Figura 71 - Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP no tempo inicial e após o período de 100 dias de exposição ao envelhecimento natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.....	116
Figura 72 – Espectro de FTIR das bandas de carbonila (entre 1690 – 1780 cm^{-1}) após exposição ao intemperismo natural durante 100 dias: (a) amostras expostas ao intemperismo natural em Pisa, na Itália e (b) amostras expostas ao intemperismo natural em Porto Alegre, no Brasil.	117
Figura 73 – Grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural nas condições ambientais de Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil. .	118
Figura 74 – Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP no tempo inicial, após 100 dias de exposição ao intemperismo natural de Pisa na Itália e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural de Porto Alegre no Brasil: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$).....	119
Figura 75 – Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) após: (a) 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Pisa, na Itália e (b) 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre, no Brasil.	121
Figura 76 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico: (A) no tempo inicial (B) após 100 dias exposto ao intemperismo natural de Pisa na Itália e (C) após 100 dias exposto ao intemperismo natural de Porto Alegre no Brasil.	123
Figura 77 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$): (A) no tempo inicial (B) após 100 dias exposto ao intemperismo natural em Pisa na Itália e (C) após 100 dias exposto ao intemperismo natural em Porto Alegre no Brasil.	124
Figura 78 - Índice de carbonila dos filmes de PP no tempo inicial e após 120, 240, 360 e 480 horas de exposição em câmara de irradiação UV, realizado em Pisa na Itália.	125

- Figura 79 – Espectro de FTIR das bandas de carbonila (entre $1690 - 1780 \text{ cm}^{-1}$) no tempo inicial e após 480 horas de exposição em câmara de irradiação UV, dos filmes: (a) PP puro e PP 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e (b) PP puro e PP 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$). 128
- Figura 80 - Grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP no tempo inicial e após exposição à câmara de radiação UV por 120, 240, 360 e 480 horas: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$). 129
- Figura 81 - Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP, no tempo inicial e após exposição à câmara de radiação UV por 120, 240, 360 e 480 horas: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$). 131
- Figura 82 - Curvas endotérmicas de DSC, no tempo inicial e após exposição de 480 horas em câmara de irradiação UV dos filmes de PP: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e (b) PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$). 132
- Figura 83 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após 480 horas de exposição na câmara de radiação UV. 134
- Figura 84 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após 480 horas de exposição na câmara de radiação UV..... 135
- Figura 85 – Grau de cristalinidade (X_c) dos filmes no tempo inicial e após 56 dias em sistema de compostagem: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$). 136
- Figura 86 – Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP no tempo inicial e após 56 dias em sistema de compostagem: (a) PP puro e PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$). 137
- Figura 87 - Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro e PP/1% orgânico, no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem. 139
- Figura 88 - Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro e PP/2% orgânico no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem. 139
- Figura 89 - Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP durante 56 dias de no sistema de compostagem em Pisa na Itália. 140
- Figura 90 - Espectros de FTIR para os filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3%

do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição ao processo de compostagem por 56 dias.....	141
Figura 91 - Espectros de FTIR para os filmes de PP puro, PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial, no tempo inicial e após exposição ao processo de compostagem por 56 dias.....	142
Figura 92 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem.....	143
Figura 93 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d ₂ w [®]), no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem.....	144
Figura 94 - Grau de cristalinidade (X _c) das amostras no tempo inicial e após processos degradativos (270 horas exposto a radiação UV mais 100 dias submetido à biodegradação em água): (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d ₂ w [®]).....	145
Figura 95 - Temperatura de fusão (T _m) dos filmes de PP no tempo inicial e após processos degradativos (270 horas exposto a radiação UV mais 100 dias submetido à biodegradação em água): (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d ₂ w [®]).....	147
Figura 96 - Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico no tempo inicial e após processos degradativos combinados (270 horas exposto em câmara de UV seguido de 100 dias à biodegradação em meio aquoso).....	148
Figura 97 - Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP no tempo inicial e após exposição durante 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias em sistema de biodegradação em meio aquoso.....	149
Figura 98 - Espectros de FTIR das bandas de carbonila (1715 e 1740cm ⁻¹) no tempo inicial e após processo degradativo combinado de 270 horas de exposição em câmara de radiação UV e mais 100 dias submetido à biodegradação em meio aquoso: (a) PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d ₂ w [®]).	151
Figura 99 – Esquema da rota do processo de fotodegradação seguido da biodegradação para amostras de polipropileno puro e polipropileno modificado com pós-degradante comercial.....	152

Figura 100 - Geração de dióxido de carbono durante 100 dias, após os filmes de PP terem sido expostos durante 270 horas em câmara de radiação UV.....	153
Figura 101 - Porcentagem de perda de massa dos filmes de PP após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias de biodegradação em meio aquoso.	154
Figura 102 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias em sistema de biodegradação em meio aquoso.	155
Figura 103 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias em sistema de biodegradação em meio aquoso.	157
Figura 104 - Crescimento das mudas, após o período de 48 dias do início do experimento: (a) rabanete, (b) alface e (c) trigo.	158
Figura 105 - As 5 sementes de rabanete germinadas: (a) no solo puro, (b) no solo com o aditivo orgânico e (c) e no solo com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).	158
Figura 106 - As 5 sementes de alface germinadas: (a) no solo puro, (b) no solo com o aditivo orgânico e (c) e no solo com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).	158
Figura 107 - As 5 sementes de trigo germinadas: (a) no solo puro, (b) no solo com o aditivo orgânico e (c) e no solo com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).	159
Figura 108 - Rabanete (a), alface (b) e trigo (c) antes e após secagem em estufa por 48 horas.	159

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Intensidade de radiação global (incidência vertical).	36
Tabela 2 - Certificações e rótulos para Polímeros Ambientalmente Degradáveis (PADs).	46
Tabela 3 – Normas e suas definições para os processos de degradação e biodegradação para polímeros.....	47
Tabela 4 - Espécies de plantas para o teste de toxicidade de acordo com a norma OECD 208.....	72
Tabela 5 – Condições experimentais da síntese do co-catalisador Octanoato de Potássio.	80
Tabela 6 - Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média no tempo inicial e após os processos degradativos.	93
Tabela 7 – Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.	113
Tabela 8 - Valores de peso úmido e seco das plantas cultivadas em solo, solo com aditivo orgânico e solo com aditivo comercial.	160
Tabela 9 - Parâmetros analisados nos testes de toxicidade.	160
Tabela 10 – Análise da concentração de metais no solo puro (no tempo inicial e após o ensaio), solo contendo o pró-degradante orgânico e solo contendo o pró- degradante comercial.....	162

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABS - Copolímero Acrilonitrila Butadieno Estireno

ASTM - American Society for Testing Materials

Cl - Cloro

CMRC - Comprimento médio da raiz controle

CMRT - Comprimento médio da raiz tratamento

Co - Cobalto

CO₂ - Dióxido de Carbono

CRR - Crescimento das raízes

DIN - Instituto Alemão de Normalização

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS - Dispersão de energia

EPA - Environmental Protection Agency

EPS - Poliestireno Expandido

Fe - Ferro

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

GRS - Germinação relativa das sementes

HDPEr - Polietileno de alta densidade pós-consumo

IC - Índice de carbonila

IF - Índice de fluidez

ISO - International Standardization Organization

JIS - Instituto Japonês de Normalização

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mn - Manganês

M_v - Massa Molecular Média Viscosimétrica

Ni - Níquel

PADs - Plásticos Ambientalmente Degradáveis

PCL - Poli(ε-caprolactona)

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PGA - Poli(ácido glicólico)

PGLA - Poli(ácido glicólico-ácido láctico)

PHB - Poli(β -hidroxibutirato)
PHBV - Poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PLA - Poli(ácido láctico)
POO· - Alquilperóxido
POOH - Hidroperóxidos
 PO_4^{2-} - Íon Fosfato
PP - Polipropileno
 SO_4^{2-} - Íon Sulfato
 T_m - Temperatura de Fusão
TGA - Análise Termogravimétrica
UV - Radiação ultravioleta ou luz ultravioleta
UVA - Radiação ultravioleta A
UVB - Radiação ultravioleta B
UV-Vis - Radiação ultravioleta visível
 X_c - Grau de cristalinidade
 ΔH - Entalpia
 η_{sp} - Viscosidade Específica
 η - Viscosidade Intrínseca
 β - Beta

RESUMO

Devido aos problemas decorrentes da disposição inadequada dos resíduos poliméricos, não recicláveis, principalmente aqueles de vida útil curta, como fraldas descartáveis e absorventes higiênicos, o uso de polímeros biodegradáveis torna-se uma alternativa atraente e imprescindível para amenizar a geração de resíduos poliméricos de difícil degradação, e conseqüentemente, diminuir os danos que esses possam causar ao meio ambiente. Polímeros termoplásticos convencionais contendo em sua composição agentes pró-degradantes podem tornar-se biodegradáveis, pela ação oxidativa do aditivo que acelera a cisão das macromoléculas, que leva a biodegradação destas por micro-organismos. Neste trabalho, foram utilizados dois *grades* de polipropileno (PP) que são empregados na fabricação de materiais descartáveis, no qual foram aditivados com agente pró-degradante orgânico, contendo um grupo 1,2-oxi-hidroxi, e suas características e propriedades foram avaliadas, na tentativa de desenvolver um polímero ambientalmente biodegradável. Com o intuito de comparar a eficiência deste aditivo orgânico, foi utilizado o $d_2w^{\text{®}}$, aditivo pró-degradante comercial já utilizado no mercado, que apresenta características semelhantes ao aditivo orgânico, porém apresenta metal de transição em sua composição. Desta forma amostras de PP foram aditivadas com 1, 2 e 3% de pró-degradante orgânico e comercial ($d_2w^{\text{®}}$) e submetidas à degradação por processos abióticos (natural e acelerado) e bióticos (compostagem e biodegradação em meio aquoso e em solo). A monitoração da degradação das amostras foi acompanhada utilizando-se técnicas FTIR, DSC, MEV, Mv e a quantificação de CO_2 gerado. A amostra de PP com pró-degradante comercial foi mais sensível a termodegradação, porém as amostras de PP com pró-degradante orgânico apresentaram maior nível de degradação. Em ambas as amostras ocorreram aumento da cristalinidade após a degradação devido à redução da massa molar, e a modificação morfológica da superfície dos corpos de prova, devido à fotodegradação (natural e acelerada) e degradação biótica. A degradação abiótica das amostras de filme de PP por ação da radiação ultravioleta (270 horas), favoreceu o processo de biodegradação em meio aquoso (100 dias). Neste estudo constatou-se que o pró-degradante orgânico não apresentou efeitos toxicológicos ao solo, pois possibilitou o cultivo de plantas, através do desenvolvimento sadio das raízes.

ABSTRACT

Due to problems resulting from the inadequate disposal of polymeric waste, non-recyclable, especially those with short shelf life, as disposable diapers and sanitary napkins, the use of biodegradable polymers becomes an attractive and necessary alternative to minimize the generation of waste polymeric difficult degradation and, consequently, reduce the damage that they can cause to the environment. Conventional thermoplastic polymer containing in their composition pro-degrading agents may become biodegradable by the oxidative action of the additive which accelerates the cleavage of macromolecules, which leads to degradation by these microorganisms. In this study, two crates of polypropylene (PP), which are used in the manufacture of disposable materials, which were additivated with organic pro-degrading agent containing a 1,2-oxo-hydroxy group and their characteristics and properties were evaluated used were in an attempt to develop an environmentally biodegradable polymer. In order to compare the efficiency of organic additive, d₂w[®], pro-degradant additive already used in the commercial market, which has similar characteristics to the organic additive was used, however with the transition metal in their composition. This form of PP samples were additivated with 1, 2 and 3% of pro-degrading organic and commercial (d₂w[®]) and subjected to degradation by abiotic processes (natural and accelerated) and biotic (composting and biodegradation in an aqueous medium and soil). Monitoring of the degradation of the samples was monitored using techniques FTIR, DSC and SEM, Mv and quantification of CO₂ generated. A sample of PP with pro-degrading commercial was more sensitive to thermodegradation, but the PP samples with pro-degrading organic had higher degradation. In both samples there was an increase in crystallinity after degradation due to the reduction of the molar mass and morphological modification of the surface of the test specimens due photodegradation (natural and accelerated) and biotic degradation. The abiotic degradation of samples of PP film by the action of ultraviolet radiation (270 hours), favored the biodegradation process in aqueous medium (100 days). In this study it was found that the organic pro-degrading soil showed no toxic effects, because it allowed the cultivation of plants, through the development of healthy roots.

1 INTRODUÇÃO

Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelos resíduos sólidos poliméricos têm levado a sociedade a refletir sobre possíveis soluções para o gerenciamento dos resíduos produzidos. Várias alternativas vêm sendo propostas, sendo uma delas o uso de materiais degradáveis ou biodegradáveis, que estão sendo desenvolvidos, visando minimizar a geração de resíduos poliméricos no meio ambiente, e a poluição causada pelo seu descarte. Uma opção viável para os polímeros tradicionais, como o polietileno e polipropileno, é o uso de aditivos pró-degradantes que tendem a diminuir o tempo de degradação destes materiais [1].

O uso de polímeros biodegradáveis é uma opção interessante em muitas aplicações cujos produtos têm vida útil muito curta, principalmente as embalagens descartáveis que não são passíveis de reciclagem, como absorventes higiênicos e fraldas descartáveis, que atualmente são incinerados em sua grande maioria. Os polímeros naturalmente biodegradáveis não podem ser utilizados em muitas aplicações em substituição aos polímeros derivados do petróleo, no qual tem sido carregados ou aditivados com amido, celulose ou proteínas como forma de minimizar seu impacto ao meio ambiente [2].

Nos últimos anos, o uso de aditivos pró-degradantes, a base de metais de transição, para polímeros olefínicos, tem gerado grande polêmica e preocupação quanto a possível contaminação do meio ambiente. Se os materiais poliolefínicos ao degradarem apenas se fragmentam e permanecem no meio ambiente, em virtude da sua hidrofobicidade e tamanho físico reduzido, podem agir como transportadores de metais de transição que liberados no solo podem contaminar os alimentos cultivados, e pela chuva alcançar rios e lençóis freáticos.

Apesar do uso de polímeros biodegradáveis ser uma opção viável, em outras, o uso de polímeros sintéticos, como os poliolefínicos, tem sido imprescindível pelo fato destes serem quimicamente inertes e estáveis em condições normais de temperatura e umidade. O baixo custo de produção e disponibilidade de poliolefinas com excelentes

propriedades, além do fácil processamento, favorecem o uso destes na fabricação de muitos bens de consumo.

Atualmente muitos polímeros termoplásticos são reciclados graças aos novos desenvolvimentos e avanços nas tecnologias de reprocessamento, no entanto, devido ao alto grau de contaminação ou “sujeira” de certos materiais descartados, como materiais de higiene, fraldas descartáveis (infantis e adultos) e absorventes higiênicos, o reaproveitamento ou reciclagem destes é inviável. Assim, a degradação acelerada do polímero empregado nestas aplicações passa a ser uma opção interessante com redução do ciclo natural do processo de degradação e redução da presença destes no meio ambiente como material indesejável.

Neste trabalho foi proposto o uso de aditivo pró-degradante livre de metais de transição, em amostras de polipropileno utilizadas na fabricação de materiais de higiene, inadequado ao reuso ou reciclagem. Para tanto, um composto orgânico oxidante 1,2-oxi-hidroxi livre de metal de transição foi incorporado ao PP por processo de extrusão. As amostras do polímero aditivado foram avaliadas quanto a sua degradabilidade em condições bióticas e abióticas, e caracterizadas quanto suas propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, físicas e químicas.

A realização deste estudo tem importância tanto em termos científicos quanto ambientais, uma vez que não há estudo sobre a incorporação deste tipo de aditivo orgânico, livre de metais de transição em polipropileno ou outro polímero. Além disso, nesse estudo se propõe uma solução para o problema do descarte no meio ambiente de resíduos poliméricos, não recicláveis, sendo relevante tanto no cenário científico como socioeconômico. E também como meta contribuir na preservação do meio ambiente, através da diminuição do volume de resíduo sólido urbano descartado, e do tempo de decomposição de materiais a base de polipropileno não recicláveis, contribuindo desta forma para a geração de novos materiais poliméricos ecologicamente corretos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros e o meio ambiente

Desde o início da civilização o homem busca soluções que supram suas necessidades de conforto e proteção para si e seus descendentes. O primeiro material a ser utilizado pelo homem foi a madeira, seguido pela pedra, metal, cerâmica, vidro e finalmente, na metade do século XX, surgiu um material sintetizado em laboratório, composto de muitas moléculas (monômeros) que se repetem ao longo da cadeia que foi denominado de polímero [3]. O uso dos materiais poliméricos na vida diária da população tornou-se imprescindível, visto as numerosas aplicações que surgem com frequência. Diversas características dos polímeros asseguram o seu uso e evolução, como leveza, resistência química e mecânica, além do custo relativamente baixo.

O mercado dos materiais poliméricos tem crescimento previsto de até três vezes o seu volume durante esse século o que conseqüentemente aumentará o seu descarte, acarretando diversos problemas ambientais para o planeta. Devido ao fato dos polímeros serem macromoléculas de difícil degradação, o seu descarte, de forma inadequada no meio ambiente origina inúmeros problemas, por serem inertes ao ataque de microrganismos levando, em média, 100 anos para a sua degradação [4]. Essa propriedade de “longevidade” dos plásticos causa sérios impactos ambientais, pois, quando disposto em centros urbanos resultam em poluição ambiental e visual, prejudicando e contaminando os recursos naturais renováveis, além de entupimento de vias pluviais e córregos, causando sérios problemas para a sociedade [5].

O ambiente marinho também tem sido bastante afetado pelo descarte inadequado dos resíduos poliméricos no meio ambiente. No Oceano Pacífico, encontra-se o maior acúmulo de lixo do mundo, proveniente de diversas origens, principalmente pelo lançamento de resíduos plásticos pelas embarcações. Muitos animais como as tartarugas verdes e albatrozes alimentam-se de entulhos plásticos confundindo-os com alimentos, como pode ser observado na Figura 1, onde a tartaruga ingeriu um material plástico de pesca (Figura 1-a) e a Figura 1-b apresenta a necropsia de uma tartaruga, no qual foram encontradas sacolas plásticas no estômago do animal [6, 7].

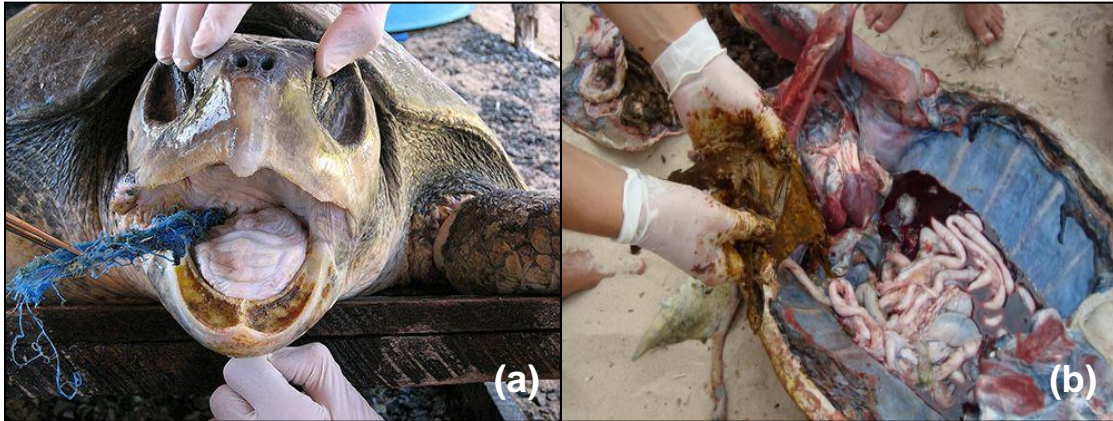


Figura 1 – Imagens das tartarugas marinhas com resíduos poliméricos: (a) na boca e, (b) estômago.

Na Figura 2-a pode ser observado o aspecto saudável da tartaruga da espécie tartaruga verde (*Chelonia mydas*), e a Figura 2-b mostra a tartaruga da mesma espécie em estado debilitado, encontrada por pesquisadores do Centro de Reabilitação de Animais Silvestres e Marinhos (CERAM) da UFRGS. Este animal marinho sofreu impacto antrópico, como por exemplo, a interação com atividade pesqueira e também foi afetado pela poluição marinha [8].

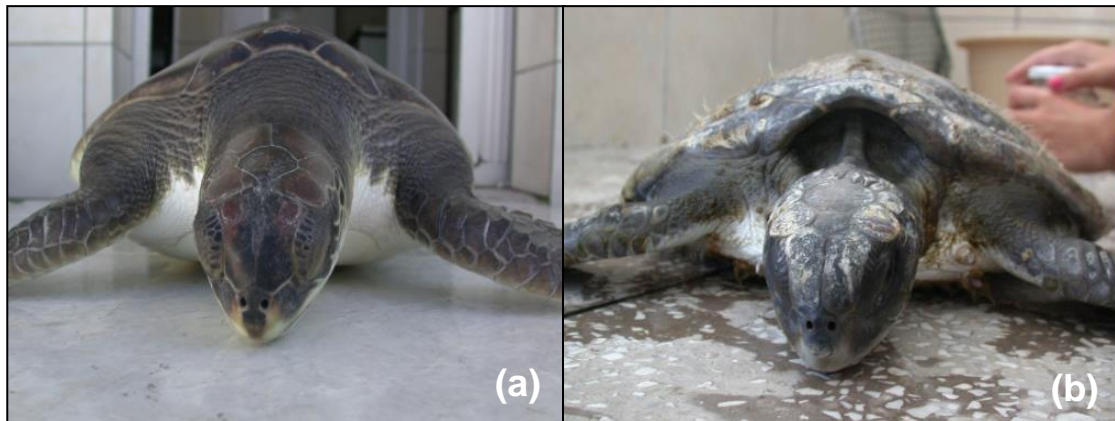


Figura 2 – Tartaruga verde (*Chelonia mydas*): (a) saudável, (b) debilitada devido ingestão de resíduos poliméricos.

A Figura 3-a apresenta as imagens de um Pinguim-de-magalhães (*Spheniscus magellanicus*), uma das espécies mais abundantes em regiões temperadas, que nas últimas décadas foi classificada como “quase ameaçada” pela lista vermelha da União Internacional de Conservação da Natureza (International Union for Conservation of Nature). Pesquisas realizadas pelo Centro de Estudos Costeiros, “Limnológicos” e Marinhos (CECLIMAR-UFRGS), indicam que essa redução populacional pode estar

relacionada a uma série de ameaças, como o turismo desordenado, a redução da disponibilidade de alimento devido à pesca comercial e a poluição dos oceanos [9]. Na Figura 3-b podem ser observados os resíduos poliméricos encontrados no estômago dos pinguins-de-magalhães.

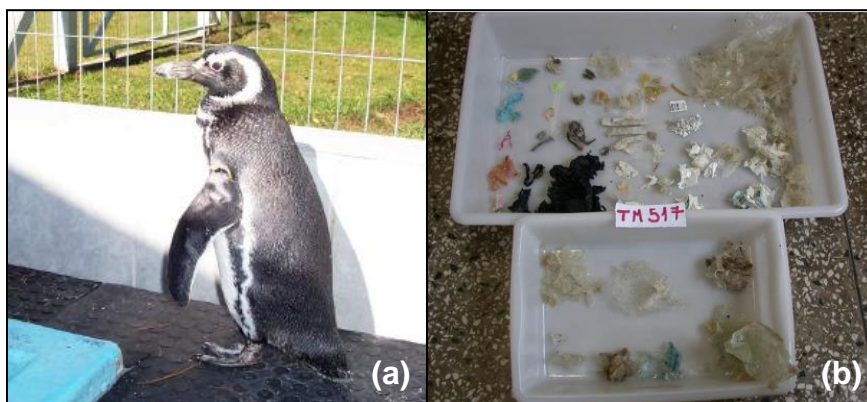


Figura 3 – Pinguim: (a) Espécie de Pinguim-de-magalhães (*Spheniscus magellanicus*), (b) resíduos poliméricos encontrados no estômago dos pinguins.

Desta forma, com o agravamento do problema, da disposição inadequada dos resíduos poliméricos, surgiram pressões ecológicas e governamentais, incentivando a pesquisa, buscando alternativas para a substituição dos polímeros sintéticos, por materiais de fácil biodegradabilidade para aplicações em produtos de vida útil curta, visando à diminuição desses impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de plásticos, entre estas alternativas o uso de polímeros biodegradáveis [10].

2.2 Polímeros biodegradáveis

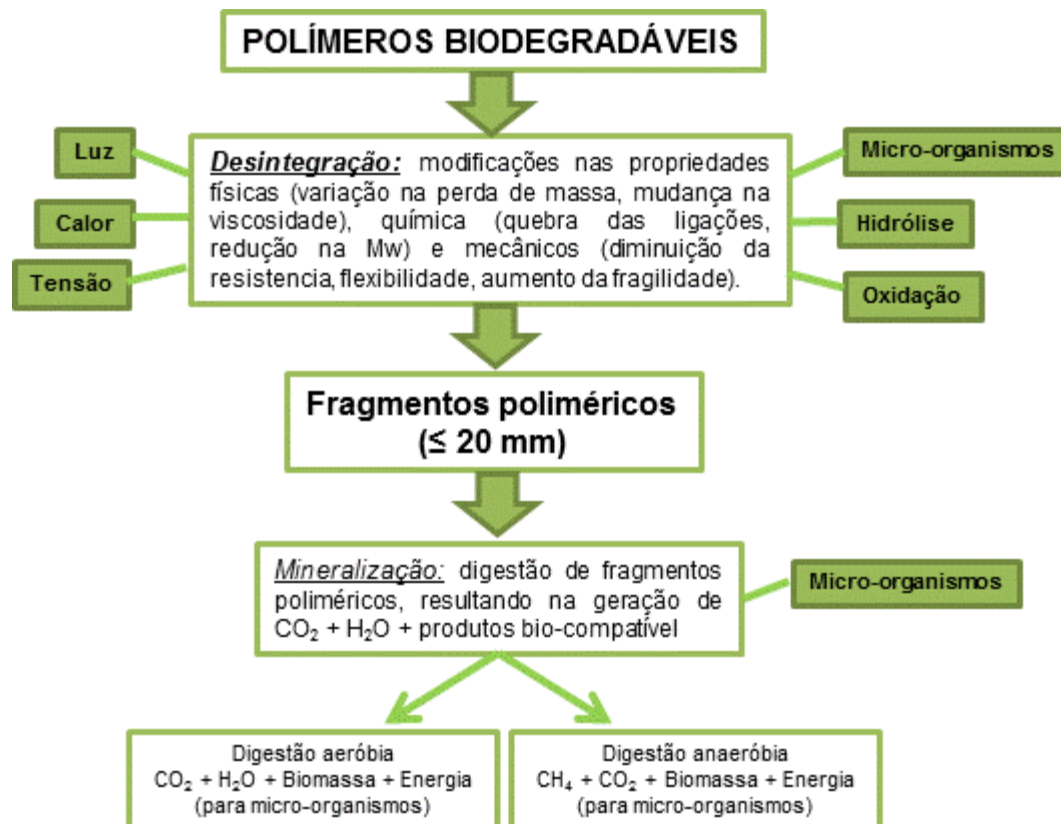
Nas décadas de 1950 e 1960 surgiram os principais polímeros convencionais, usados atualmente na indústria de embalagens. Tendo em vista que estes polímeros foram utilizados por possuírem uma grande estabilidade à degradação ambiental, e o acúmulo quase que incontrolável destes no meio ambiente levou ao grande volume de resíduo sólido atualmente descartado. Os polímeros denominados como degradáveis ou biodegradáveis se encontram comercialmente disponíveis há mais de 20 anos, e foram desenvolvidos com o intuito de lidar com essa persistência e acúmulo dos polímeros convencionais descartados em ambientes como em aterros sanitários, oceanos e cursos d'água [11].

A biodegradabilidade dos materiais poliméricos é definida como um processo no qual todos os fragmentos de materiais são consumidos por micro-organismos como fonte de alimento e de energia. O período de tempo exigido para biodegradação depende do ambiente do sistema de descarte, que pode ser aterro, composto aeróbico, digestão anaeróbica ou ambiente marinho. Há muitos tipos de polímeros biodegradáveis que se degradam em uma variedade de ambientes, incluindo aterros, luz solar, ambiente marinho ou composto. Os três componentes essenciais de biodegradabilidade são: o material deve ser utilizado como fonte de alimento ou de energia para micro-organismos, é necessário certo período de tempo para a biodegradação completa e o material deve ser completamente consumido no meio ambiente [11,12].

A obtenção de novos polímeros totalmente biodegradáveis requerer uma novas tecnologias, a qual podem encarecer o produto final, diminuindo seu potencial de uso industrial. Uma das soluções descrita na literatura seria a produção de materiais poliméricos parcialmente biodegradáveis, ou seja, aditivos acelerados de degradação podem ser misturados a diferentes polímeros, fazendo com que estas se comportem de maneira similar a um polímero biodegradável [12, 13].

O conceito de plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) compõem um vasto grupo de materiais poliméricos, naturais e sintéticos, que sofrem alterações químicas, sob influência de fatores ambientais. O fluxograma apresentado na Figura 4 apresenta o processo de degradação dos polímeros que compreende duas fases: a desintegração e a mineralização. A fase inicial é a desintegração, que está associado com a deterioração das propriedades físicas, tais como descoloração, fragilização e fragmentação. A segunda fase é a mineralização, onde há a conversão final dos fragmentos do polímero, em CO_2 , água, biomassa celular (condições aeróbicas), e de CH_4 e biomassa celular no caso de condições anaeróbicas [5].

O dióxido de carbono (CO_2) e a água são resultantes da completa assimilação microbiana dos produtos degradados. Sendo assim, os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos [14].



Fonte: Adaptados de Krzan e colaboradores [5].

Figura 4 – Apresentação esquemática do processo de degradação de polímeros biodegradáveis no ambiente.

Os polímeros sintéticos tradicionais são produzidos a partir de produtos que têm o petróleo como base. Alguns destes polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Se a biodegradação for por meio da ação de enzimas, a cadeia polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos. O Poli(ácido láctico) (PLA), Poli(ácido glicólico) (PGA) e Poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA) são poliésteres muito utilizados em suturas absorvíveis dentro de um sistema vivo, sendo que uma grande vantagem é sua biodegradabilidade por hidrólise simples da cadeia de éster em meio aquoso, como no exemplo dos fluidos corporais [15].

Os polímeros naturais são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados

dentro das células por processos metabólicos complexos. Os polímeros naturais podem ser os Polissacarídeos (amido e celulose), Ácidos algínicos (são formados de monômeros de ácidos manurônico e gulurônico), Polipetídeos naturais (gelatinas oriunda de proteínas do tipo animal) e Poliésteres bacterianos [16], dentre os quais os Poli(β -hidroxibutirato) (PHB) e Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) produzidos também no Brasil.

2.3 Degradação de polímeros

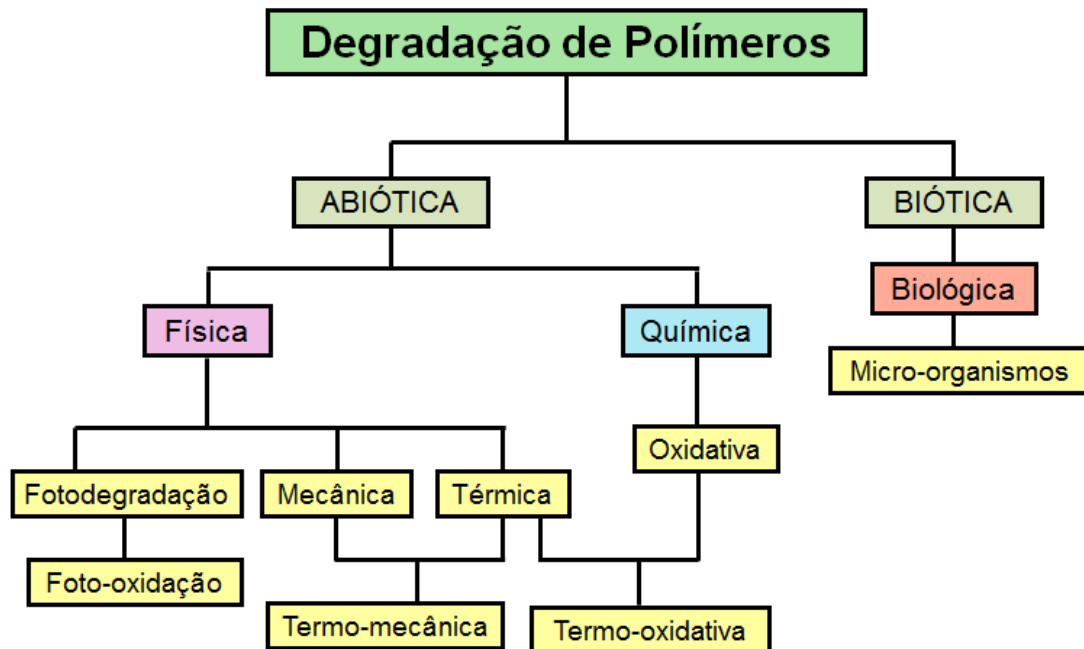
A degradação de polímeros é um processo físico-químico que leva à cisão das cadeias poliméricas, que ocorre simultaneamente e dependem de quatro fatores: condições ambientais, tipo do polímero, condições históricas de processamento e estrutura do polímero, que são responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas e/ou pela sua fragmentação, podendo modificar irreversivelmente as propriedades dos materiais poliméricos [17, 18, 19].

A Figura 5 apresenta as reações de degradação de polímeros, e podem ser classificadas como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação), também chamadas de degradação abióticas e a degradação biológica, conhecida como biótica [20, 21].

O processo degradativo provoca mudanças nas propriedades mecânicas e reológicas dos polímeros, como a diminuição da viscosidade, o desenvolvimento de odores e alterações nos aspectos superficiais, como o amarelamento, fissuramento, rachaduras, perda de brilho e transparência [18].

A degradação de um material polimérico pode ter sua origem em diferentes aspectos combinados, como decorrentes do processamento ou provocados por efeitos ambientais dos mesmos. Certas características podem influenciar no processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, o empacotamento das cadeias também afeta a velocidade de degradação. O oxigênio atmosférico e a incidência da radiação UV são fatores que integram o processo de intemperismo, no qual a maioria dos materiais poliméricos é sensível. Durante este processo, as reações químicas envolvidas podem ser aceleradas através da temperatura do aquecimento solar do

componente ou pela presença de tensões, que são aplicadas externamente ou residuais do processo [22, 23].



Fonte: Adaptado de Klun e colaboradores [24].

Figura 5 - Processos de degradação de polímeros.

A degradação de um material polimérico biodegradável pode ser determinada pela ação de micro-organismos. Porém os micro-organismos apresentam dificuldades na ação sobre os polímeros sintéticos, desta forma vem crescendo o interesse no uso de misturas de polímeros naturais com os sintéticos, pois a ação dos micro-organismos em polímeros naturais tende a ser mais eficaz [24, 25].

2.3.1 Degradação abiótica

A degradação abiótica consiste nos mecanismos de degradação térmica, oxidativa, fotodegradação e química, que podem ser avaliadas de acordo com várias técnicas, dentre as quais podem ser destacados os ensaios de exposição ao intemperismo natural e acelerado.

A degradação térmica refere-se à reação de degradação na superfície e regiões abaixo dela, em temperaturas superiores às suportadas pelas estruturas poliméricas, no qual pode modificar quimicamente os polímeros. Os polímeros orgânicos, em sua

maioria, são sensíveis à temperatura, alterando a sua estabilidade pela ação do calor e estas características variam com o tipo de estrutura química do polímero. A degradação química consiste no processo de degradação de um polímero quando uma espécie química reage com o material polimérico, formando radicais livres e, eventualmente, causando cisão das cadeias poliméricas [19, 26, 27].

A degradação termo-oxidativa é o processo causado pela ação da luz, do calor, do ataque químico ou cisalhamento, provocando a perda de propriedades, pela reação com o oxigênio e a formação de produtos de oxidação e dióxido de carbono, e normalmente essa degradação ocorre durante o processamento [28]. Esta pode ocorrer segundo um mecanismo que compreende três etapas: iniciação, propagação e terminação, como podem ser observadas na Figura 6 [18, 26, 29, 30].

A etapa de iniciação caracteriza-se pela formação de radicais livres. Neste processo, por efeito de cisalhamento, calor ou radiação, um hidrogênio é abstraído da cadeia polimérica, que se torna um radical alquila. A formação dos radicais livres também pode ocorrer pela reação direta do polímero com o oxigênio [18, 31]. Na etapa de propagação, se existir oxigênio disponível, o radical alquila forma radicais alquilperóxido ($\text{POO}\cdot$), que reagem com as moléculas do polímero, formando hidroperóxidos (POOH) e um novo radical alquila [32, 33].

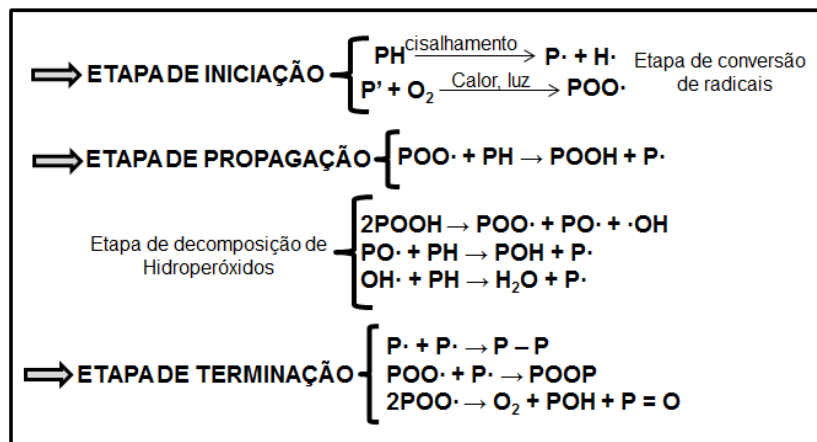


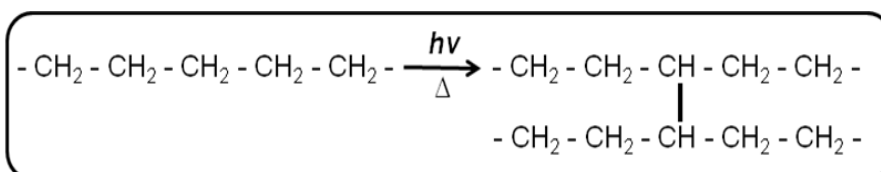
Figura 6 – Esquema das etapas de termo-oxidação de um polímero. [33, 34]

A formação do radical alquilperóxido possui uma baixa energia de ativação e é bastante rápida. Desta forma, a formação do hidroperóxido engloba a quebra de ligações carbono-hidrogênio, sendo maior a sua energia de ativação. A propagação

também pode continuar, quando na presença de luz solar ou calor, pela fotólise ou termólise dos hidroperóxidos. Como estes radicais $PO\cdot$ e $HO\cdot$ são altamente reativos, vão produzir mais radicais livres $P\cdot$ [34, 35].

A etapa de terminação entende-se como a reação responsável pela autoestabilização dos radicais livres formados nas etapas de iniciação e terminação. Na ausência de estabilizantes à terminação é uma interação bimolecular entre dois radicais. A reação da formação do hidroperóxido costuma ser dominante da velocidade de reação, e os radicais peróxidos são a espécie dominante e as reações de terminação [36, 37].

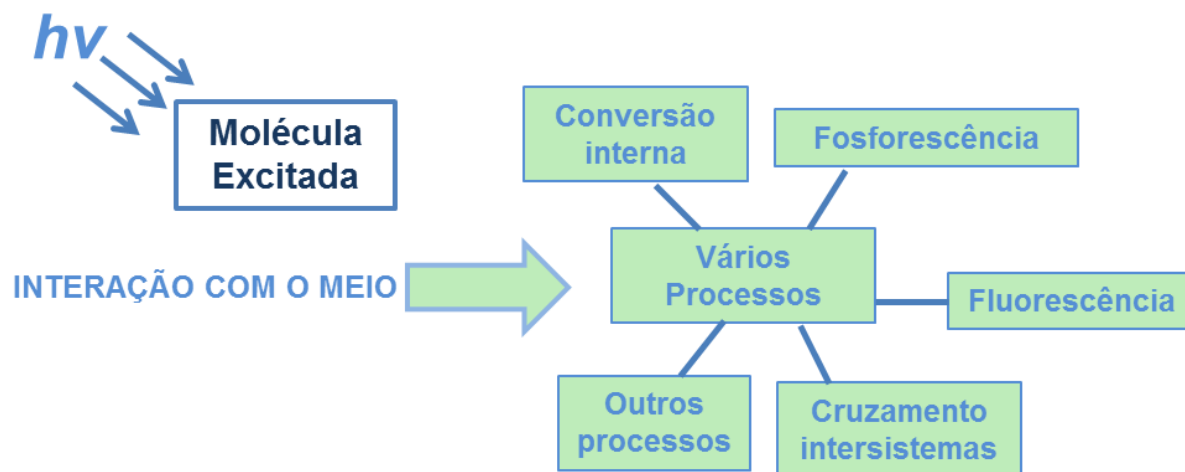
A fotodegradação (Figura 7) é um importante processo de degradação, pois, a maioria dos produtos está exposta aos raios ultravioletas, em uma atmosfera que contém oxigênio, sendo limitado na superfície do material. Esse processo ocorre normalmente mediante reações em cadeia, via radical livre, quando ocorre nesses processos a deterioração gradativa das propriedades dos materiais poliméricos, com cisão de cadeias, ramificações de cadeias poliméricas e reações de formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas [38, 39].



Fonte: Adaptado de Rabek e colaboradores [38].

Figura 7 - Processo de fotodegradação: formação de radicais livres e reticulação na cadeia de um polímero.

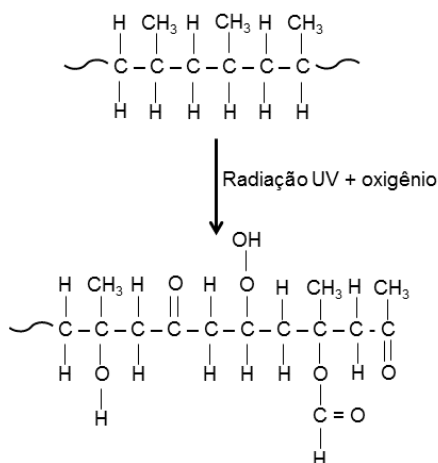
A iniciação do processo de fotodegradação ocorre por dessorção da energia proveniente da radiação ultravioleta, a qual é absorvida pelos grupos cromóforos. A partir disso, a molécula passa para o estado excitado e é desse estado que a energia da molécula será dissipada pelos seguintes processos: radioativo – luminescência (fluorescência e fosforescência); não radioativa conversão interna e cruzamento entre sistemas; suspensão de energia e processo de dissociação. Esses processos podem gerar cisões de ligação química e dar início ao processo de degradação [38]. A Figura 8 ilustra como é gerado o fenômeno fotofísico na molécula de um polímero [38, 39].



Fonte: Adaptado de Brandalise [39].

Figura 8 - Possíveis fenômenos em moléculas excitadas de polímeros.

Após os polímeros terem sido submetidos à degradação por radiação UV e energia térmica, embora sejam processos semelhantes a diferença está na quantidade de geração de ácidos, sendo maior no processo de fotodegradação [39]. Na Figura 9 pode ser observada a reação de degradação do polipropileno pela ação da radiação ultravioleta na presença de oxigênio [35, 40].



Fonte: Adaptado de Shubhra e colaboradores [35].

Figura 9 – Reação de degradação do PP por radiação UV na presença de oxigênio.

As poliolefinas são polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, não deveriam absorver radiação UV presente na luz solar, pois os comprimentos de onda da radiação que atinge a superfície terrestre são superiores a ~290nm, e a maioria dos

polímeros não absorvem a radiação nessa faixa de comprimento de onda, mesmo assim eles sofrem consequências da fotodegradação. A Tabela 1 mostra a distribuição espectral média da radiação solar que atinge a superfície da terra. Observa-se que somente 6% da radiação incidente na superfície terrestre encontram-se dentro da faixa do ultravioleta, UV-A (315 a 400 nm) e UV-B (280 a 315 nm). Esta pequena porção do espectro solar é a principal responsável pelos processos degradativos sofridos pelos polímeros comerciais [41, 42].

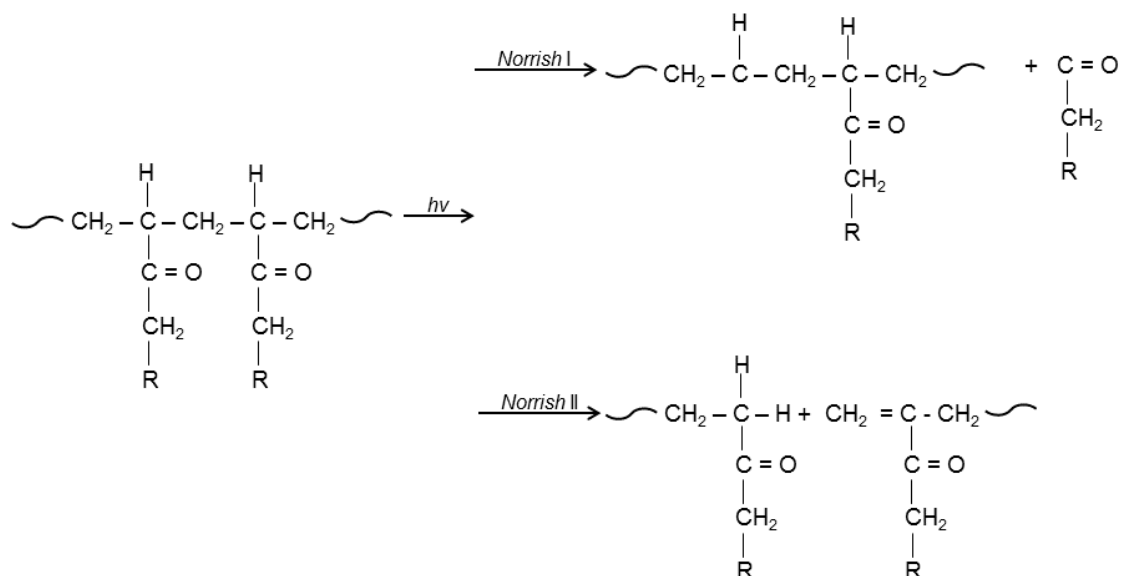
Tabela 1 - Intensidade de radiação global (incidência vertical).

TIPO DE RADIAÇÃO	Comprimento de onda, λ (nm)	Intensidade (W/m^2)	Proporção (%)
ultravioleta	< 280	00	0,0
	280 a 320	05	0,5
	320 a 360	27	2,4
	360 a 400	36 $\Sigma = 68$	3,2 $\Sigma = 6,1$
visível	400 a 440	56	5,0
	440 a 480	73	6,5
	480 a 520	71	6,3
	520 a 560	65	5,8
	560 a 600	60	5,4
	600 a 640	61	5,5
	640 a 680	55	4,9
	680 a 720	52	4,6
720 a 760	46	4,1	
760 a 800	41 $\Sigma = 580$	3,7 $\Sigma = 51,8$	
infravermelho	800 a 1.000	156	13,9
	1.000 a 1.200	108	9,7
	1.200 a 1.400	65 $\Sigma = 329$	5,8 $\Sigma = 29,4$
	1.400 a 1.600	44	3,9
	1.600 a 1.800	29	2,6
	1.800 a 2.000	20	1,8
	2.000 a 2.500	20	1,8
2.500 a 3.000	15 $\Sigma = 143$	1,3 $\Sigma = 12,7$	

Fonte: Plastics Additives Handbook [42].

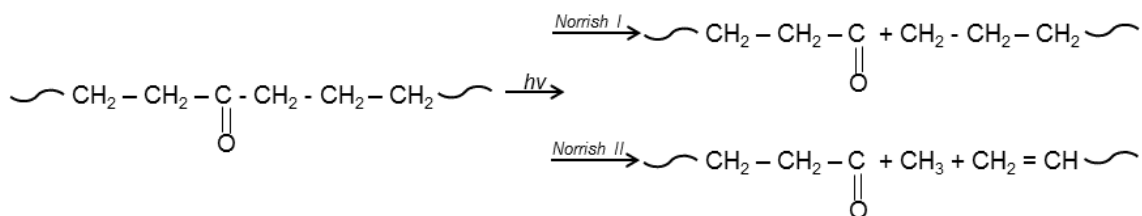
Os processos fotoquímicos dos materiais poliméricos irão se originar em grupos contendo a ligação C=O, referente aos grupos carbonila, >C=CH₂ aos grupos vinil e -OOH aos Hidroperóxidos. Esses grupos podem se originar durante o processamento aos quais os materiais poliméricos foram submetidos, contaminações ou resíduos de catalisadores. Esses grupos são considerados fotoiniciadores e denominados de cromóforos, pois atuam como sensibilizadores fotoquímicos, no qual absorvem a radiação ultravioleta, resultando na fotodegradação dos polímeros. Esses grupos excitados se decompõem pelas reações fotoquímicas, sendo essas reações

denominadas de *Norrish* tipo I, II e III, que podem ocorrer em grupos carbonila em cadeias laterais ou substituintes, conforme mostra a Figura 10 ou em grupos carbonila presentes na cadeia principal, Figura 11 [27, 3636, 43, 44].



Fonte: Adaptado de Paoli [36].

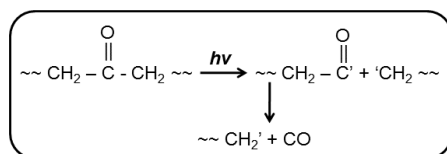
Figura 10 – Reações fotoquímicas do tipo *Norrish* I e II em grupos carbonila em cadeias laterais.



Fonte: Adaptado de Paoli [36].

Figura 11 – Reações fotoquímicas do tipo *Norrish* I e II em grupos carbonila na cadeia principal.

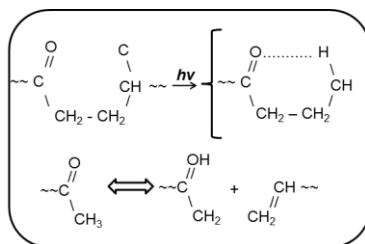
Segundo de Paoli [36] a reação tipo *Norrish* I, em ambos os mecanismos apresentados nas Figuras 10 e 11, ocorrerá à formação de radicais livres, ou seja, com a presença do oxigênio esses radicais livres iniciarão a reação oxidativa da cadeia polimérica, e a ausência do oxigênio poderá resultar na formação de reticulações. A Figura 12 apresenta a reação do tipo *Norrish* I [39].



Fonte: Adaptado de Brandalise [39].

Figura 12 – Fotodegradação: Reação tipo *Norrish I*

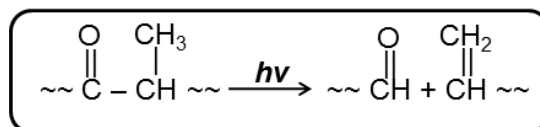
A reação tipo *Norrish II* pode ocorrer à formação de uma ligação C-C na extremidade da cadeia (Figura 10), favorecendo a reação de oxidação ou a cisão- β . A presença de grupos carbonila torna a molécula fotoquimicamente instável, pois estes grupos absorvem a luz na faixa de comprimento de onda do espectro solar. A presença de grupos carbonila, mesmo em baixas concentrações é prejudicial, pois iniciam processos reativos autocatalíticos [36]. A Figura 13 apresenta o mecanismo de fotodegradação segundo a reação tipo *Norrish II*.



Fonte: Adaptado de Brandalise [39].

Figura 13 – Fotodegradação: Reação *Norrish II*.

A Figura 14 apresenta o mecanismo de reação tipo *Norrish III*, no qual ocorre a cisão intramolecular da ligação C-C, adjacente ao grupo carbonila, que envolve a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β , resultando na formação de uma olefina e de um grupo aldeído [39, 44, 45].



Fonte: Adaptado de Brandalise [39].

Figura 14 - Fotodegradação: mecanismo de reação tipo *Norrish III*.

2.3.2 Degradação biótica

A degradação biótica é um processo relacionado à degradação de um determinado material sob ação de microrganismos como as bactérias, fungos e algas. Como resultado dessa degradação, tem-se a formação de água, dióxido de carbono, metano, componentes celulares microbianos, sais e biomassa. A biodegradação é um processo natural que pode ocorrer principalmente em solos ou água, e pode ocorrer em condições aeróbias (com a presença do oxigênio) ou anaeróbias (sem a presença de oxigênio) [15, 46].

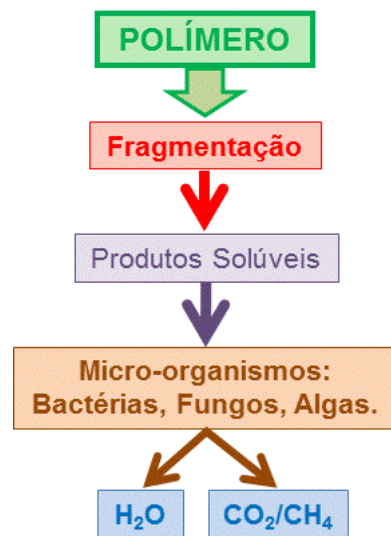
Na Figura 15, podem ser observadas as etapas do mecanismo de degradação biótica de materiais poliméricos. Primeiramente o material sofre a ação de microrganismos, e do meio em que se encontra, fragmentando-se em pedaços menores, o que aumenta a superfície de contato entre os microrganismos e o polímero. Os microrganismos secretam enzimas que são capazes de catalisar a quebra das moléculas do polímero através de hidrólises, diminuindo sua massa molar e gerando oligômeros, dímeros e monômeros. Nesse processo são formados produtos solúveis em água. Os produtos solúveis são assimilados (absorvidos) pelos microrganismos e no interior das células destes, são metabolizados gerando H_2 , N_2 , CO_2 e/ou CH_4 , água, sais e outros que são eliminados no ambiente [15].

A eficiência da biodegradação irá depender de alguns fatores importantes, que estão diretamente relacionados às condições ótimas para a expressão de degradação. De modo geral, a biodegradação é afetada pelas condições ambientais, pelas características do polímero e pelo potencial metabólico dos microrganismos [47].

O meio ambiente pode afetar a degradação de materiais poliméricos em função das condições para que ocorram as reações químicas e bioquímicas. Entre as condições ambientais destacam-se: a existência de microrganismos capazes de sintetizar enzimas específicas que possam agir no polímero a ser biodegradado; as condições do ambiente, como a temperatura, umidade, pH neutro, presença de nutriente, sais minerais e oxigênio; e a estrutura do polímero, como as ligações químicas, a presença de ramificações, massa molar e a cristalinidade [15].

A degradação dos materiais poliméricos é influenciada pelas condições

ambientais as quais os materiais forem expostos além das características do polímero, que conseqüentemente influenciam na biodegradação do material pelos micro-organismos. Sendo assim é importante ter o conhecimento da diversidade e da função dos micro-organismos no ambiente, para a compreensão das rotas metabólicas utilizadas. Os fungos e as bactérias são os principais micro-organismos presentes na degradação dos polímeros, entretanto algumas espécies de algas e protozoários também possam metabolizá-los [15, 39].



Fonte: Adaptado de Lucas e colaboradores [15].

Figura 15 - Esquema do mecanismo de degradação biótica de polímeros.

Os fungos (pluricelulares e filamentosos) são microrganismos de particular importância na degradação dos materiais, e distribuem-se no solo, envolvendo a superfície do substrato com suas hifas, produzindo enzimas como lipases, invertases, lactases, proteinases, amilases entre outros, que hidrolisam os substratos para suprirem-se de materiais nutrientes. Tanto fungos como bactérias podem sintetizar enzimas extracelulares para degradar metabólitos oxigenados derivados de hidrocarbonetos, tais como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Suas ações resultam de processos aeróbios, que liberam gás carbônico na atmosfera e devolvem ao solo compostos nitrogenados e outros materiais [15, 39, 47].

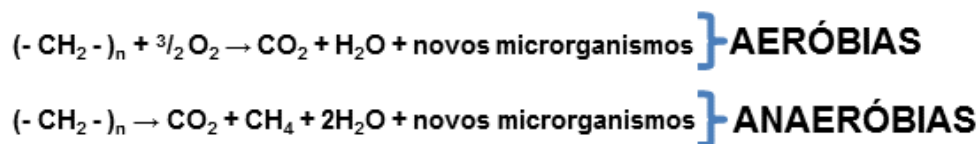
Para o crescimento e a ação dos fungos, são essenciais certas condições ambientais, que incluem temperatura e umidade adequadas no qual a temperatura de

crescimento abrange uma larga faixa, havendo espécies psicrófilas, mesófilas e termófilas. O pH mais favorável para o seu desenvolvimento é entre 5 e 7, apesar de que a maioria dos fungos pode tolerar amplas variações de pH. Desta forma o crescimento dos fungos é mais lento que o das bactérias, e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação [39, 48].

As bactérias são organismos unicelulares, relativamente simples e muito pequenos, além de apresentarem grande diversidade genética, o que permite a diversidade metabólica de rotas de degradação, conforme a disponibilidade de substratos, podendo sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida. Podem mineralizar metabólitos produzidos pelos fungos e espécies químicas simples, tais como CO_2 , H_2O , NH_3 , Cl^- , PO_4^- , SO_4^- , e biomassa [18, 47].

A quebra das cadeias resulta nos nutrientes para os micro-organismos, como por exemplo, as bactérias, pois sua ação degradativa é devido à produção de enzimas, como no caso dos fungos. O ácido hidrobúterico ou polímeros de glicose, como por exemplo, o amido e o glicogênio, são resultantes da acumulação de carbono pelas bactérias, pois são formas de sintetizar proteínas e ácidos nucleicos pela falta de nitrogênio [48, 49].

A Figura 16 apresenta o esquema de reações aeróbias e anaeróbias de uma cadeia polimérica, pois diferentemente dos fungos, as bactérias apresentam os dois processos biodegradativos (aeróbios e anaeróbios) [48].



Fonte: adaptado de Fernandes [48].

Figura 16 – Esquema das reações de biodegradação.

2.4 Aditivos pró-degradantes

Os aditivos pró-degradantes tem a finalidade de acelerar a degradação dos polímeros quando expostos a fatores abióticos e bióticos. Neste trabalho foi abordado o

estudo de dois tipos de pró-degradantes: oxi-biodegradáveis (contém metais de transição) e o orgânico (livre de metais de transição).

2.4.1 Aditivos pró-degradantes: oxi-biodegradáveis

Os polímeros oxi-biodegradáveis pertencem a uma categoria de poliolefinas tradicionais (polietileno, polipropileno, entre outros) e materiais estirênicos (EPS, ABS, poliestireno de alto impacto, etc.), aos quais são adicionados aditivos pró-degradantes, que tem a função de acelerar a oxidação química das cadeias poliméricas [50, 51].

Os aditivos pró-degradantes são adicionados as poliolefinas em concentrações muito baixas (1 a 5%), e apresentam em sua composição íons de metais de transição [52]. Na maioria das vezes, esses aditivos pró-degradantes são constituídos por complexos metálicos: estearatos de cobalto ou cério; e por carboxilatos de ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e manganês (Mn), que têm por função acelerar a degradação das poliolefinas no final de sua vida útil [45, 53].

Na etapa de homogeneização das poliolefinas com o agente pró-degradante metálico, a estabilidade é mantida durante o processamento e a estocagem por um curto tempo após o descarte. Uma vez o material tenha sido descartado, a degradação oxidativa, que é iniciada pelo calor, radiação UV ou pelas tensões mecânicas resultantes do ambiente, é acelerada, resultando na “quebra” em moléculas menores que reagem com o oxigênio [48, 53, 54]. Diferentemente do polímero sem modificação, os fragmentos moleculares oxidados podem ser umedecidos por água (hidrofílicos), desta forma, esses fragmentos com malar molar muito pequena são então biodegradados. O principal passo para que ocorra a biodegradação das poliolefinas, por aditivos pró-degradantes, está no mecanismo de oxidação inicial por fatores abióticos [48, 55].

Desta forma as poliolefinas se fragmentam e permanecem no meio ambiente, em virtude da sua hidrofobicidade e tamanho físico reduzido, estas podem agir como transportadores de metais de transição e pela chuva alcançar rios e lençóis freáticos ou até mesmo liberar estes compostos ao solo que produz alimentos.

Neste trabalho, foi escolhido o aditivo comercial d₂w[®] da RES Brasil, que

contendo em sua composição metais de transição, para ser utilizado na matriz de polipropileno. O aditivo $d_2w^{\text{®}}$ estimula o processo de oxidação, fazendo com que a vida útil do plástico gire em torno de dois anos. Ao final da decomposição do polímero, o que sobra é água, húmus e CO_2 . O polímero, portanto, é transformando em alimento para micro-organismos, que têm acesso 'liberado' ao carbono e ao hidrogênio do mesmo, e, posteriormente, são consumidos por fungos e bactérias que vivem no meio ambiente. Também é importante lembrar que este tipo de polímero não perde nada em relação ao usual, em termos de resistência e qualidade [56].

2.4.2 Aditivo pró-degradante orgânico

Na busca pela obtenção de polímeros biodegradáveis livres de aditivos pró-degradantes metálicos, Jansen & Gijsman [68] em 2008, patentearam processos para biodegradação de poliolefinas saturadas, por prévio mecanismo de degradação oxidativa. O processo consiste na incorporação ao polímero de um composto orgânico oxidante contendo grupos derivados do 1,2-oxi-hidroxi, por diferentes mecanismos de mistura como extrusão ou dissolução do polímero em solvente orgânico. A Figura 17 mostra a estrutura química básica do grupo 1,2-oxi-hidroxi e o composto derivado contendo a benzoína.

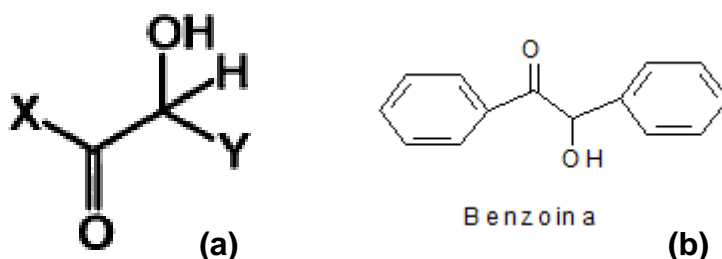


Figura 17 - Estrutura química de compostos: (a) 1,2-oxi-hidroxi e (b) Benzoína.

Resultados descritos na literatura por Jansen & Gijsman [68] mostram que a benzoína é um catalisador mais efetivo, com tempo de captação de 50 mmol oxigênio por quilograma de amostra de 36 horas [68].

Desta forma neste trabalho de pesquisa foi desenvolvido um composto orgânico oxidante, o octanoato de potássio ($C_7H_{15}COOK$) que é um sal de potássio, derivado dos grupos 1,2-oxi-hidroxi, livre de metais de transição, que juntamente com a benzoína,

formam um agente pró-degradante orgânico.

O octanoato de potássio, utilizado como co-catalisador foi sintetizado a partir de reações de transesterificação. Pois através deste tipo de reação é obtido um éster, sendo um método bastante viável, que ocorre em apenas uma etapa e o processo é de modo rápido, simples e se realiza em pressão atmosférica [57].

A transesterificação ocorreu em meio ácido, utilizando o hidróxido de potássio (KOH), e como também se trata de um equilíbrio, o ácido utilizado foi o ácido octanóico, que foi empregado como solvente, o que favorece a formação de um éster (octanoato de potássio) (Figura 18) [58, 59].

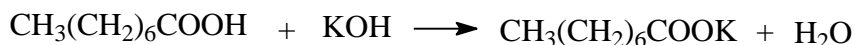


Figura 18 - Reação de obtenção do octanoato de potássio.

2.5 Relação dos metais de transição com a saúde

Os metais de transição são elementos de ocorrência natural no meio ambiente. Em seu estado puro, são difíceis de serem encontrados na natureza, por estarem associados à toxicidade, e pelo fato de não poderem ser destruídos, modificados ou degradados, uma vez que normalmente se apresentam em concentrações pequenas, como por exemplo, elementos acessórios na constituição de rochas, ou associados a outros elementos químicos [60].

O metabolismo dos seres humanos necessita de substratos e elementos, chamados de micronutrientes, dentre eles estão alguns metais. Porém esses metais em grandes quantidades no organismo, podem se tornar tóxicos, podendo ser absorvidos e acumulados nos tecidos. Desta forma a dose necessária está relacionada ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, através da administração e da absorção [61].

Os metais de transição são importantes para a manutenção das funções fisiológicas dos seres humanos, porém alguns metais não desempenham nenhuma função conhecida no organismo, como por exemplo, o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd), sendo que aproximadamente vinte metais são considerados tóxicos [61]. Contudo

alguns metais, chamados de essenciais não são prejudiciais ao ser humano, e em pequenas quantidades desempenham funções nutricionais importantes, como o zinco (Zn), magnésio (Mg), ferro (Fe) e o cobalto (Co) que em pequena quantidade são considerados micronutrientes para os organismos vivos, e o níquel (Ni), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) são essenciais para as plantas e animais, incluindo o crômio (Cr) que apresenta importância comprovada para os animais, especialmente para os mamíferos [62, 63]. No Anexo I podem ser observados alguns metais de transição e suas principais características.

Como os metais de transição não podem ser modificados ou degradados, podem se tornar tóxicos e perigosos para os seres humanos quando ultrapassarem as concentrações limites estipuladas pela Organização Mundial da Saúde [63]. Desta forma, esses metais de transição em excesso, ao serem dispostos em cursos d'água e/ou solos, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, podendo se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar dos seres humanos [63]. Sendo assim, ao manter a fonte dos contaminantes, pode ocorrer a acumulação progressiva e persistente do metal no meio ambiente. Deste modo, foram estimados tempos altos de residência de metais em solos, como por exemplo, de 380 anos para o Cádmiio e 3000 anos para o Chumbo enquanto a meia-vida desses elementos é estimado em até 1100 e 5900 anos [62].

2.6 Normas e certificações dos padrões atuais para polímeros ambientalmente biodegradáveis (PADs)

O primeiro teste prático padrão para biodegradabilidade e compostabilidade de produtos poliméricos foi estabelecido pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials – ASTM) em 1999. Entre 1992-1997 vários padrões práticos para testes de biodegradação de compostos orgânicos, em meio aquoso, tinham sido ensaiados pela Organização Internacional de Padronização (the International Organization for Standardization – ISO) [64].

Desta forma, os padrões e certificações para Polímeros Ambientalmente Degradáveis (PADs) são relativamente novos. Algumas instituições, de nível nacional e internacional, como a Sociedade Americana para Testes e Materiais, a Organização

Internacional para Padronização, o Comitê Europeu para Padronização, o Instituto Alemão de Normalização (DIN), o Instituto Japonês de Normalização (JIS) e a Federação Britânica de Plásticos estão envolvidas no processo de desenvolvimento e/ou adoção destes padrões para PADs [64, 65]. No Brasil temos a nossa própria norma NBR ABNT 15.448-1 e 2, que foi integralmente baseada nessas normas recíprocas. Na Tabela 2 podem ser observados as certificações e rótulos para polímeros ambientalmente degradáveis [5].

Com a tendência de aumento de consumo de polímeros biodegradáveis, os órgãos internacionais, como a ASTM, ISO, DIN, EN e JIS, têm lançado e adaptado testes laboratoriais padronizados para que se possa comprovar, em escala laboratorial, a biodegradação desses materiais. Esses testes devem seguir os procedimentos analíticos, presentes nestas normas internacionais. Os resultados coletados em até 180 dias (referência para filme de 120 micras) servirão de base para se avaliar se o material em estudo é realmente biodegradável e/ou compostável [5].

Tabela 2 - Certificações e rótulos para Polímeros Ambientalmente Degradáveis (PADs).

País	Organização	Normas	Símbolo
Estados Unidos	Instituto de Polímeros Biodegradáveis	ASTM D6400	 The logo for BPI (Biodegradable Products Institute) features the letters 'BPI' in large green font, with 'Biodegradable Products Institute' in smaller green text to the right. Below this, it says 'promoting biodegradable products throughout the world' and includes a small globe icon.
Alemanha	Associação Internacional e Grupos de Trabalho de Polímeros Biodegradáveis	DIN V 54900 , EN 13432 ou ASTM D6400	 The 'Kompostierbar' logo consists of a stylized green leaf and a black circular arrow forming a loop, with the word 'kompostierbar' written in black below.
Japão	Sociedade dos plásticos biodegradáveis	ISO 14851 ff., OECD 301C e JIS K 6950 ff.	 The 'GreenPla' logo features a green apple with a leaf inside a white circle, with the Japanese text 'グリーンプラ' and '生分解性プラスチック' below.
Finlândia	Resíduos Sólidos	EN 13432 e ISO 14851 ff.	 The logo shows a green apple with a smiling face, set against a light green background.
Bélgica	AIB Vinçotte	EN 13432 e ISO 14851 ff.	 Two logos side-by-side: 'OK bio-degradable' with a circular arrow and 'OK compost' with three downward arrows and a plant icon.

Fonte: Adaptada de KRZAN e colaboradores, 2006 [5].

Desta forma, para um polímero ser considerado biodegradável devem ser submetidos a testes que atendem às normas das legislações vigentes. Na Tabela 3 constam algumas das normas mais importantes para os processos de degradação abióticos e bióticos de polímeros.

Tabela 3 – Normas e suas definições para os processos de degradação e biodegradação para polímeros.

NORMAS	PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO
ASTM D5338-2011	Determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos em condições controladas de compostagem, incorporando temperaturas termofílicas.
ASTM D1435-13	Teste padrão para exposição de plásticos ao intemperismo natural
ASTM D5988-1996	Método padrão para determinar a biodegradação aeróbia em solo de materiais plásticos, ou plásticos residuais, após processo de compostagem.
ASTM G154-00a	Método padrão para exposição Operação fluorescente Aparelho Luz para exposição UV de materiais não metálicos.
ASTM D5208-09	Método padrão para exposição de plásticos fotodegradáveis a radiação fluorescente (UV).
ASTM D5510-94(2001)	Método padrão para envelhecimento térmico de plásticos degradados por oxidação.
ASTM D6002-1996	Guia para acessar a compostabilidade de plásticos ambientalmente degradáveis.
ASTM D6003-1996	Método padrão para determinar a perda de peso de materiais plásticos expostos a um resíduo sólido municipal (RSM), em condições aeróbias de compostagem.
ASTM G160-2003	Método padrão para determinar a biodegradação de materiais não metálicos em solo simulado.
ISO 20200	Plásticos – determinação do grau de desintegração de materiais plásticos sob condições simuladas de compostagem em escala laboratorial
ASTM D6400-2004	Especificação padrão para plásticos compostáveis.
ISO 20200-2004	Determinação do grau de desintegração de materiais plásticos sob condições simuladas de compostagem em escala laboratorial.
ISO 14855-99	Determinação da biodegradabilidade aeróbica final e a desintegração de materiais plásticos sob condições de compostagem controladas.
ISO 16929-2002	Determinação do grau de desintegração de materiais plásticos definidos sob condições de compostagem em escala laboratorial.

ISO 17556/2003	Plásticos - Determinação da biodegradabilidade aeróbia final no solo, medindo a demanda de oxigênio em um respirômetro ou a geração da quantidade de dióxido de carbono.
EN 13432-2000	Embalagem – requisitos para embalagens valorizáveis por compostagem e biodegradação – Programa de ensaios e critérios de avaliação para a aceitação final das embalagens.

2.7 Importância do desenvolvimento de produtos poliméricos biodegradáveis com vida útil curta: materiais higiênicos

Alguns produtos poliméricos após o seu uso, apresentam alto custo para serem reutilizados ou reciclados, como é o caso dos produtos de vida útil curta, tais como as fraldas descartáveis e absorventes higiênicos. Portanto, com o aumento dos resíduos poliméricos com vida útil curta e reciclagem inviável, tem crescido o interesse no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, pois têm justificado a necessidade urgente de se buscar novas soluções para descarte ecologicamente correto e tratamento dos resíduos destes a um custo relativamente baixo.

Os absorventes são produtos destinados a absorver e conter resíduos do organismo. O mercado de absorventes compreende as fraldas descartáveis infantis, produtos de higiene feminina e materiais para incontinência de adultos. As fraldas descartáveis infantis têm crescente importância entre os itens de consumo da sociedade moderna. O índice de penetração desse produto no mercado (razão entre o número de usuários e o número de consumidores potenciais) varia conforme o país e/ou região: na Argentina é de 57%, no México 34%, enquanto nos Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão fica acima de 95%. No Brasil o índice de penetração é de 27%, considerando a população infantil brasileira de até 30 meses de idade, de 9,6 milhões de indivíduos [66, 67].

A Figura 19 apresenta os materiais que compõem fraldas descartáveis. As partes indicadas são: (1) Filme de polipropileno: tem a função de evitar o vazamento de líquido para fora da fralda; (2) Celulose: quando associado às partículas do polímero superabsorvente, auxilia na retenção da umidade; (3) Poliacrilato de sódio (flocgel): polímero sintético, superabsorvente, utilizado na forma de pequenos cristais, é um material com grande capacidade de retenção de água; (4) Tecido não tecido de

polipropileno: polímero sintético de natureza hidrofóbica é a parte da fralda que tem contato direto com a pele do bebê e do adulto; (5) Elásticos: geralmente feito de fios de poliuretanas, borracha ou lycras, são utilizados para melhor ajuste das fraldas ao corpo do bebê ou do adulto; (6) Adesivos termoplásticos: constituídos de polipropileno impregnado com adesivo, são utilizados para o fechamento das fraldas; (7) Faixa de ajuste frontal: constituída de filmes de polipropileno, é colada com adesivos sobre a fralda, que tem a utilidade de permitir abrir e fechar a fralda tantas vezes quantas forem necessárias, sem danificá-la [67].

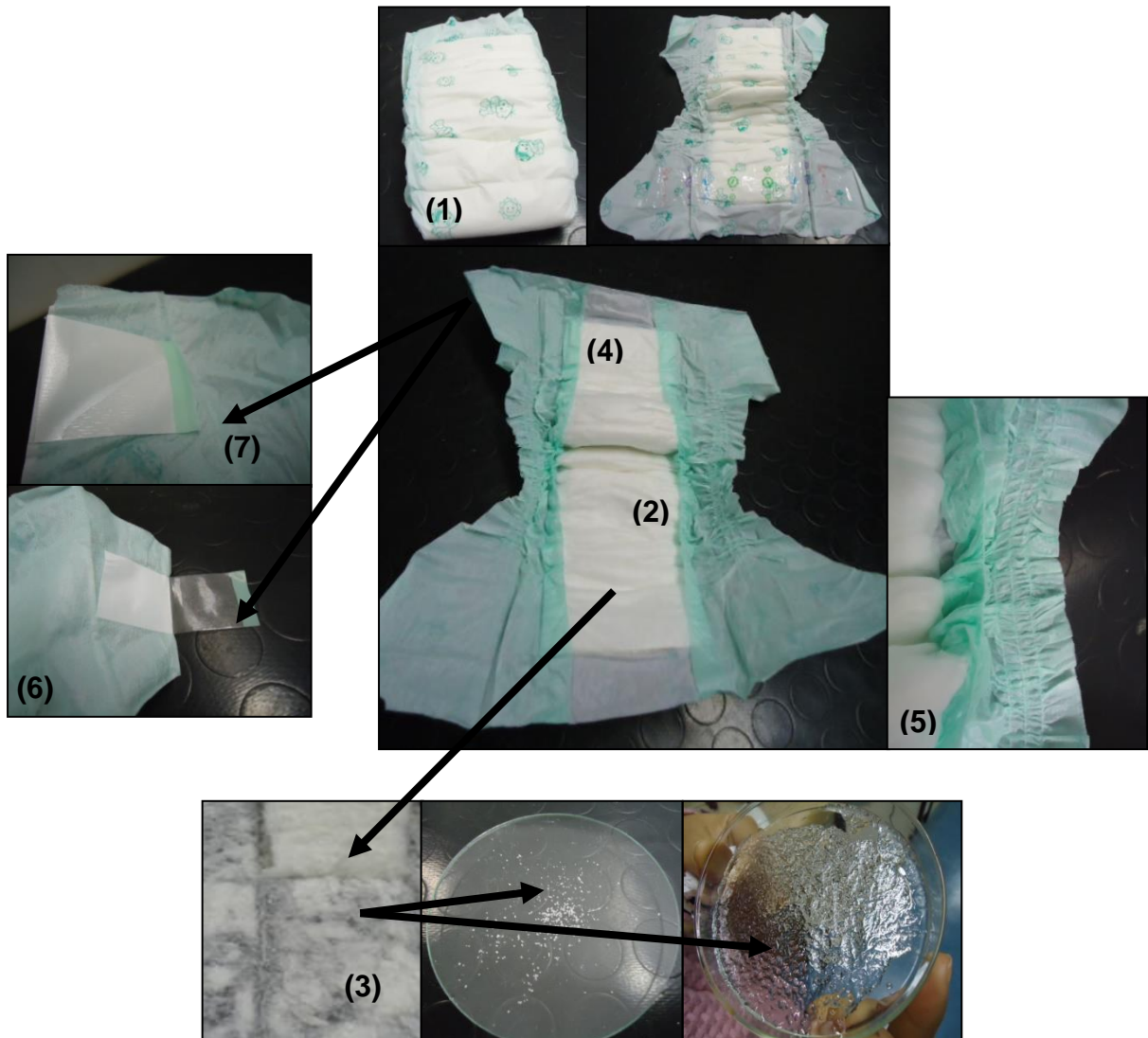


Figura 19 – Imagens da fralda descartável com cada uma de suas partes: (1) Filme de PP; (2) Celulose; (3) Poliacrilato de sódio (flocgel); (4) Tecido não tecido de PP; (5) Elásticos; (6) Adesivos termoplásticos; (7) Faixa de ajuste frontal.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de polipropileno termoplástico ambientalmente degradável pela incorporação de agente acelerador de degradação livre de metais de transição, visando o uso deste em artigos poliméricos não recicláveis, bem como avaliar a degradação do material por processo abiótico e biótico.

3.2 Específicos

Os objetivos de cunho específico do trabalho foram:

- Sintetizar o co-catalisador (octanoato de potássio) para uso como aditivo pró-degradante orgânico;
- Incorporar o aditivo orgânico produzido (octanoato de potássio e benzoína) em amostras de polipropileno utilizadas na fabricação de filmes poliméricos empregados na produção de fraldas descartáveis e absorventes higiênicos, por extrusão;
- Avaliar comparativamente a eficiência do aditivo pró-degradante orgânico produzido com a de um pró-degradante disponível comercialmente (d₂w[®]) a base de metal de transição;
- Analisar a degradabilidade abiótica das amostras de PP aditivada, com os pró-degradantes orgânico e comercial, por processo de envelhecimento acelerado em câmara de radiação ultravioleta sob condições de intemperismo em ambiente natural;
- Investigar a degradabilidade biótica das amostras de PP aditivadas, com os pró-degradantes orgânico e comercial, em solo simulado e a biodegradação imediata em célula respirométrica em solo e em meio aquoso;

- Avaliar a toxicidade dos aditivos pró-degradantes utilizados (orgânico e comercial), através de testes de crescimento de plantas em solo.

4 EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado segundo quatro etapas distintas, conforme pode ser acompanhado pelo fluxograma mostrado na Figura 20. A primeira etapa foi relativa à síntese do co-catalisador, utilizado como agente de degradação; a segunda foi a de aditivação das amostras de polipropileno com o agente pró-degradante (orgânico e comercial); a terceira etapa foi relativa aos processos de degradação abiótica e abiótica das amostras de polipropileno, e finalmente a quarta etapa se refere à caracterização das amostras por diferentes técnicas.

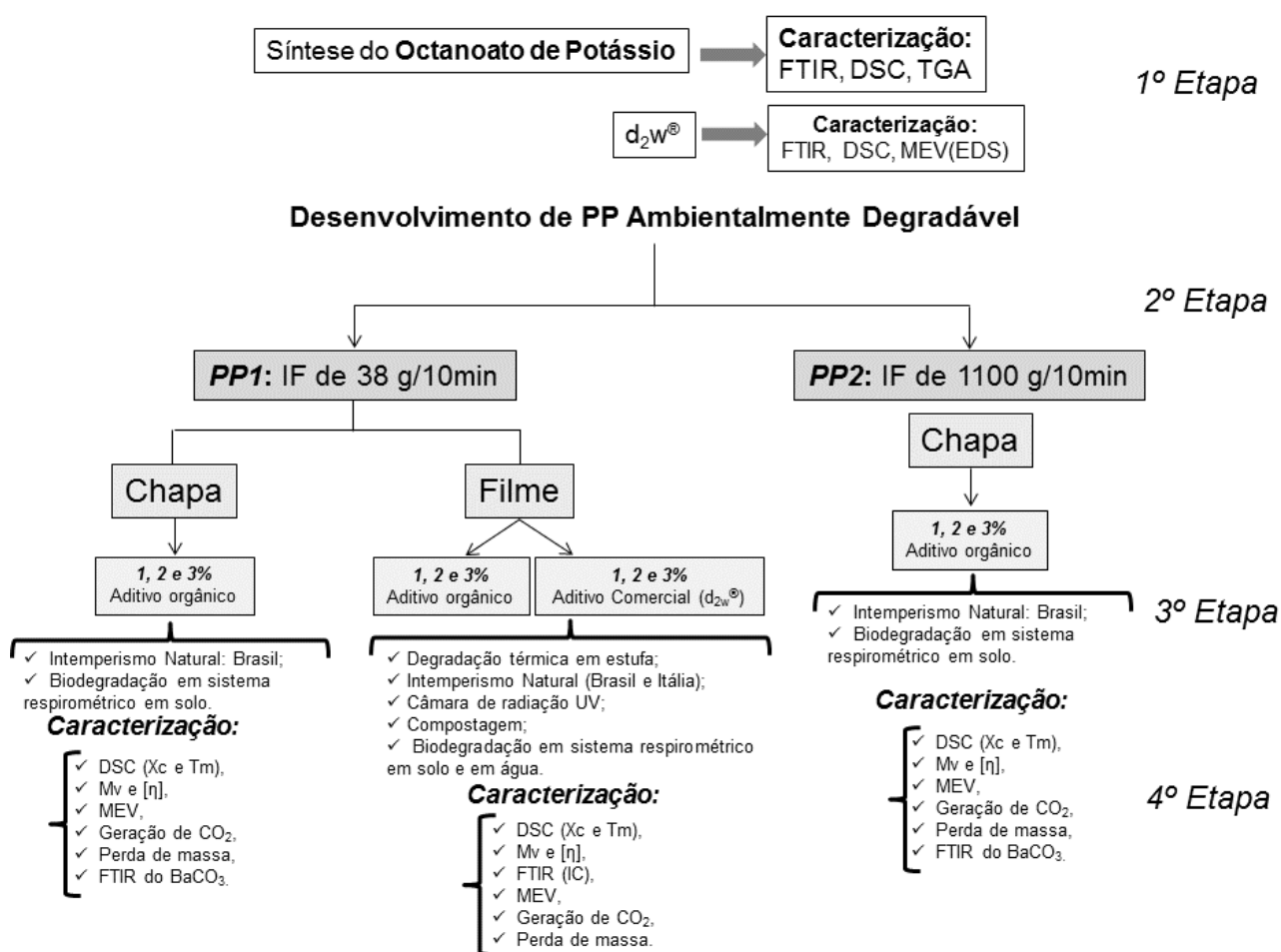


Figura 20 - Fluxograma da metodologia utilizada nesta Tese.

4.1 Materiais

Foram utilizados dois *grades* de polipropileno fornecidos pela empresa Braskem/Triunfo-RS; um com índice de fluidez (IF) de 38 g/10min (PP1) e outro de 1100 g/10min (PP2), ambos com densidade de 0,905 g/cm³. Como aditivo pró-degradante comercial a base de metal de transição foi utilizado o composto d₂w[®], fornecido pela RES Brasil – Plásticos. Para a síntese do co-catalisador, o octanoato de potássio, foram utilizado ácido octanóico (Aldrich) conhecido também por ácido caprílico e hidróxido de potássio (Synth), e éter de petróleo (F. MAIA Ltda).

Na aditivação das amostras de polipropileno foram utilizados o co-catalisador 1,2-oxi-hidroxi (octanoato de potássio) e a Benzoína (Sigma-Aldrich), que juntos atuam como agente pró-degradante.

No processo de biodegradação em câmara respirométrica foram utilizados solução de ácido clorídrico (Nuclear, mín 37%), cloreto de bário (Synth), hidróxido de sódio (Vetec) e o indicador ácido-base utilizado nas titulações foi fenolftaleína P.A. (Vetec) usada como indicador ácido-base nas titulações. Como solvente para o polipropileno foi utilizado decalina (Vetec).

4.2 Síntese do Octanoato de Potássio

Em um balão volumétrico de 50 mL acoplado a um condensador, conforme mostrado na Figura 21, foram dissolvidos 2,80 g KOH em 10 mL de água deionizada.

Após a dissolução foi adicionado 7,2 mL de ácido octanóico, e a reação ocorreu a 100°C durante 7 horas sob agitação constante. Após o termino da reação, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente, e foram adicionados 60 mL de éter de petróleo no meio reacional e o sólido obtido filtrado. O éter de petróleo foi utilizado como não solvente, para precipitar o octanoato de potássio, ou re-precipitar este para eliminar as impurezas [68]. O sólido resultante foi seco na estufa a 50 °C durante 3 horas.

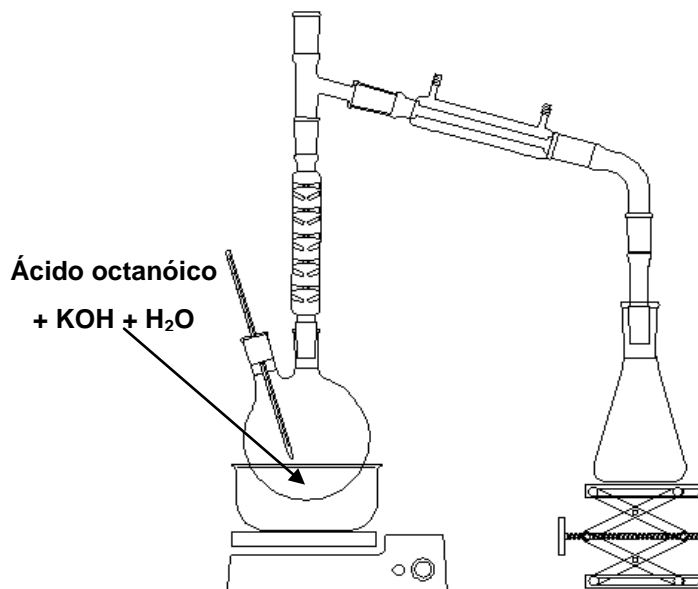


Figura 21 – Esquema do aparato usado na síntese do octanoato de potássio.

4.3 Aditivação das amostras de polipropileno

A aditivação do polipropileno foi feita pela mistura física prévia das amostras de polipropileno (PP1 e PP2) com 1, 2 e 3% de pró-degradante orgânico e nas amostras de PP1 com de 1 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$), sendo subsequentemente processadas em uma extrusora de rosca simples de marca Ciola. A relação L/D de 22 e diâmetro da rosca de 18 mm. A velocidade da rosca utilizada foi de 45 rpm e o perfil de temperatura nas zonas 1, 2 e na matriz foi de 180, 190 e 200 °C, respectivamente. O material extrudado foi moído em um aglutinador (Ika Labortechnik M20) utilizando nitrogênio líquido (Figura 22), e o material resultante na forma de pó foi seco em uma estufa à 50°C.



Figura 22 – Modificação das misturas poliméricas: (a) extrusora, (b) aglutinador utilizado na preparação das misturas poliméricas.

Os corpos de prova foram preparados na forma de placas por compressão térmica e na forma de filmes planos, conforme descrito a seguir.

4.3.1 Obtenção das placas moldadas por compressão térmica

Para avaliar a degradação (abiótica e biótica) do polipropileno (PP1 e PP2) com aditivo pró-degradante orgânico (benzoína e octanoato de potássio), foram confeccionadas placas por compressão térmica utilizando uma prensa da marca SOLAB, modelo SL11 (Figura 23-a). Aproximadamente 20g do material a ser moldado, foi depositado em uma placa metálica com vazados quadrado, colocada entre duas placas com igual dimensões, que foi prensado a 200°C por 5 minutos de tempo de contato, seguida por mais 2 minutos sob força de 2 toneladas. As dimensões das placas foram padronizadas em 5 x 5 cm, tendo a espessura média de $2 \pm 0,1$ mm (Figura 23-b).

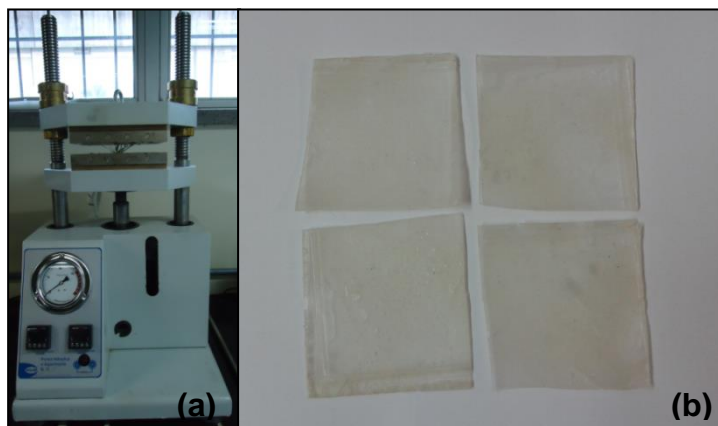


Figura 23 – Método de preparação das amostras na forma de placas: (a) imagem da prensa, (b) corpo de prova na forma de placas.

4.3.2 Obtenção de filmes planos das amostras de PP

Na preparação dos filmes planos das amostras de PP foi utilizada uma extrusora de rosca simples da marca Ciola, com relação L/D de 22 e diâmetro da rosca igual a 22 e 18 mm, respectivamente (Figura 24). A velocidade da rosca utilizada foi de 30 rpm e o perfil de temperatura utilizado nas zonas 1, 2 e na matriz foi igual a 140, 150 e 160°C, respectivamente.

O filme plano foi obtido pela fusão do polímero e extrusão do fundido através de uma matriz com abertura retangular com fenda de 30 cm de largura. O filme fundido, ainda quente, entra em contato com a superfície do cilindro de resfriamento, sendo resfriado. O estiramento do filme é controlado pela velocidade do cilindro, cuja superfície externa é bem polida, e tem a temperatura controlada pela circulação de água no seu interior. O polipropileno quando resfriado em contato com os cilindros, cristaliza, sendo imediatamente bobinado.

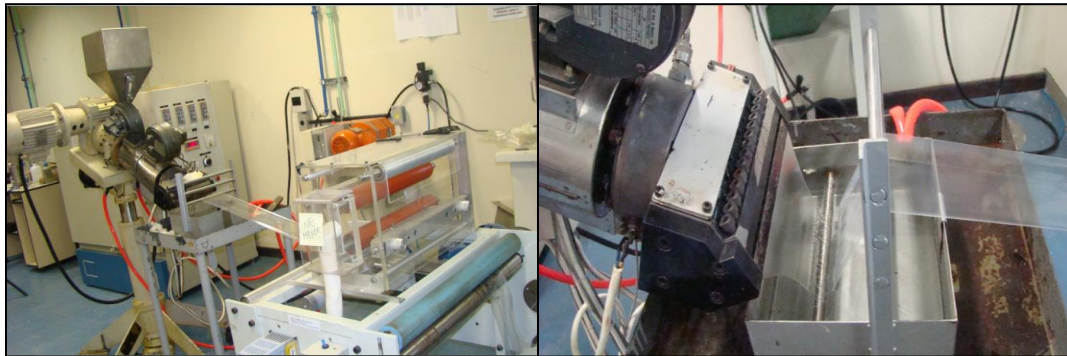


Figura 24 – Imagem da extrusora e molde usado na fabricação dos filmes planos de PP.

4.4 Ensaios de degradação abiótica

Os ensaios de degradação abiótica que influenciaram no processo de oxidação dos materiais estudados, foram realizados através dos métodos de fotodegradação e termodegradação, que estão descritos nos itens a seguir.

4.4.1 Intemperismo natural

Foram realizados três tipos de experimentos para o estudo da degradação abiótica ao intemperismo natural. Ambos os ensaios foram baseados na norma ASTM D 1435-13 [69], no qual foram expostos em um suporte ao intemperismo natural, com inclinação de 30°.

No primeiro experimento, as amostras na forma de placas, PP1 de PP2 contendo o aditivo pró-degradante orgânico, foram expostas ao intemperismo natural durante 180 dias (entre os meses de maio e novembro de 2012), com posição geográfica: latitude (30° 05` Sul); Longitude (51° 11` Oeste) e Altitude (174 metros), que permite incidência

normal da radiação solar sobre toda a superfície dos filmes, conforme demonstrado na Figura 25. Este experimento foi realizado na cidade de Porto Alegre, Brasil, durante o inverno-primavera no qual a temperatura média foi de 18,01°C (variou de 3 a 28°C), como mostra a Figura 26.



Figura 25 - Imagem da plataforma de exposição das amostras ao intemperismo natural em Porto Alegre, Brasil.

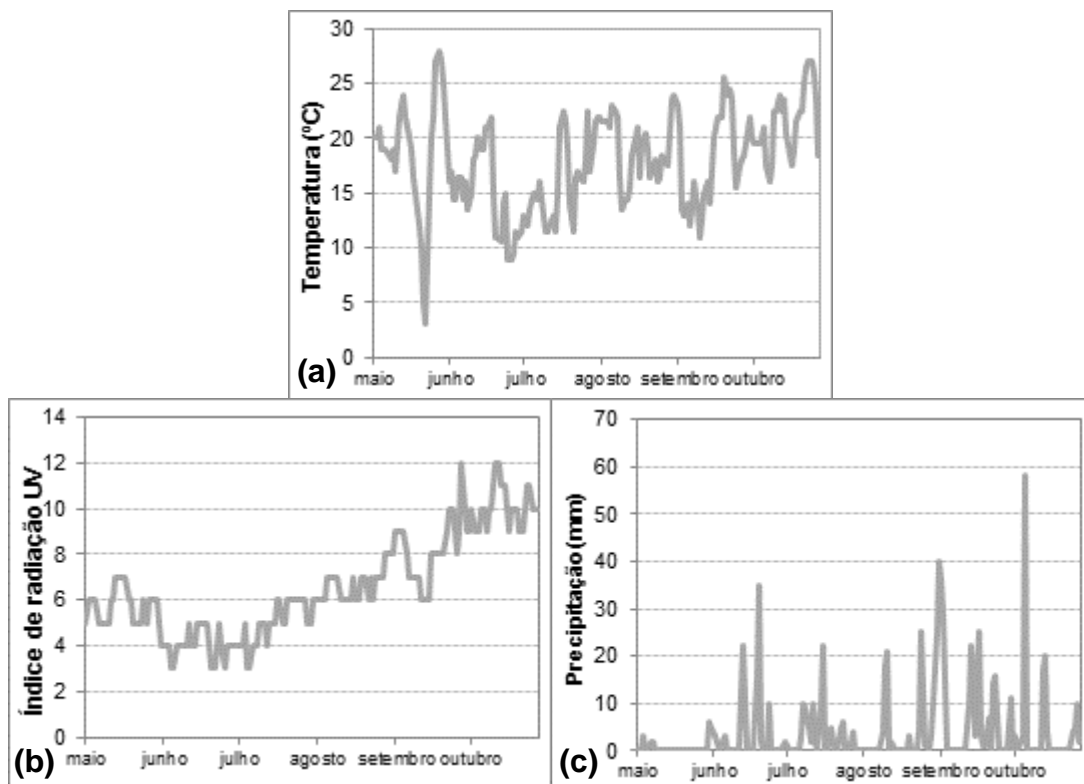


Figura 26 – Condições climáticas no período de maio a novembro de 2012 em Porto Alegre, Brasil: (a) Temperatura, (b) índice de radiação UV, (c) precipitação.

No segundo experimento (Figura 27), as amostras de PP na forma de filme contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico e das amostras de PP com as

mesmo porcentagens do agente degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), foram submetidas ao envelhecimento natural nos meses de fevereiro a maio de 2013, durante o inverno-primavera, na cidade de Pisa, na Itália, onde a temperatura média foi de 9°C (variou de -2°C a 19°C), como mostra a Figura 28.

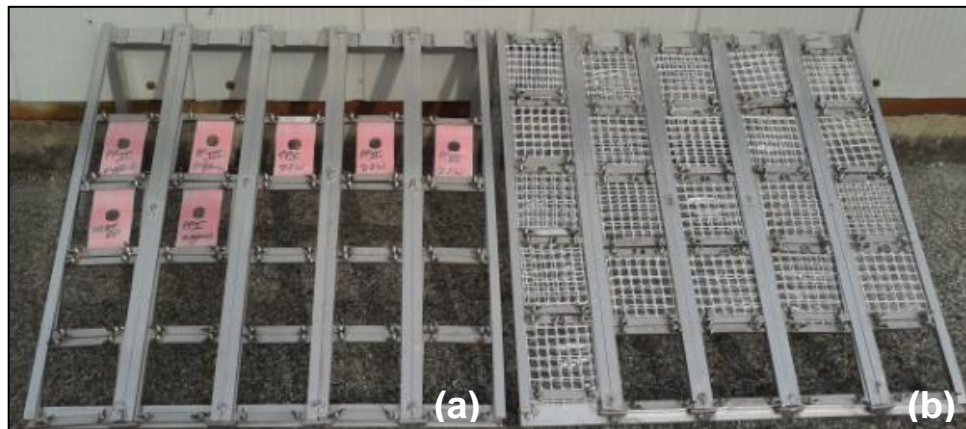


Figura 27 - Exposição das amostras submetidas ao intemperismo natural em Pisa, Itália: (a) Amostras utilizadas na análise de FT-IR, (b) Amostras utilizadas nas análises de MEV e DSC.

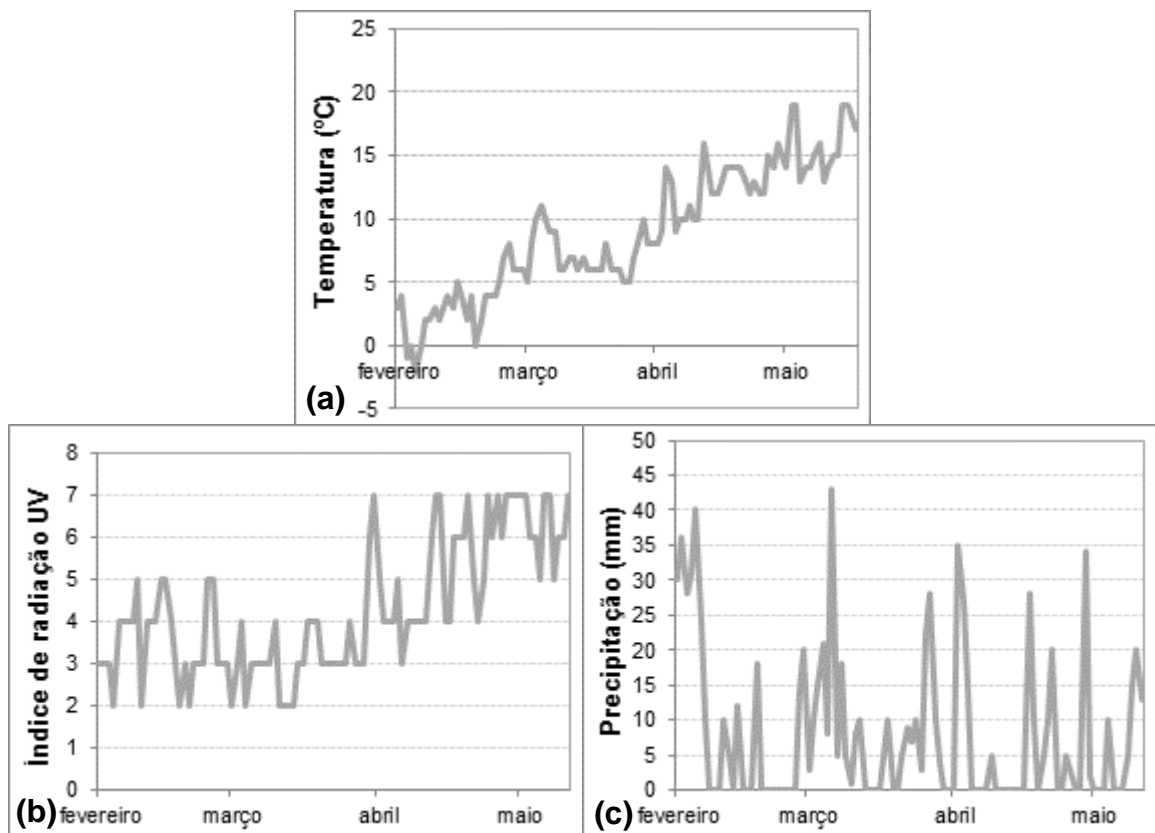
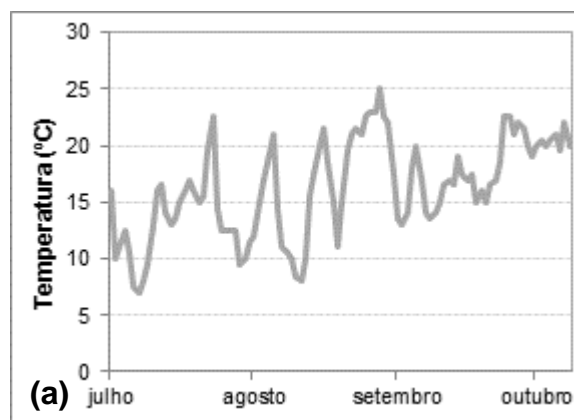


Figura 28 – Condições climáticas no período de fevereiro a maio de 2013 em Pisa, Itália: (a) Temperatura, (b) índice de radiação UV, (c) precipitação.

No terceiro experimento, amostras de PP na forma de filme contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico e do agente degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), foram expostas ao intemperismo natural durante 100 dias (entre os meses de julho a outubro de 2013), com posição geográfica: latitude ($30^{\circ} 05' \text{ Sul}$); Longitude ($51^{\circ} 11' \text{ Oeste}$) e Altitude (174 metros), que permite incidência normal da radiação solar sobre toda a superfície dos filmes, conforme demonstrado na Figura 29. Este experimento foi realizado em Porto Alegre, Brasil, durante o inverno-primavera no qual a temperatura média foi de 16°C (variou de 7°C a 25°C), como mostra a Figura 30.



Figura 29 - Exposição das amostras submetidas ao intemperismo natural em Porto Alegre, Brasil.



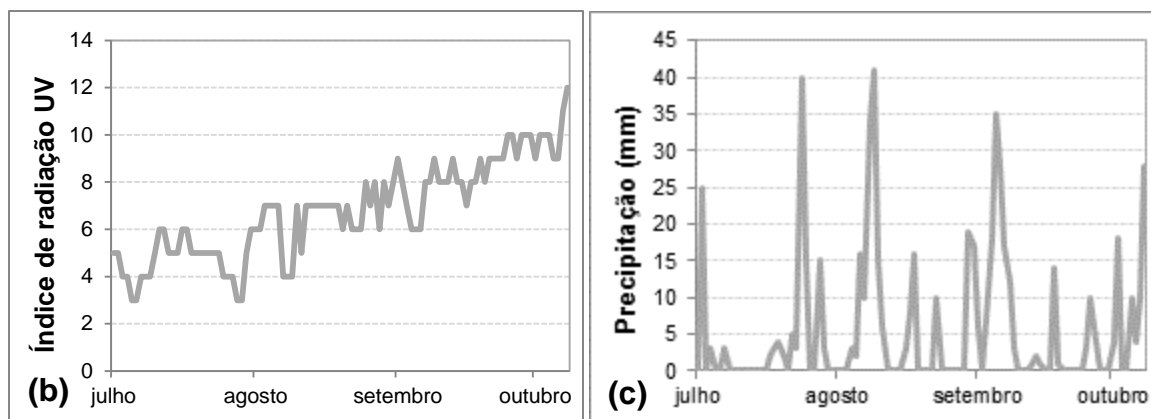


Figura 30 – Gráfico das condições climáticas no período de julho a outubro de 2013 em Porto Alegre, Brasil: (a) temperatura, (b) índice de radiação UV e (c) precipitação.

4.4.2 Câmara de envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta (UV)

A câmara de envelhecimento acelerado por radiação UV, utilizada neste ensaio, possui uma lâmpada de radiação UV (TUV 15W/G1578, Holland) com comprimento de onda de 254 nm (Figura 31). O ensaio foi baseado na ASTM D5208-09 [70] e realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos Bioativos para aplicações biomédicas e ambientais (BIOLab) (Laboratory of Bioactive Polymeric Materials for Biomedical and Environmental Applications (BIOLab) da Universidade de Pisa, na Itália.

As amostras de PP na forma de filme contendo 1, 2 e 3% do aditivo orgânico e do aditivo comercial foram submetidas à fotodegradação durante 120, 240, 360 e 480 horas. Em uma segunda etapa, uma parte das amostras expostas durante 270 horas foram retiradas da câmara de radiação UV e submetidas ao processo de biodegradação em meio aquoso. Na Figura 32 podem ser observadas as disposições dos filmes na câmara de UV. As amostras antes e após este ensaio foram avaliadas através das propriedades químicas (FT-IR), térmica (DSC) e morfológicas (MEV).



Figura 31 – Câmara de radiação UV utilizada no ensaio de envelhecimento acelerado.

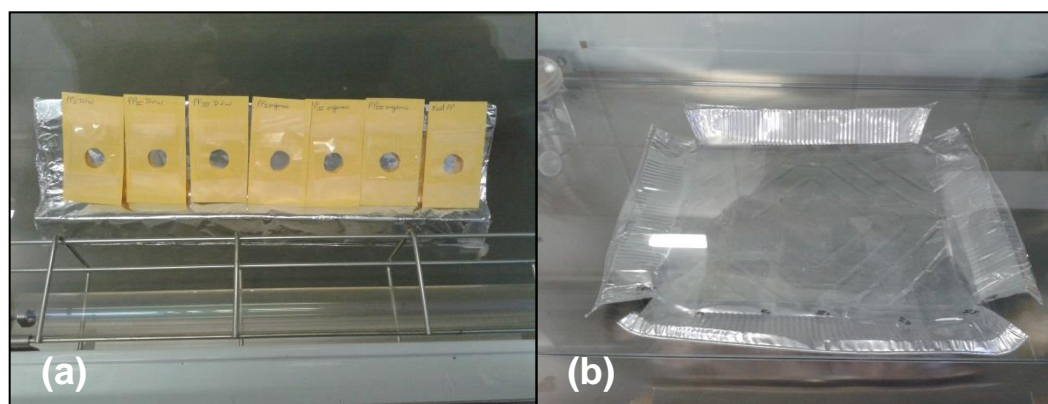


Figura 32 – Amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de radiação UV: (a) filmes analisadas por FT-IR, (b) filmes analisadas por MEV e DSC.

4.4.3 Teste de degradação térmica em estufa estática

As Figuras 33 e 34 mostram, respectivamente, a imagem das amostras de PP puro, PP contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico e do pró-degradante comercial, antes e dispostas em estufa estática (Falc Instruments s.r.l., Italy) com dimensão interna de 15x18x19. Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D5510-94(2001) [71], baseado no estudo de Martelli [72], sendo as temperaturas de termodegradação em estufa de 40, 50 e 60°C consideradas ideais para a degradação dos materiais poliméricos em sistema de compostagem. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos Bioativos para aplicações biomédicas e ambientais (BIOLab) (Laboratory of Bioactive Polymeric Materials for Biomedical and Environmental Applications (BIOLab) da Universidade de Pisa, na Itália.



Figura 33 – Imagem das amostras de PP submetidas à termodegradação em estufa estática.



Figura 34 – Os filmes de PP dispostos na estufa estática nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

4.5 Testes de biodegradação

Os ensaios de degradação biótica das amostras de PP foram feitos em sistema de compostagem em solo simulado e através da atividade respirométrica em solo e em meio aquoso.

4.5.1 Biodegradação em solo simulado (compostagem)

O composto orgânico utilizado na confecção do sistema de compostagem em solo simulado em escala laboratorial foi preparado conforme a norma ISO 20200 [73].

As amostras na forma de filme foram fixadas em um suporte plástico, adequados para análise de FT-IR e dispostas no solo simulado da compostagem, conforme as imagens mostradas na Figura 35. A utilização deste suporte foi adotada visto que as amostras durante o teste no sistema de compostagem se tornariam frágeis, o que dificultaria a análise de FT-IR. As amostras no solo simulado de compostagem foram mantidas em estufa à 58°C durante 62 dias. O nível de oxidação das amostras foi verificado semanalmente através do índice de carbonila (IC).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos Bioativos para aplicações biomédicas e ambientais (BIOLab) (Laboratory of Bioactive Polymeric Materials for Biomedical and Environmental Applications (BIOLab) da Universidade de Pisa, na Itália



Figura 35 – Imagens das amostras de PP submetidas à biodegradação em sistema de compostagem em solo simulado: (a) amostras utilizadas na análise de FT-IR, (b) distribuição das amostras no sistema de compostagem, (c) sistema de compostagem em solo simulado em escala laboratorial.

4.5.2 Teste de biodegradação em sistema respirométrica em solo

A metodologia utilizada para a biodegradação dos polímeros foi baseada em parâmetros já estipulados por Chiellini [74], para célula respirométrica adaptada conforme a norma ASTM D 5338- 11 [75] e D6003 [76].

O sistema respirométrico de biodegradação em solo constituiu-se de oito frascos de células respirométricas. A célula respirométrica adaptada (Figura 36) é formada por um frasco de 500 mL, contendo aproximadamente 70 g de solo, 10 g de perlita

expandida fina, 30 mL de água deionizada, e 0,4 g da amostra a ser analisada, conectado com mangueira de silicone a um Erlenmeyer de 500 mL contendo 300 mL da solução de NaOH 0,25M, para a captura do dióxido de carbono (CO_2) resultante do processo de biodegradação (Figura 36). As 8 células respirométrica foram vedadas e mantidas a $58 \pm 2^\circ\text{C}$ em estufa com capacidade de 150 litros (Marca DeLeo) (Figura 37).

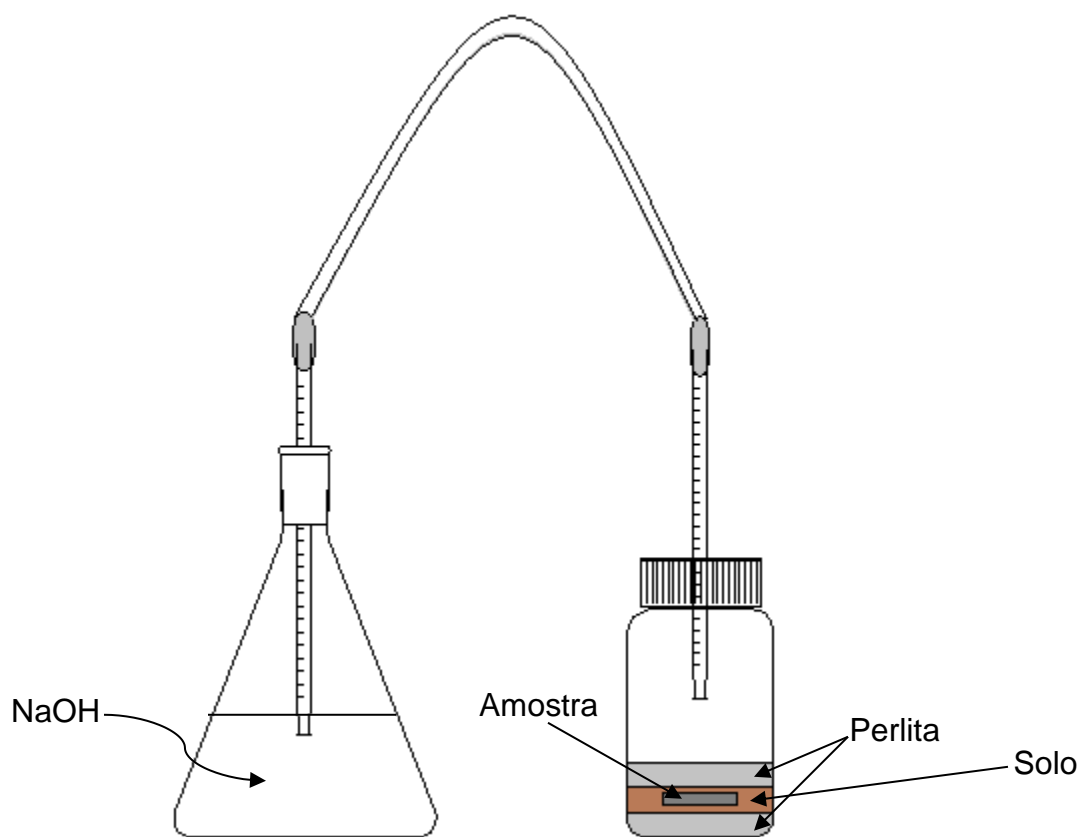


Figura 36 – Representação esquemática da célula respirométrica para biodegradação das amostras de PP em solo.

A determinação da concentração de gás carbônico foi realizada por meio de titulação do NaOH com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,35M, sendo a fenolftaleína utilizada como indicador. Previamente à titulação, eram adicionados 3 mL de solução 35% (m/v) de cloreto de bário (BaCl_2), a solução de NaOH como objetivo de promover a precipitação do carbonato de bário (BaCO_3). As titulações foram realizadas duas vezes por semana, com intervalos de três dias entre elas, tipicamente nas terças e sextas-

feiras. A cada titulação, os frascos foram abertos para aeração.

A fim de confirmar a eficiência do ensaio de biodegradação em câmara respirométrica, a solução leitosa foi centrifugada (Marca: Herolab Ludwing-Wagner-Str.12, Modelo Unicen) com velocidade de rotação de 9000 rpm, durante 10 minutos. Posteriormente as amostras foram secas à 60°C durante 24 horas.

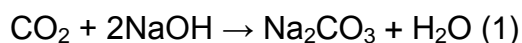
A biodegradação das amostras de polímero foi comparada com um controle positivo, sendo este a celulose, e com um meio contendo apenas amostra de solo e água, sem qualquer outro material, sendo este utilizado como branco, que irá verificar a produção de CO₂ relacionada com a atividade do próprio inoculo e possível entrada de CO₂ no sistema. As células contendo amostras de polímeros foram realizadas em duplicata.

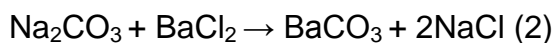


Figura 37 – Imagem das células respirométrica adaptadas dispostas em estufa.

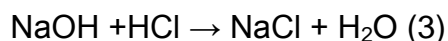
4.5.2.1 Determinação da quantidade de CO₂

O teor de dióxido de carbono (CO₂) produzido a partir do metabolismo de espécies vivas presentes no meio, foi calculado de acordo com método descrito na ISO 17556/2003 [77]. O CO₂ quando em contato com a solução básica (NaOH) reage formando Na₂CO₃, o qual é precipitado com uma solução aquosa de BaCl₂ formando BaCO₃, conforme as equações químicas 1 e 2.





A quantidade de NaOH que não reage com o produto gasoso (o CO₂) reage com igual quantidade de HCl da solução ácida da titulação, conforme equação química 3.



A determinação da quantidade de dióxido de carbono liberado foi determinado pela Equação 1.

$$m = \left(\frac{(2CS \times VSO)}{CA} - (VA \times \frac{VST}{VSZ}) \right) \times CS \times 22$$

Onde:

m é a massa de CO₂ liberado no teste (mg);

CA é a concentração exata de solução de HCl (molL⁻¹) → 0,35M;

CS é exata concentração da solução de NaOH (molL⁻¹) → 0,25M;

VSO é o volume da solução de NaOH no início do teste (mL) → 300 mL;

VST é o volume da solução de NaOH no tempo antes da titulação (mL) → 300 mL;

VSZ é o volume da alíquota da solução NaOH usada na titulação (mL) → 30 mL;

VA é o volume da solução de HCl usada para titulação (mL) e

22 é a metade da molaridade do CO₂.

4.5.2.2 Variação de massa

A biodegradação dos filmes foi avaliada através da variação de massa das amostras, pesadas em balança analítica (Modelo: AY220 da empresa Marte Balanças) antes (Mo) e após (Mf) o teste de biodegradação na câmara respirométrica. A variação de massa em porcentagem (ΔM%) foi determinada através da Equação 2. As amostras foram lavadas com água deionizada e secas a 40 °C por 24 horas. As amostras PP1 e

PP2 com o aditivo pró-degradante foram realizadas em duplicata, não sendo possível teste em triplicata devido ao pouco espaço físico da estufa.

$$\Delta M_{\%} = \frac{M_o - M_f}{M_o} \times 100\%$$

Equação 1

4.5.3. Teste de biodegradação em sistema respirométrico em meio aquoso

A metodologia utilizada para a biodegradação em sistema respirométrico em meio aquoso das amostras poliméricas foi baseada em parâmetros definidos por Corti e colab. [78]. Este ensaio foi realizado no laboratório BIOLab, na Universidade de Pisa, em Pisa, Itália.

A solução de sal mineral foi preparada em um Erlenmeyer de 3 litros, contendo 2 litros de água destilada, contendo as seguintes quantidades por litro dos produtos químicos: 85 mg de H_2PO_4 , 218 mg K_2HPO_4 , 334 mg de Na_2HPO_4 , 10 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10 mg de NH_4NO_3 , 36 mg de CaCl_2 , 23 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 mg de $\text{FeCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e pH $7,4 \pm 0,2$ (Figura 38). A solução de sal mineral foi agitada em placa magnética até solubilizar.

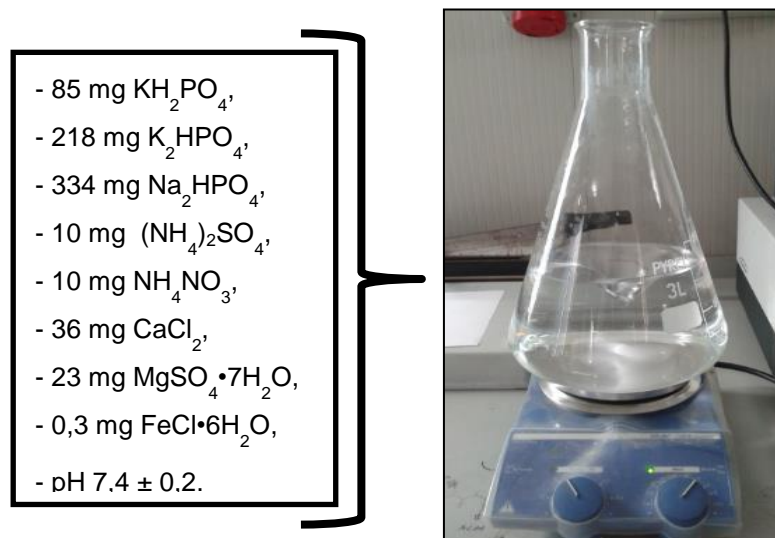


Figura 38 – Preparação e composição do sal mineral.

O inoculo microbiano utilizado foi preparado a partir de 30 g de solo fresco e 300 mL de água destilada, e a mistura permaneceu sob agitação por 1 hora, conforme a Figura 39.

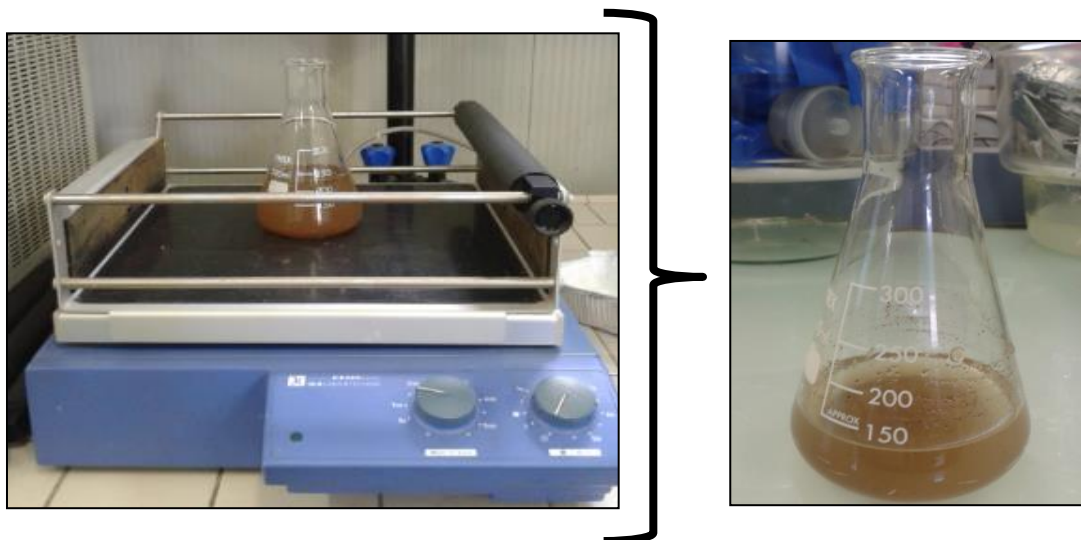


Figura 39 – Preparação do inoculo microbiano.

A Figura 40 apresenta as imagens da etapa de preparação do sistema respirométrico em meio aquoso, o qual constitui de frascos de Erlenmeyer contendo 300 mL da solução de sal mineral, 1 mL do inoculo microbiano e as amostras de PP resultante da fotodegradação (após 270 horas em câmara de radiação UV). Foram utilizados frascos plásticos cilíndricos de 40 mL de capacidade contendo 20 mL de solução 0,05 N KOH, este tem a finalidade de absorver o CO_2 liberado pelas amostras poliméricas, e tampas de borracha de silicone para a vedação dos frascos.

Na Figura 41 pode se observar a representação esquemática do teste de biodegradação em meio aquoso. Os frascos foram colocados em um agitador rotativo da marca IKALABORTECHNIK, modelo KS250 basic, com velocidade constante de 100 rpm, em temperatura ambiente (25°C) durante o período do ensaio. A cada 5-7 dias foi verificado a quantidade de CO_2 liberado, através da titulação com solução de HCl (0,11 N), e o indicador fenolftaleína. Previamente à titulação, eram adicionados 1 mL de 0,25

M de Cloreto de Bário (BaCl_2), a 10 mL da solução de KOH. A cada titulação a solução total de KOH (20 mL) era substituída por outra nova.

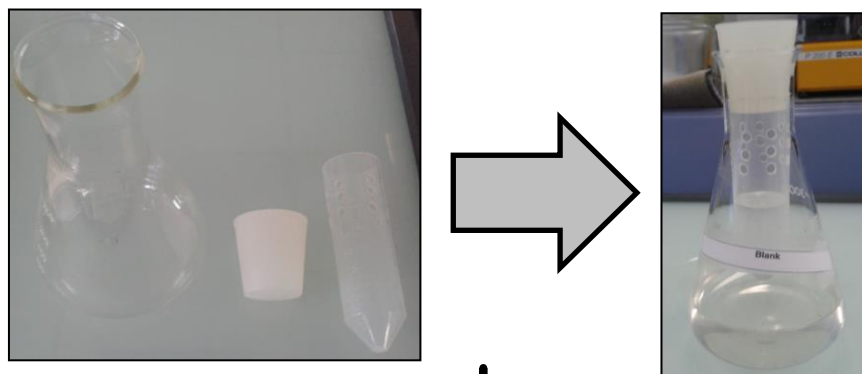
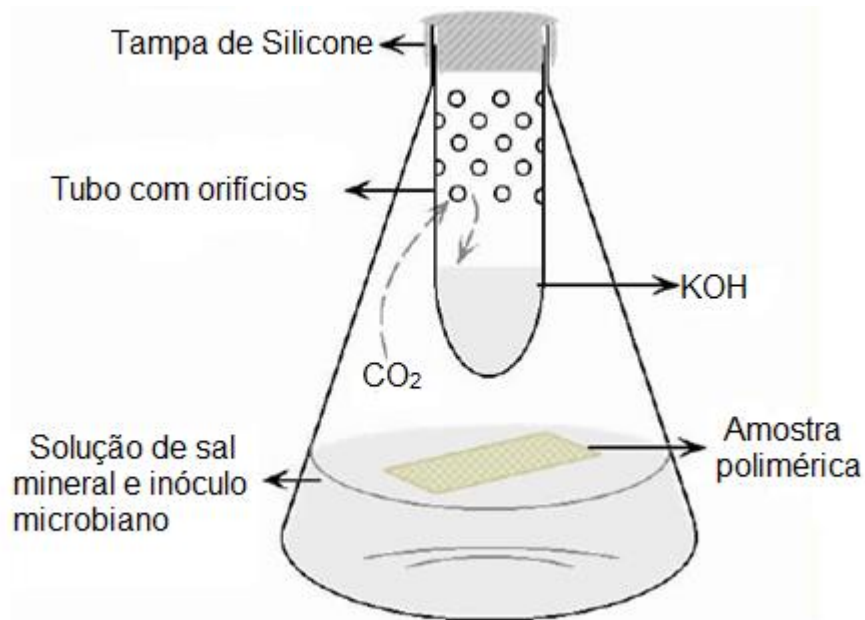


Figura 40 – Imagens da preparação do sistema respirométrico em meio aquoso.

Os filmes foram retirados dos frascos após o término do experimento, sendo filtrados, secos em estufa durante 24 horas a 58°C (± 2) e pesados, para a determinação da perda de massa (Figura 42).



Fonte: Adaptado de Sudhakar [79].

Figura 41 - Representação esquemática do teste de biodegradação em meio aquoso.

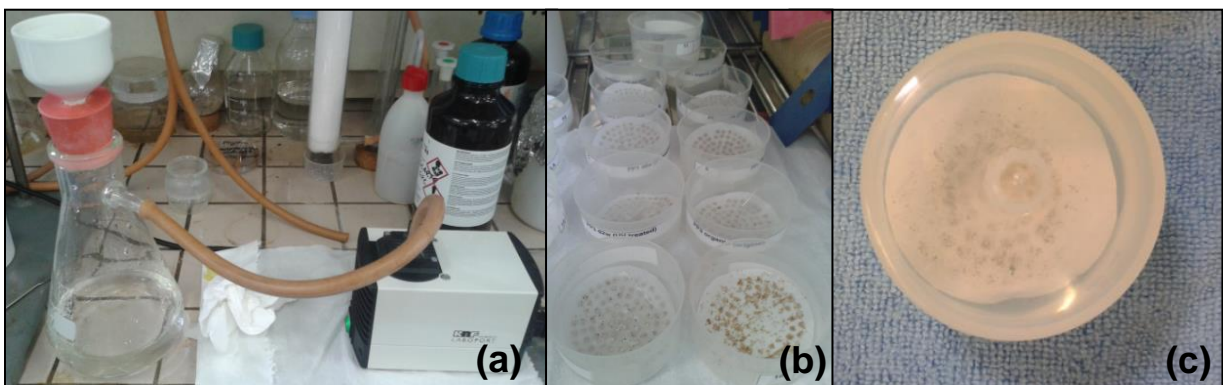


Figura 42 – Etapas finais do ensaio de biodegradação em meio aquoso (a) filtragem (b) secagem (c) amostra seca.

4.6 Avaliação da toxicidade dos aditivos orgânico e comercial através do teste de germinação

Os efeitos da toxicidade causados pela disposição inadequada de resíduos poliméricos no meio ambiente, como nos solos e corpos d'água, devem ser estudados, pois o solo é um meio de produção de alimentos para os seres humanos e animais [80]. Desta forma este experimento teve por finalidade avaliar a toxicidade dos aditivos pró-degradantes utilizados (orgânico e comercial) sobre a germinação das sementes e crescimento inicial de plantas em solo. O ensaio foi baseado no trabalho realizado por Klein, J.M. [81] e na norma OEDC 208 [82] que sugere a escolha de espécies pertencentes a três categorias diferentes (Tabela 4). As sementes das espécies escolhidas foram: trigo, rabanete e alface, devido ao período e o clima em que foi realizado este ensaio.

Tabela 4 - Espécies de plantas para o teste de toxicidade de acordo com a norma OEDC 208.

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

Este experimento foi realizado com os dois tipos de pró-degradantes utilizados neste trabalho, o orgânico (octanoato de potássio e benzoína) e o comercial ($d_2w^{\text{®}}$). O aditivo comercial foi fornecido pela RES Brasil na forma de *pellets*, desta forma,

necessitou ser moído em um moinho (Ika Labortechnik M20), para facilitar a homogeneização no solo (Figura 43).



Figura 43 – Aditivo pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) moído.

Na realização deste experimento, foram utilizados nove vasos (15 x 45 cm) e em cada um deles foi adicionado 1 kg de terra. Em três vasos foram acrescentados 10 g do agente pró-degradante orgânico, em outros três vasos foram colocados 10 g do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$) e os outros três foram usados como branco contendo somente solo puro. Na Figura 44-a é possível observar a estufa utilizada no experimento e na Figura 44-b a disposição dos vasos dentro da estufa, no qual o solo ficou em contato com os agentes pró-degradante durante cinco dias, antes do plantio das sementes.

No quinto dia após a preparação dos vasos com a terra e os aditivos, foram semeadas cinco sementes em cada vaso. A ordem das sementes em cada vaso poder ser observado na Figura 44-b. Durante um período de 48 dias, após o plantio das sementes, o experimento foi controlado diariamente, sendo regados com 100 mL de água a cada dois dias, medindo a temperatura no interior e exterior da estufa.

Após os 48 dias do cultivo, as plantas foram colhidas, pesadas e secas em estufa a 60 ± 5 °C durante 48 horas e pesadas novamente, para a determinação da

massa fresca e seca.



Figura 44 – (a) Estufa para avaliação da toxicidade e a (b) disposição dos vasos na estufa.

Segundo Klein, J.M. [81] devem ser analisados os parâmetros para os testes de toxicidade, em porcentagem, a germinação relativa das sementes (GRS) e o crescimento das raízes (CRR), apresentados nas equações 3 e 4, respectivamente [83]:

$$\text{GRS}(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ SG}}{\text{n}^\circ \text{ SGC}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde, n° SG é o número de sementes germinadas; n° SGC é o número de sementes germinadas no controle,

$$\text{CRR}(\%) = \frac{\text{CMRC} - \text{CMRT}}{\text{CMRC}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde, CMRC é o comprimento médio da raiz controle; CMRT é o comprimento médio

da raiz tratamento,

O teste do crescimento das plantas e dos efeitos de toxicidade foram estudados com efeitos positivos abaixo dos 100% de acordo com a EN 13432 (Requisitos para embalagens recuperáveis através de compostagem e biodegradação), [84] e a norma OECD 208 (Plantas terrestres, teste de crescimento) [82]. Este tipo de ensaio de toxicidade do solo é de extrema importância, pois desta maneira pode-se certificar de que o solo não tenha sido comprometido em termos de fertilidade, ou seja, que não houve a liberação de substâncias tóxicas, pelos pró-degradantes utilizados neste estudo.

4.6.1 Análise de metais

Com a finalidade de verificar a existência de contaminantes no solo, foi realizado análise de metais no solo antes e após o ensaio de toxicidade. Aproximadamente 300 g de solo foram encaminhados para análise no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do sul. Os metais analisados foram os seguintes: Alumínio, Bário, Cádmio, Cálcio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo, Ferro, Magnésio, Manganês, Níquel, Potássio, Sódio e Zinco. O ensaio seguiu a metodologia da EPA 3050/ICP-OES e os resultados foram expressos no material seco a 45°C.

4.7 Métodos e técnicas de análise

4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os aditivos pro-degradante orgânico (octanoato de potássio) e o comercial (d_2w) utilizados neste estudo foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), sendo preparada a amostra na forma de pastilha contendo Brometo de Potássio (KBr). O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil.

Os polímeros utilizados neste estudo foram analisados por FTIR, na forma de filmes. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro Jasco, modelo 410, na

Universidade de Pisa, Itália.

As amostras poliméricas na forma de filme (PP contendo 1, 2 e 3% do aditivo orgânico e PP contendo as mesmas quantidades do aditivo comercial) após serem submetidas ao processo de degradação térmica, fotodegradação (envelhecimento natural e acelerado) e biodegradação em meio aquoso, foi avaliado o nível de degradação através do índice de carbonila (IC) por análise de FTIR.

O índice de carbonila (IC) das amostras foi calculado pela razão entre a densidade óptica das bandas referentes aos picos dos grupos carbonílicos entre 1690 – 1780 cm^{-1} e a densidade óptica da banda de absorção entre 1415 – 1500 cm^{-1} , desta forma o nível de oxidação das amostras foi calculado conforme a Equação 5:

$$IC = \frac{A_1}{A_2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde A1 é área de absorção da banda entre 1690 e 1780 cm^{-1} , referente aos picos dos grupos carbonílicos, e A2 é a área da banda em 1415 - 1500 cm^{-1} , considerada uma das bandas [85, 86].

4.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para a avaliação da cristalinidade e parâmetros térmicos como entalpia e temperatura de fusão das amostras antes e após processo de degradação. Foi utilizado equipamento de DSC da marca Shimadzu, modelo DSC-50, e taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras (~5mg) foram aquecidas de 25 até 200 °C (primeira corrida), e resfriados até 25°C e reaquecidos até 200°C (segunda corrida). Para o ensaio de DSC das amostras após os testes de degradação foi tomada uma porção no centro da amostra na forma de placa e do filme.

O percentual de cristalinidade das amostras antes e após processo de degradação foi determinado através da Equação 6.

$$X_c = \frac{\Delta H_f \text{ polímero}}{\Delta H_f \text{ polímero } 100\%} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde, X_c é o percentual de cristalinidade do polímero (%); $\Delta H_f \text{ polímero}$ é a entalpia de fusão do polímero em J.g^{-1} ; $\Delta H_f \text{ polímero } 100\%$ é a entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino, sendo de 209 J.g^{-1} para o PP [87].

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

As amostras resultantes da reação 7 (R7) e da reação 8 (R8), do processo de síntese do Octanoato de Potássio também foram analisadas por DSC, a fim de identificar as temperaturas fusão das amostras. As amostras (~5 mg) foram aquecidas e resfriadas sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ na faixa de 25 à 200°C , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

4.7.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os produtos obtidos na síntese do octanoato de potássio (R7 e R8), foram analisadas por análise termogravimétrica em Analisador Termogravimétrico modelo TGA 2050 da TA Instruments. A análise foi realizada com aproximadamente 14 mg da amostra, sob taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$, na faixa de 25 a 1000°C sob fluxo de 100 mL/min de nitrogênio.

4.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das chapas e dos filmes das amostras de PP puras e aditivadas, antes e após processo de degradação abiótica e biótica, foi avaliada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Jeol, modelo JSM-6060 com 10kV de voltagem, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS). Antes da análise as amostras são metalizadas com ouro.

4.7.5 Massa Molar Viscosimétrica (\bar{M}_v)

As amostras de PP foram dissolvidas em decalina (Vetec) (0,4 g/50 mL) a 135 °C [88] durante 30 minutos. A viscosidade das amostras foi medida a 135 ± 0,1°C, em quatro diferentes concentrações (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g/dL), em viscosímetro capilar tipo Ostwald-Fenske (nº75) com diâmetro interno de 0,54 mm, em um banho termostático de óleo de silicone da marca SOLAB, Modelo SL 159. Para cada concentração foram realizadas três medidas de tempo de escoamento. Primeiramente se determinou a viscosidade específica (η_{sp}), e para a estimativa da viscosidade intrínseca utilizou-se a equação de Huggins, conforme a Equação 7.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Equação 6}$$

Onde, η_{sp} é a viscosidade específica; (η_{sp}/c) é a viscosidade específica reduzida; K é a constante válida para cada polímero; $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e C é a concentração (dL/g).

A viscosidade intrínseca da solução $[\eta]$, é determinada através do gráfico de (η_{sp}/c) em função da concentração (c) (g/dL) das soluções das amostras, por extrapolação da reta obtida por regressão linear quando $c=0$, de acordo com a Equação de Huggins (Equação 7).

Para a determinação da massa molecular viscosimétrica média M_v das amostras, utilizou-se a equação empírica de Mark-Houwink-Sakuraba, que relaciona a viscosidade intrínseca à massa molecular média viscosimétrica do polímero, conforme apresentado na Equação 8.

$$[\eta] = k M^a \quad \text{Equação 7}$$

Onde, $[\eta]$ é a estimativa da viscosidade intrínseca da amostra obtida; k e a são as constantes para o sistema polímero-solvente, citados na literatura [88], na qual $k = 11 \times 10^{-5}$ g/ml e $a = 0,80$ para polipropileno em um sistema solvente constituído de decalina, à temperatura de 135°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi sintetizado octanoato de potássio (co-catalisador) que junto com a benzoína, atuam como agente pró-degradante orgânico, livre de metal de transição. Para fins comparativos foram também avaliadas amostras de polipropileno com o aditivo pró-degradante comercial $d_2w^{\text{®}}$. As características de ambos aditivos estão comentadas nos dois primeiros itens deste capítulo, respectivamente, e a avaliação do potencial toxicológico no crescimento e germinação de plantas pode ser verificado no item 5.5. O estudo da degradação abiótica e biótica de amostras de polipropileno foi feito utilizando-se corpos de provas na forma de filme e chapa (PP1/IF38) e somente chapa (PP2/IF1100), segundo o fluxograma mostrado na Figura 20 (pg 52). A degradação das amostras de polipropileno foi avaliada quanto à degradação térmica, exposição ao intemperismo natural e acelerada, sistema de compostagem em solo simulado, biodegradação em solo e em meio aquoso.

5.1 Características do co-catalisador octanoato de potássio

No processo da síntese do octanoato de potássio foi realizado um total de dez reações, no qual foram selecionadas duas das quais apresentaram maior rendimento. Durante a síntese, foram variadas as temperaturas, tempo de reação e quantidade de reagentes adicionados para a síntese (Tabela 5), a fim de se estudar a melhor condição para a síntese do co-catalisador, octanoato de potássio.

Desta forma, através das análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Calorimétrica diferencial de varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) foi possível caracterizar o produto obtido da reação e identificar as que apresentaram maior rendimento, isto é, a reação de número 7 (83,75%), denominada de R7 e a reação de número 8 (65,99%), designada de R8. Sendo R7 o co-catalisador e a benzoína como catalisador, utilizados juntos como agente pró-degradante.

Tabela 5 – Condições experimentais da síntese do co-catalisador Octanoato de Potássio.

Amostras	KOH/Ácido octanóico (M/V)	H ₂ O (mL)	Tempo de reação	Temperatura (°C)	Eficiência (%)
R1*	0,3947	-	50 minutos	215	-
R2*	0,3907	-	2 horas	10	-
R3	0,3918	10	6 horas e 35 minutos	100	26,37
R4	0,3974	10	4 horas	100	31,54
R5	0,4349	30	6 horas	100	1,90
R6	0,4410	15	10 horas	100	0,50
R7	0,4273	10	7 horas	100	83,75
R8	0,4260	11	6 horas	100	65,99
R9	0,4273	10	6 horas e 30 minutos	80	59,43
R10	0,4288	10	8 horas	50	39,67

*Nas reações R1 e R2 não foi possível determinar a massa final devido à consistência das amostras na forma de gel.

A Figura 45 apresenta o espectro do ácido octanóico (C₈H₁₆O₂) apresentado na literatura [89], no qual apresenta uma banda em 1711 cm⁻¹, referente ao grupo carbonila. Após a síntese do octanoato de potássio, partindo do ácido octanóico com o hidróxido de potássio ocorre um deslocamento para bandas menores da carbonila. Este deslocamento pode ter ocorrido devido ao ácido ter reagido com o hidróxido de potássio, no qual descolou para bandas menos entre 1564 e 1412 cm⁻¹, como pode ser observado na Figura 45.

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 46 é referente ao co-catalisador sintetizado utilizado neste trabalho. É possível observar uma banda larga em 3445 cm⁻¹ referente a estiramento axial das hidroxilas (OH) presente na carboxila (-COOH) do ácido octanóico, somado a isto a umidade existente no sal sintetizado. As três bandas centradas entre 2954 e 2854 cm⁻¹ referente ao estiramento axial de C-H podem ser observadas no espectro do octanoato de potássio. A banda característica de estiramento axial em 1564 cm⁻¹ estiramento axial de C=O referente ao sal; em 1412 cm⁻¹ referente à deformação angular simétrica de CH₂ e em 719 cm⁻¹, deformação angular assimétrica de CH₂ [90, 91, 92].

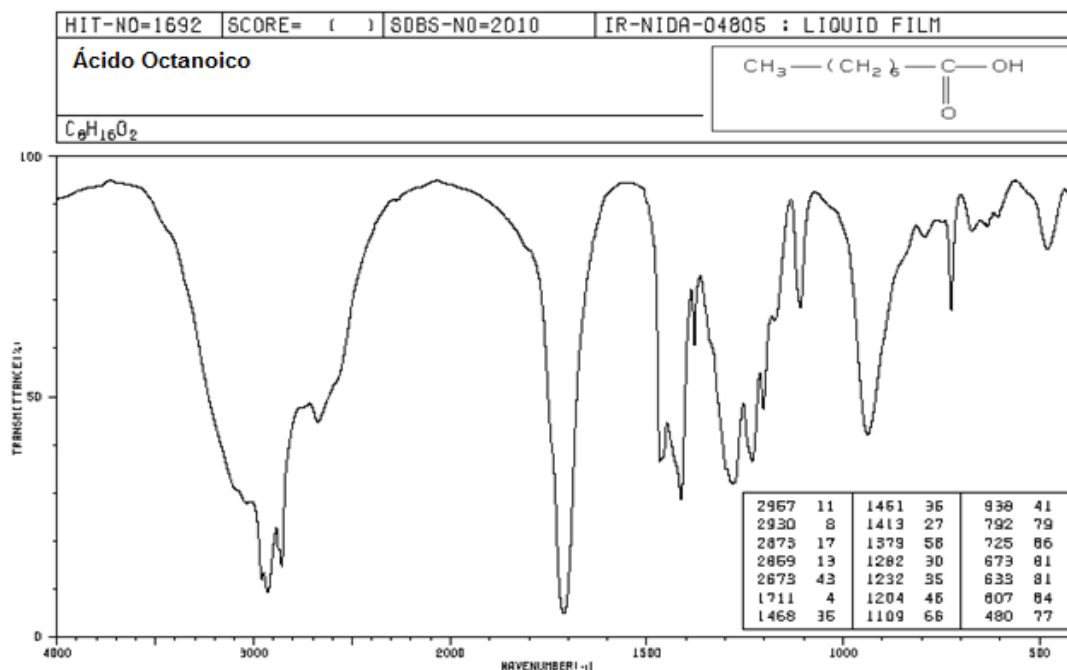


Figura 45 – Espectro na região do infravermelho, segundo a literatura do ácido octanoico [89].

O espectro do catalisador benzoína, segundo a literatura [93], pode ser observado na Figura 47. A banda forte na região entre 3500 e 3000 cm^{-1} no espectro, pode ser devido ao grupo hidroxila característico da benzoína. O pico entre 1700 e 1650 cm^{-1} é referente ao grupo carbonila [94].

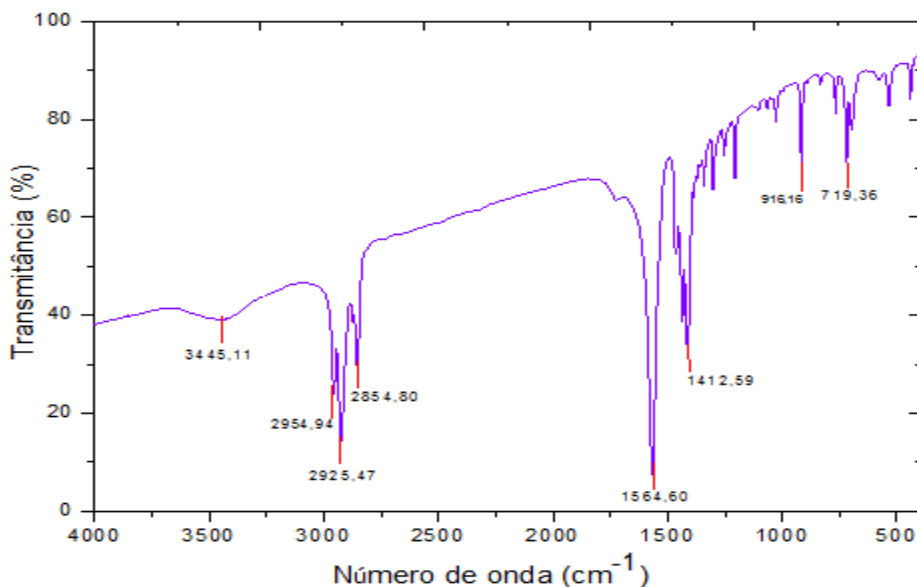


Figura 46 - Espectro de FTIR da reação 7 (R7) do co-catalisador Octanoato de Potássio sintetizado.

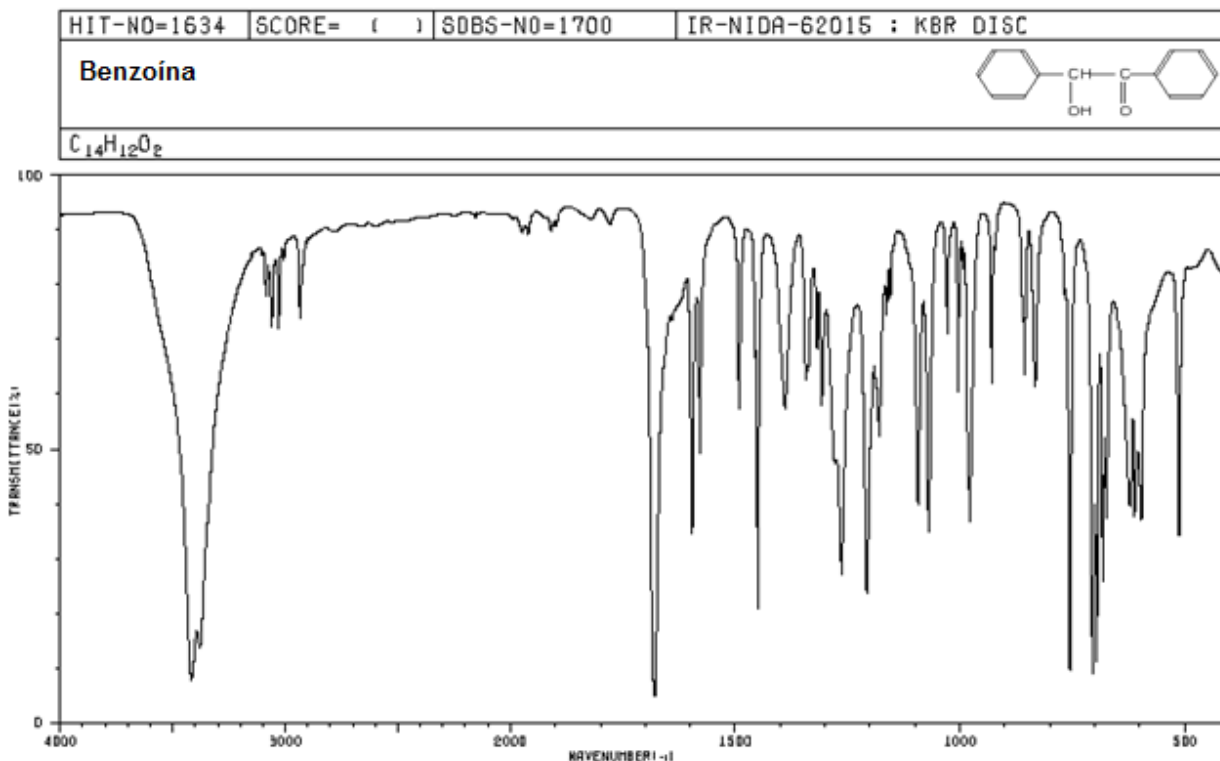


Figura 47 – Espectro na região do infravermelho, segundo a literatura da benzoína.

O termograma apresentado na curva “a” da Figura 48 apresenta dois picos endotérmicos, sendo o primeiro pico em 57,74°C (“on set” em 54,26°C e entalpia de fusão 57,29 J/g), referente a fusão do sal, o segundo pico em 84,44°C (“on set” em 80,17°C e entalpia de fusão 5,985 J/g), atribui-se à presença de resíduos de ácido que não reagiu, e/ou éster formado durante a reação de neutralização para a síntese do sal. A curva “b” da Figura 48 apresenta o termograma referente a reação 8 (R8), e semelhante a R7, apresenta dois picos endotérmicos; o primeiro pico em 56,06°C (“on set” em 54,19°C e entalpia de 53,58 J/g), referente ao sal, e o segundo pico em 84,61°C (“on set” em 81,66°C e entalpia de 12,30 J/g), referente a resíduo gerado na reação.

Com relação ao primeiro pico de fusão observa-se que um deslocamento para a esquerda da temperatura com relação à amostra R8 com a R7, sendo assim, o tempo maior de reação da amostra R7 (7 horas) fez com que a formação de cristais fosse mais homogênea. Esse resultado é atribuído às condições de síntese em que as amostras foram obtidas. Desta forma, a presença de hidróxido de potássio, cuja presença induz a

catálise básica seja mais lenta, pode ter catalisado reação de esterificação. Essas duas reações foram realizadas em meio aquoso para prevenir possível catálise básica.

As Figuras 49-a-b apresentam os resultados de perda de massa com a temperatura das amostras da reação 7 e 8. Para a amostra R7 ocorre uma perda de massa entre 25 a 101°C, que é atribuída a perda de água que é adsorvida e ligada (Figura 49-a); outra perda de massa ocorre entre 180 e 570°C devido ao ácido octanóico, e aos óxidos de potássio, após 570°C. Os valores de perda de massa da amostra R8 podem ser observados no apêndice B, no qual entre 25 a 218°C ocorre à perda de água; outra perda de massa analisada foi entre 290 a 570°C referente à decomposição do ácido octanóico e o restante em resíduos dos óxidos de potássio (Figura 49-b).

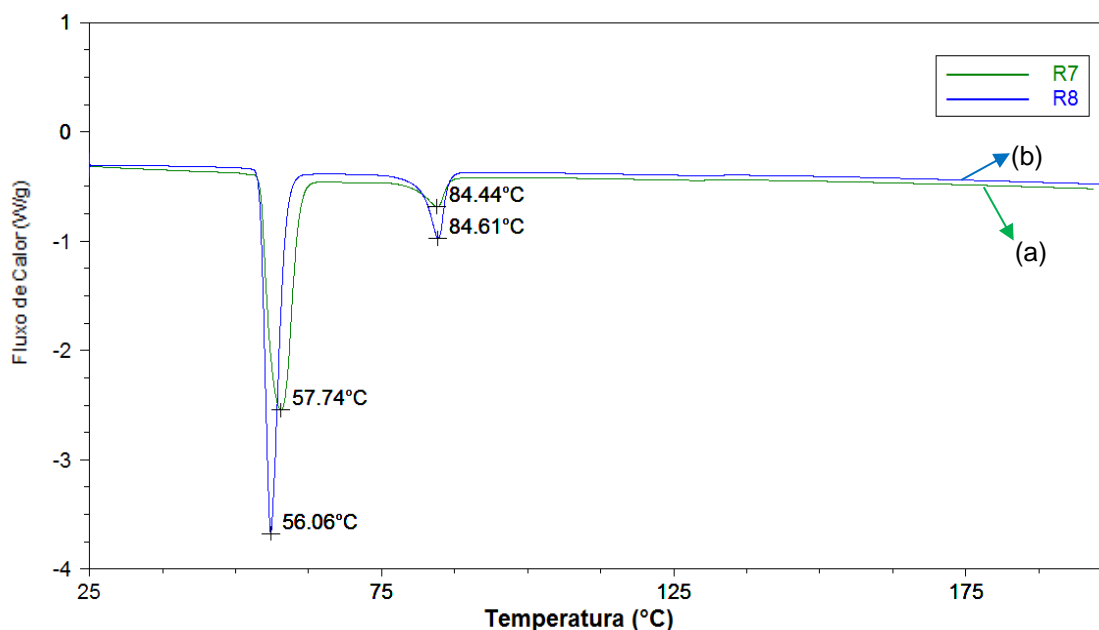


Figura 48 – Termograma de DSC do Octanoato de Potássio (a) Reação 7; (b) Reação 8.

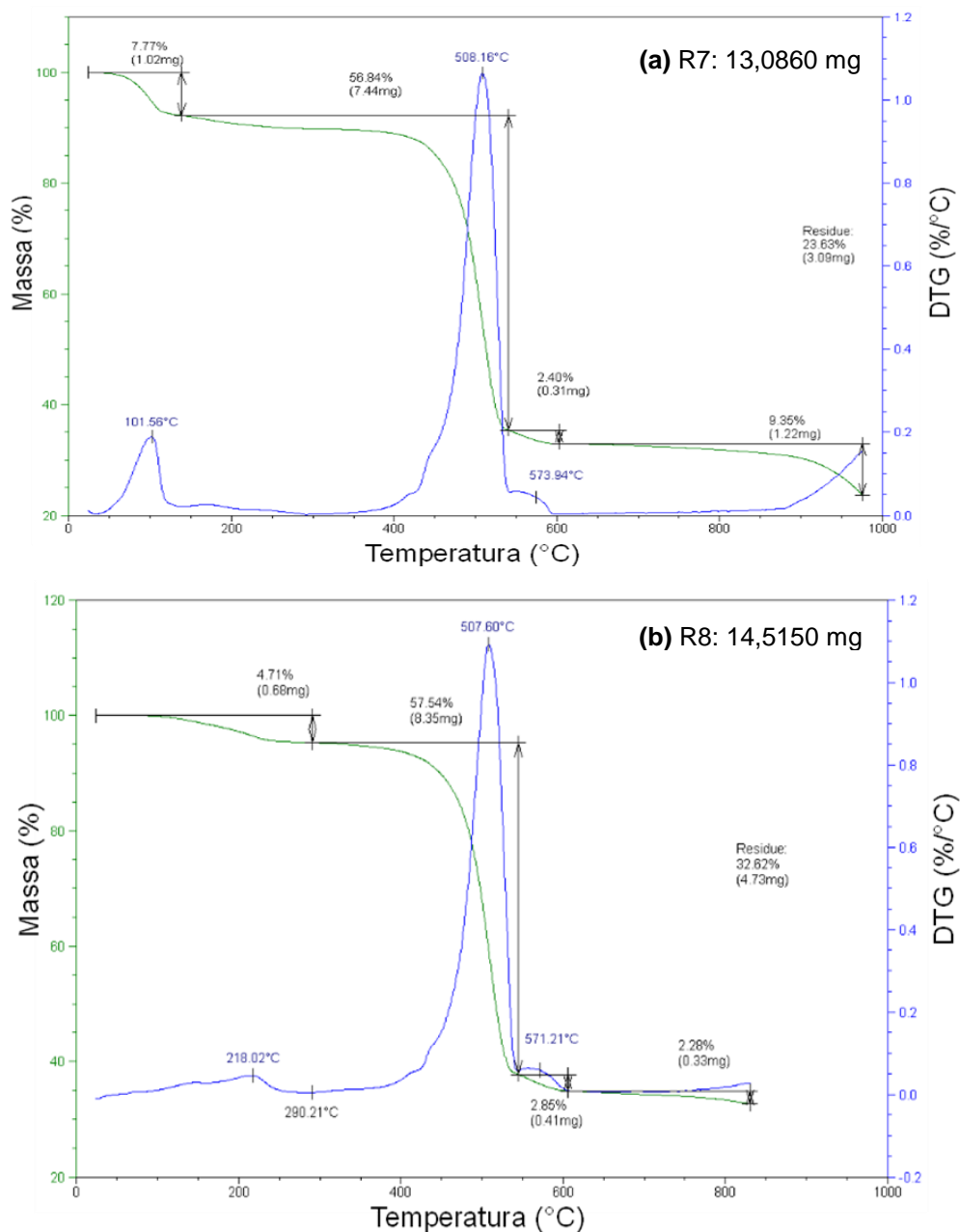


Figura 49 – Termograma de TGA das amostras R7 (a) e R8 (b) referentes ao co-catalisador, octanoato de potássio.

5.2 Características do aditivo comercial - $d_2w^{\text{®}}$

Com o intuito de verificar a composição do pró-degradante comercial, $d_2w^{\text{®}}$, fornecido pela RES Brasil, foi avaliada as propriedades químicas, térmicas e morfológicas do pró-degradante, através das análises de FTIR, DSC e MEV por dispersão de energia (EDS).

O espectro apresentado na Figura 50 é referente ao espectro de FTIR do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), nota-se bandas em $2915,60\text{ cm}^{-1}$, $2847,58\text{ cm}^{-1}$, $1462,27\text{ cm}^{-1}$, $729,69\text{ cm}^{-1}$ e $719,31\text{ cm}^{-1}$, no qual o espectro apresentou-se muito semelhante a espectros de polietileno [95].

A Figura 51 apresenta a curva endotérmica obtida por DSC da amostra do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$). A curva endotérmica é relativa à 1ª varredura da amostra do pró-degradante. Observa-se que a temperatura do pico de fusão ocorreu $105,54^{\circ}\text{C}$.

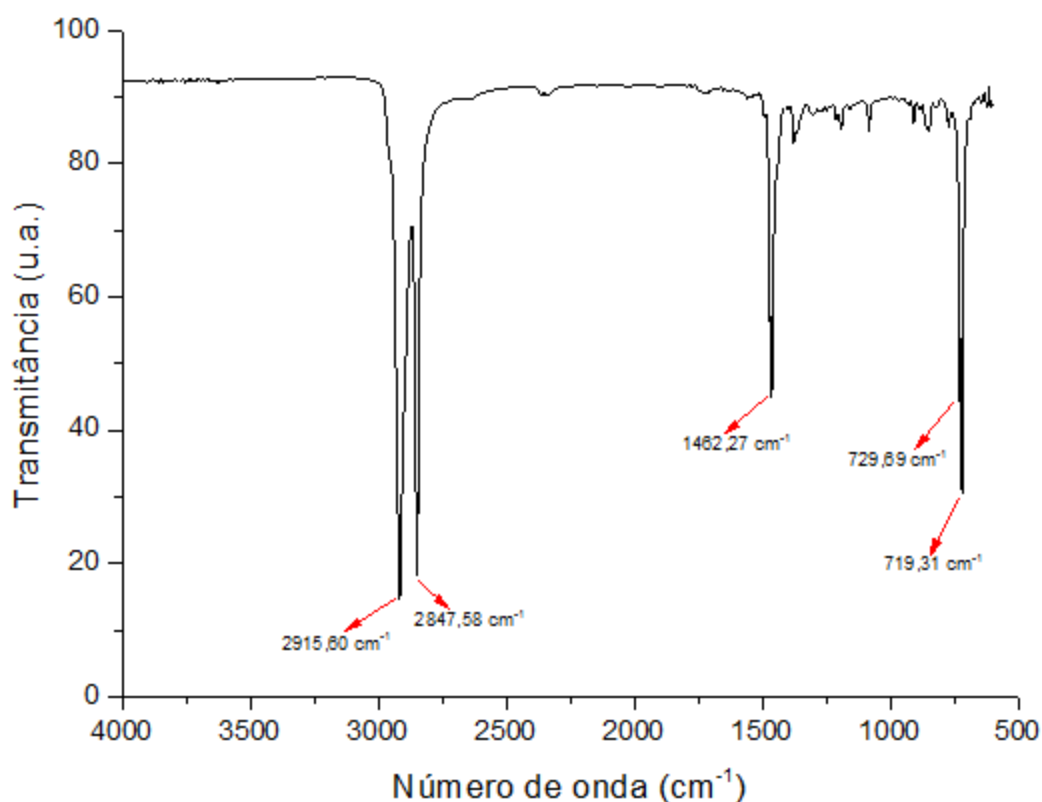


Figura 50 – Espectro de infravermelho do pró-degradante comercial $d_2w^{\text{®}}$.

A Figura 52a-c apresenta a imagem morfológica do pró-degradante comercial obtida por MEV, no qual determinaram-se os elementos químicos presentes na amostra através da técnica de dispersão de energia (EDS). Foi realizada uma varredura da superfície da amostra analisada, no qual foram selecionados dois pontos para análise de dispersão de energia (Figura 52-a). Através da técnica de EDS foi possível localizar

e identificar, elementos como o manganês, cobalto, carbono e ouro, presentes na amostra do pró-degradante comercial (Figura 52-b-c) [96]. A presença do ouro na amostra é devido à metalização, o carbono é referente ao polímero e o manganês e o cobalto são os possíveis metais de transição que fazem parte da composição do pró-degradante comercial.

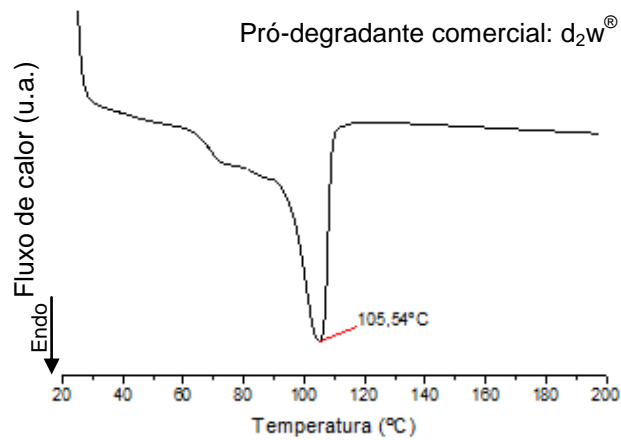
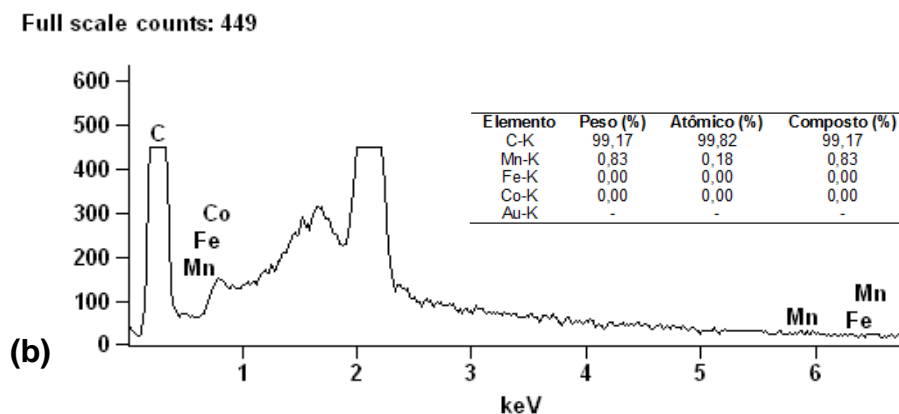
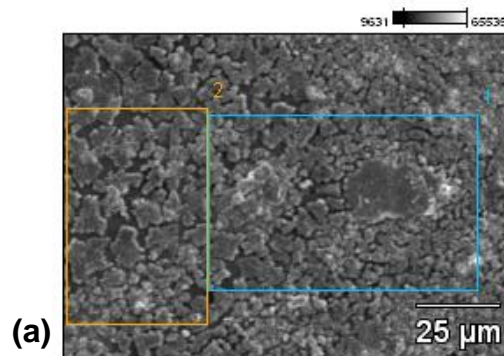


Figura 51 – Curva endotérmica de DSC do pró-degradante comercial d₂w[®].



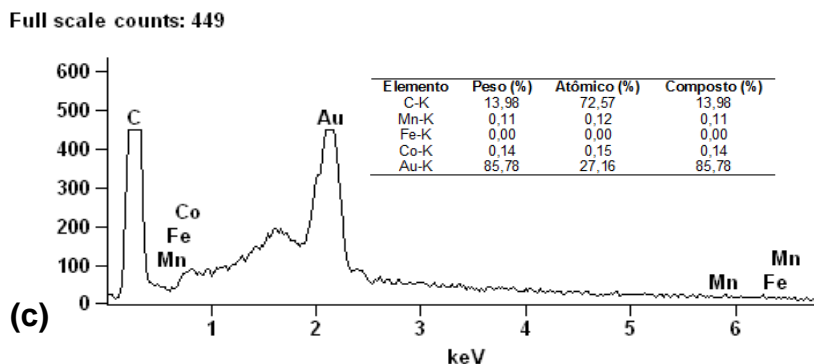


Figura 52 – MEV do pró-degradante comercial: (a) micrografia da superfície da amostra, (b) espectro por EDS da parte 1 da micrografia, (c) espectro por EDS da parte 2 da micrografia.

5.3 Avaliação da degradação abiótica e biótica das amostras de PP na forma de placas expostas ao intemperismo natural e a câmara respirométrica

A Figura 53 apresenta o fluxograma dos processos de degradação abiótico (intemperismo natural) e biótico (câmara respirométrica) das amostras na forma de placas PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico, e as técnicas de caracterização.

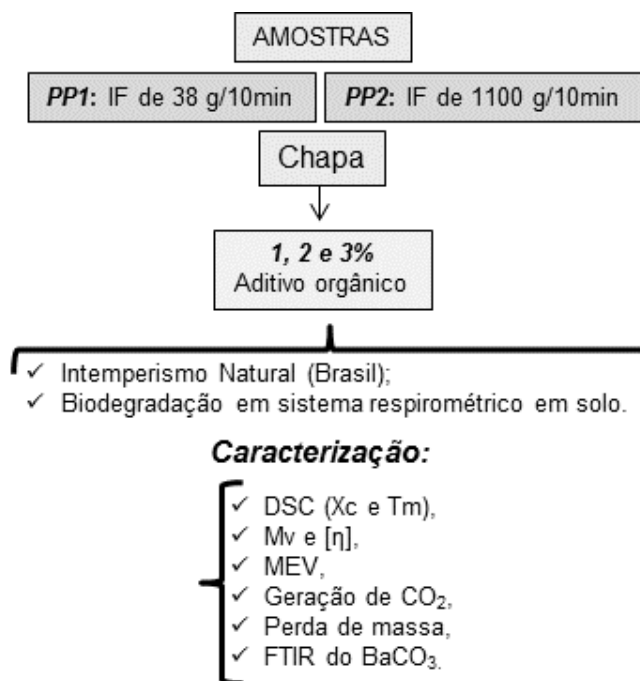


Figura 53 – Fluxograma dos processos de degradação e da caracterização das amostras na forma de placas.

As amostras na forma de placas de PP1 e PP2 puro, usadas como referência, e as de PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico foram expostas ao intemperismo natural durante 180 dias, durante este período foram analisadas as mudanças no grau de cristalinidade (X_c), temperatura de fusão (T_m), massa molar viscosimétrica média (M_v), viscosidade intrínseca $[\eta]$, geração de CO_2 , perda de massa e morfologia (MEV).

A Figura 54 apresenta as imagens das placas de PP1 e PP2 puros, PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição ao intemperismo durante 180 dias. Observam-se em ambas as placas expostas às condições ambientais, apresentaram fragilidade, coloração marrom-amarelada, superfície áspera e com microporos, sendo mais evidente nas amostras contendo o aditivo orgânico. Segundo De Paoli [36] o embranquecimento e a opacidade da amostra polimérica são observados quando ocorre o processo de degradação oxidativa na superfície da amostra, ou seja, esse efeito visual é resultante do espalhamento de luz provocado pela rugosidade superficial, resultante da degradação e não pela migração do pigmento para a superfície [97]. As amostras de PP1/2% de aditivo orgânico e PP2/3% orgânico, apresentaram orifícios em sua superfície, que podem ter sido causados pelas condições ambientais pelas quais as amostras foram submetidas.

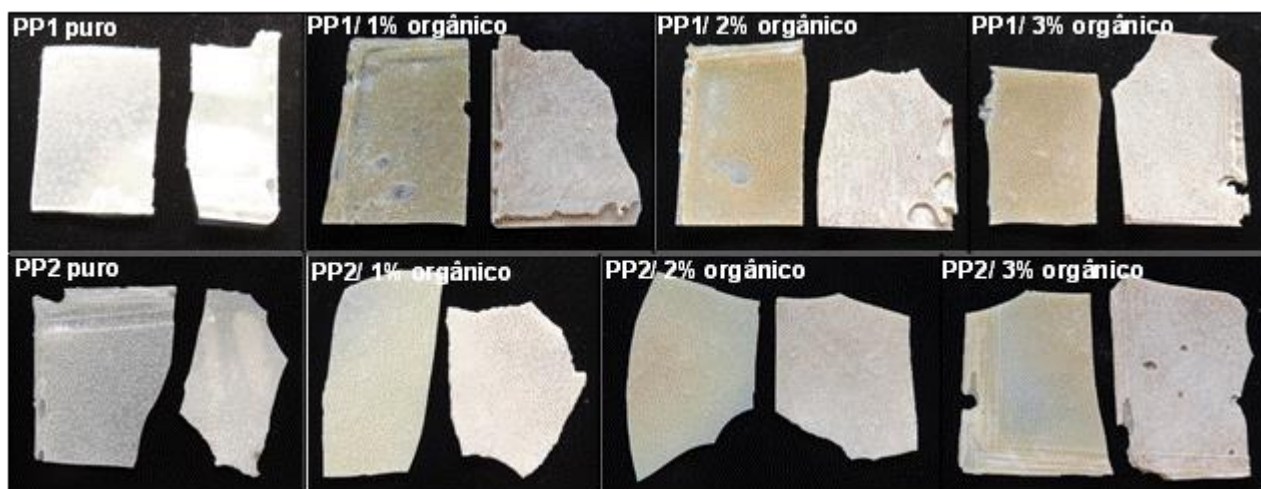


Figura 54 – Fotografia das placas de PP1 e PP2 puros, PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico no tempo inicial e após exposição ao intemperismo natural durante 180 dias.

A Figura 55 apresenta a variação do grau de cristalinidade (X_c) das placas no

tempo inicial e após 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias de exposição ao intemperismo natural. O X_c foi obtido no primeiro aquecimento das amostras associado ao processamento das mesmas ou da sua história térmica e, por consequência, refletem o grau de cristalinidade das amostras quando submetidos às condições de degradação.

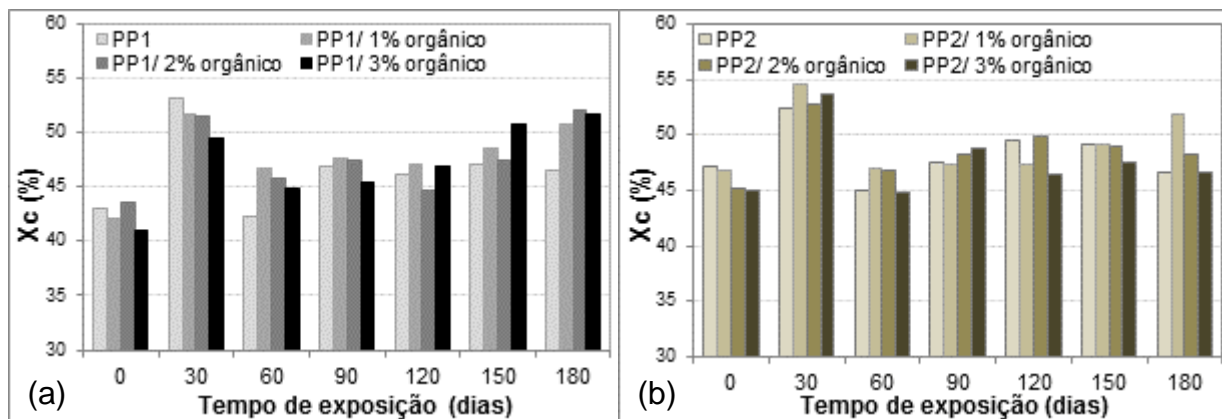


Figura 55 – X_c das placas durante 180 dias de exposição ao intemperismo natural: (a) Amostras de PP1 puro, e PP1 contendo 1, 2 e 3% de aditivo orgânico, (b) Amostras de PP2 puro, e PP2 contendo 1, 2 e 3% de aditivo orgânico.

Ao analisar os resultados das placas no tempo inicial, com exceção da amostra PP1 contendo 2% do aditivo orgânico, foi possível observar uma pequena diminuição dos valores de cristalinidade das placas aditivadas com as não aditivadas. Este fato pode ser devido à presença do aditivo pró-degradante orgânico existente nas placas aditivadas, que influenciaram no aumento do volume livre, diminuindo a cristalinidade.

As placas de PP1 e PP2 puro apresentaram aumento do X_c , sendo mais evidente após 30 dias de exposição. Após este período os valores mostraram-se constantes, com exceção no período de 180 dias onde ambas as placas puras apresentarem um decréscimo nos valores de X_c em relação às amostras aditivadas.

Observa-se que em ambas as placas de PP1 e PP2 puro, PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo orgânico após 30 dias de exposição apresentaram um aumento significativo do grau de cristalinidade, em relação aos tempos 60, 90 e 120 dias apresentaram um leve decréscimo nos valores de X_c e no qual se mantiveram constantes até o período de 150 dias de exposição. Este fato pode ser devido à variação da cristalinidade após um tempo curto de indução a cristalinidade que

umenta até atingir um valor constante. Segundo Rabello e White [98], esse tempo de indução pode ser relacionado com a redução da massa molar enquanto que a existência de um valor limite de cristalinidade foi atribuída à crescente presença de defeitos químicos (grupos carbonila e hidroperóxidos) nas moléculas.

Após 150 dias de exposição as placas de PP1 contendo as diferentes concentrações do aditivo orgânico apresentaram aumento nos valores de X_c , sendo mais significativo na amostra com 3% do pró-degradante orgânico. O inverso ocorreu para a placa de PP2 contendo 3% do pró-degradante orgânico.

Ao analisar os valores de X_c no maior tempo de exposição (180 dias), as placas de PP1 aditivadas com 1, 2 e 3% do aditivo apresentaram aumento no X_c , com relação a placa contendo 2% do pró-degradante orgânico. Mas nas placas de PP2 puro e aditivadas neste mesmo tempo, observou-se um decréscimo nos valores de X_c ao comparar com os períodos de 90, 120 e 150 dias, com exceção da placa de PP2 aditivada com 1% do aditivo que apresentou aumento acentuado nos valores de X_c ao comparar com os demais períodos.

Através dos resultados apresentados, observa-se uma tendência a um aumento dos valores do X_c referente às placas expostas ao intemperismo natural. Este fato está relacionado às condições as quais as placas foram expostas, como a luz solar, radiação UV, calor, umidade, entre outros fatores que permitiram a quebra das ligações e rearranjos na cadeia polimérica, favorecendo a formação de grupos funcionais, tais como hidroxilas, carbonilas e carboxilas [99]. Sendo assim, no caso do PP, a primeira etapa de degradação é a iniciação e está relacionada ao rompimento de ligações covalentes, no qual a energia da ligação C-H é menor em átomos de carbono terciário e implica que podem ser rompidas mais facilmente que as ligações C-H de carbonos primários ou secundários. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pelo processo de propagação [100].

Desta forma as placas de PP aditivadas com o pró-degradante orgânico mostraram aumento considerável do X_c ao compararem com as placas de PP puras (PP1 e PP2). A presença do agente pró-degradante orgânico nas placas de PP,

combinado com as condições ambientais as quais as amostras foram expostas, principalmente com a ação da radiação ultravioleta, pode ter acelerado a fotodegradação das amostras poliméricas aditivadas, devido a uma redução na barreira de energia para a reação química ou a uma menor taxa de recombinação dos radicais livres.

A Figura 56a-b apresenta a temperatura de fusão (obtidas na primeira corrida) das placas de PP1 e PP2 puros e PP1 e PP2 aditivadas com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico no tempo inicial, durante e após 180 dias de exposição ao intemperismo natural.

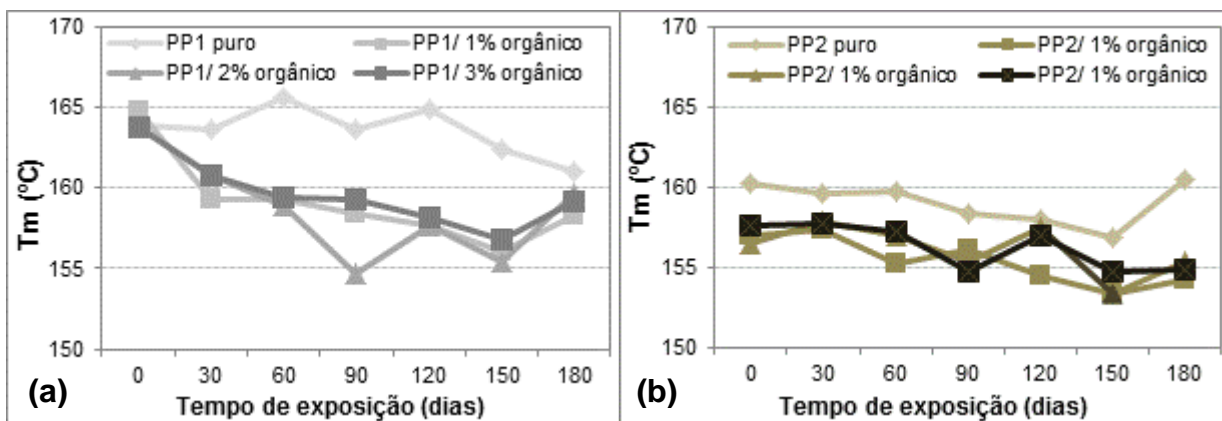


Figura 56 – Temperatura de fusão (Tm): (a) PP1 puro e PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico.

Observou-se que a Tm das placas de PP1 e PP2 puros variaram com o passar do tempo de exposição, sendo mais evidente nas placas de PP2 que ocorreu variação de $\sim 4^{\circ}\text{C}$. As placas de PP1 e PP2 aditivadas com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico apresentaram variações significativas na Tm. As placas de PP1 aditivadas mostraram variações na Tm de $\sim 164^{\circ}\text{C}$ a 155°C , sendo que a placa contendo 2% do pró-degradante orgânico sofreu maior variação, de $163,73^{\circ}\text{C}$ para $154,66^{\circ}\text{C}$. Já as placas de PP2 aditivadas apresentaram variações expressivas nos valores de Tm, os valores variaram de $\sim 157^{\circ}\text{C}$ para $\sim 153^{\circ}\text{C}$, sendo os valores de Tm inferiores ao comparados com as placas de PP1 aditivadas.

As placas de PP1 apresentaram maiores valores de Tm ao comparar com as

placas de PP2, variações as quais já foram notados nas amostras sem modificações. Este fato se deve a placa de PP2 apresentar elevado valor de índice de fluidez (1100g/10min) e ao serem adicionadas as diferentes quantidades do aditivo pró-degradante, influenciaram na diminuição da Tm. Os resultados refletem o processo de cisão das cadeias que ocorreu nas placas, quando expostas as condições ambientais como, por exemplo, a radiação ultravioleta.

A viscosidade intrínseca (η) foi obtida experimentalmente segundo a metodologia descrita no item 4.8.5, utilizando a equação de Huggins (kH), que a partir da viscosidade intrínseca pode ser calculada a massa molar viscosimétrica média (Mv) do polímero, por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada ($[\eta] = k Mv^a$), onde $K = 11 \times 10^{-5}$, $a = 0,80$ [88]. Degradações envolvem em geral várias reações de quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero, e assim a formação de uma nova estrutura química. Quando não se formam ligações cruzadas, ocorre a redução da massa molar, com diversas alterações que normalmente implicam em mudanças das propriedades físico-químicas [101].

Na Tabela 6 são apresentados os valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média das amostras na forma de placas, no tempo inicial, após exposição de 180 dias ao intemperismo natural e posteriormente aos processos degradativos combinado (180 dias exposto ao intemperismo natural e mais 120 dias submetidos à biodegradação em solo).

As variações dos valores da viscosidade intrínseca indicam uma tendência na redução da massa molar viscosimétrica média das placas após degradação, confirmando a diminuição do tamanho das cadeias moleculares e a cisão das cadeias.

Observa-se que as placas de PP1 e PP2 aditivadas apresentaram redução nos valores de massa molar viscosimétrica média no tempo inicial, sendo essa diminuição mais evidente nas placas de PP2. Pois durante o processamento, os materiais poliméricos estão expostos ao calor e cisalhamento que iniciam as reações de degradação [36]. Sendo assim, este fato pode estar relacionado à degradação termomecânica que as amostras foram submetidas no processamento inicial das

placas, onde pode ter ocorrido a cisão das cadeias, através da tensão imposta pelos elementos das roscas e a temperatura. O pró-degradante orgânico pode também ter influenciado na termodegradação das placas de PP, diminuindo a massa molar viscosimétrica [102].

Tabela 6 - Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média no tempo inicial e após os processos degradativos.

Amostras	Tempo inicial		180 dias exposto ao intemperismo natural		180 dias exposto ao intemperismo natural e mais 120 dias submetido a biodegradação em solo	
	[η] dL/g	Mv (g/mol)	[η] dL/g	Mv (g/mol)	[η] dL/g	Mv (g/mol)
PP1 puro	1,1109	101.245	0,9901	87.627	0,9553	83.842
PP1/ 1% orgânico	1,0621	95.711	0,8140	68.639	0,6699	53.798
PP1/ 2% orgânico	0,8969	77.479	0,5545	42.475	0,7680	63.825
PP1/ 3% orgânico	0,8623	73.761	0,6139	48.242	0,4662	34.200
PP2 puro	1,0025	89.051	0,6322	50.046	0,7233	59.216
PP2/ 1% orgânico	0,8168	68.934	0,4625	33.861	0,4647	34.063
PP2/ 2% orgânico	0,7813	65.210	0,6692	53.728	0,5200	39.202
PP2/ 3% orgânico	0,7349	60.401	0,68240	55.061	0,4162	29.674

As placas não aditivadas de PP1 e PP2 apresentaram redução nos valores da massa molar de 13,45% e 43,80%, respectivamente, após exposição de 180 dias ao intemperismo natural, onde ocorreu a quebra das ligações poliméricas, diminuindo a massa molar das amostras. Mas após serem submetidas à biodegradação em solo por 120 dias, a placa de PP1 apresentou decréscimo de 4,31%, diminuindo a massa molar viscosimétrica inicial de 101.245 g/mol para 83.842 g/mol. Já a placa de PP2, após a etapa de biodegradação em solo apresentou acréscimo de 15,48% nos valores de Mv, variando de 89.051 g/mol, no tempo inicial, para 59.216 g/mol após os processos degradativos combinados (intemperismo natural e biodegradação em solo). Este aumento no valor da massa molar viscosimétrica (de 50.046 g/mol para 59.216 g/mol) pode ter sido devido à formação de ligações cruzadas, que tende a aumentar a massa molar do polímero, com o tempo de degradação e disponibilidade de oxigênio.

As placas de PP1 aditivadas com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, após a exposição ao intemperismo natural apresentaram diminuição acentuada nos valores de

Mv, de 28,28%, 45,17% e de 34,59% para as placas contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, respectivamente. Já para as placas de PP2 aditivadas com o pró-degradante orgânico, a redução foi de 50,87%, 17,60% e 8,84%, para as placas contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico. Essa redução nos valores de Mv para ambas as placas de PP1 e PP2 aditivadas, podem ser devido às condições de intempéries naturais, como a radiação UV, umidade, ventos, poluição entre outros fatores às quais as amostras foram expostas durante 180 dias, que promoveram a oxidação e influenciaram na cisão das cadeias poliméricas.

Através dos resultados de Mv apresentados, pode-se dizer que após os processos degradativos (intemperismo natural seguido de biodegradação em solo), houve uma considerável redução massa molar, o que pode ser atribuído à cisão de cadeias devido à exposição às condições climáticas e a presença do aditivo pró-degradante orgânico [39].

Observou-se que as placas após exposição ao intemperismo natural apresentaram maior redução na Mv, quando comparada aos resultados após a degradação combinada (intemperismo natural seguido da biodegradação em solo), sendo a diminuição mais evidente na placa de PP2 aditivada com 1% do pró-degradante orgânica, indicando a eficiência das condições naturais, principalmente a influencia da radiação UV na modificação da estrutura física do polímero. Comportamento similar foi observado no estudo apresentado por Brandalise [39] no qual analisou os processos degradativos bióticos (em sistema de compostagem) e abióticos (em câmara de radiação UVB e condensação) das amostras de polietileno de alta densidade pós-consumo (HDPEr) com poli(álcool vinílico). Foi utilizado como agente compatibilizante o anidrido maleico e peróxido de dicumila, onde observou maior diminuição da massa molar nas amostras quando expostas ao processo degradativo em câmara de radiação.

Desta forma, observou-se que as placas expostas as condições de intemperismo natural apresentaram a maior redução nos valores de Mv, pois segundo Rabello e White [103], a ação da radiação ultravioleta, influencia nos materiais poliméricos, tal que

eles sofrem uma série de reações químicas oxidativas que podem causar falhas prematuras em serviço. Neste processo de degradação com radiação UV, no qual envolve basicamente absorção de radiação ultravioleta e subseqüente reações oxidativa, podem causar a redução da massa molar e alteração na estrutura química do polímero. O PP absorve radiação ultravioleta, podendo causar a cisão homolítica, no qual a iniciação da fotodegradação ocorre nas impurezas (chamados de cromóforos) como resíduos de catalisadores e hidroperóxidos produzidos no processamento, ou até mesmo o aditivo pró-degradante utilizado para a modificação das amostras de PP1 e PP2. Desta forma a redução da Mv das amostras de PP1 e PP2 modificadas pode ser atribuída à sinergia entre intemperismo e o agente pró-degradante orgânico.

As amostras poliméricas, após terem sido expostas no período de 180 dias ao intemperismo natural, foram submetidas ao processo de biodegradação em solo durante 120 dias. A Figura 57 mostra os resultados da geração de dióxido de carbono do ensaio de biodegradação imediata realizado neste período. O ensaio de biodegradação se mostrou viável, visto que é um processo adequado, ou seja, os microrganismos estão em ambiente propício para seu desenvolvimento e nutrição, e em um curto espaço de tempo, podendo ser confirmado pela quantidade bem mais elevada de CO₂ liberada como produto metabolizado da celulose utilizada como padrão positivo, o que torna o ensaio confiável. Verifica-se uma geração de CO₂ diferenciada entre as placas de PP1 e PP2 sem aditivação e das amostras com o aditivo pró-degradante orgânico em função do tempo de incubação. Este fato pode estar relacionado com a fração da cadeia polimérica das amostras modificadas terem sido metabolizadas pelos microrganismos presentes no meio.

Observa-se que a curva referente à biodegradação das placas de PP1 e PP2 aditivadas (1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico) não apresentam tendência à estabilização. Este fato pressupõe que a degradação biótica deste material continuara para tempos maiores de incubação; no entanto não se espera 100% de conversão do carbono a CO₂, pois uma fração do carbono da cadeia polimérica é transformada pelos microrganismos em biomassa, substâncias orgânicas e outros gases [74].

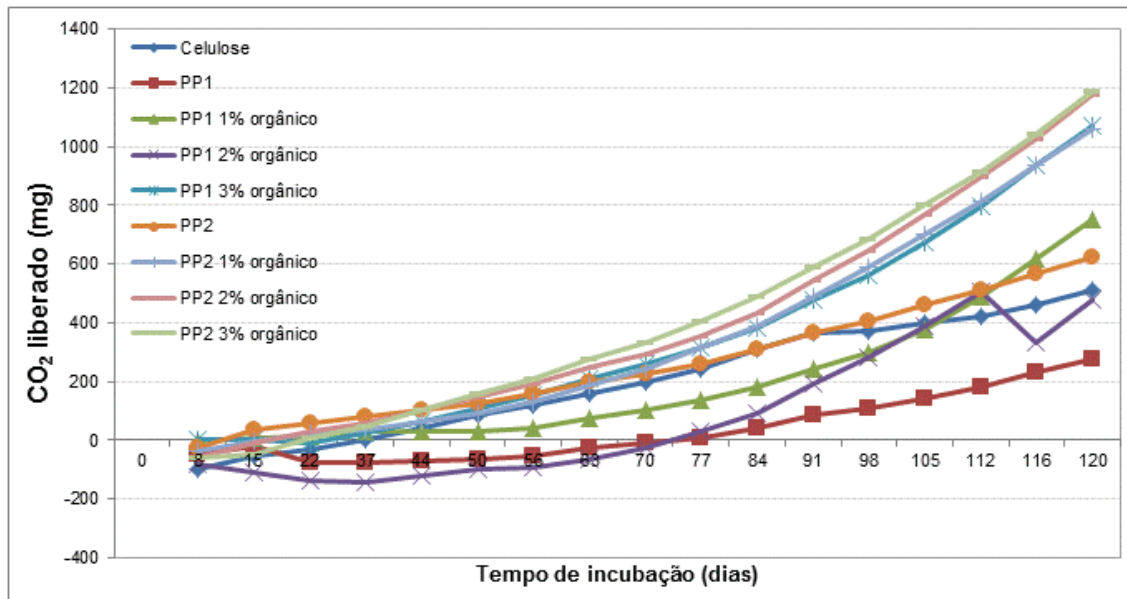


Figura 57 - Produção de dióxido de carbono pela biodegradação em solo das placas, após serem expostas durante 180 dias ao intemperismo natural, em função do tempo.

Já nas placas de PP1 e PP2 puro, observa-se que os valores de CO₂ liberados se mostraram semelhantes ao longo do período de 120 dias de incubação, sendo que o PP2 puro apresentou maior geração de CO₂ que a amostra de PP1 puro, ~600mg e ~300mg, respectivamente.

Ao comparar PP1 e PP2 com e sem aditivação, nota-se a influência das diferentes concentrações do pró-degradante orgânico nas placas, pois apresentaram aumento contínuo de produção de CO₂, indicando maior velocidade de degradação nas placas contendo o aditivo pró-degradante orgânico, sendo mais evidente nas placas de PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo e no PP1 contendo a concentração maior do pró-degradante (3%).

Os valores de CO₂ obtidos das placas aditivadas podem ser considerados bons ao comparar com os resultados de PP1 e PP2 puro e também com a celulose, no qual apresenta curva de produção de CO₂ elevado. Sob este ponto de vista, a utilização do aditivo pró-degradante orgânico foi eficiente por acelerar o tempo de degradação das placas de polipropileno após serem submetidos à câmara respirométrica.

O dióxido de carbono gerado, em cada célula respirométrica, quando em contato com a solução de NaOH alocada no interior da célula, reage e forma Na₂CO₃, o qual

reage com o BaCl_2 , adicionado, e precipita o BaCO_3 . A Figura 58 apresenta a imagem da solução de NaOH antes e após a adição do BaCl_2 , no qual é possível observar a mudança da coloração da solução de translúcida para leitosa.

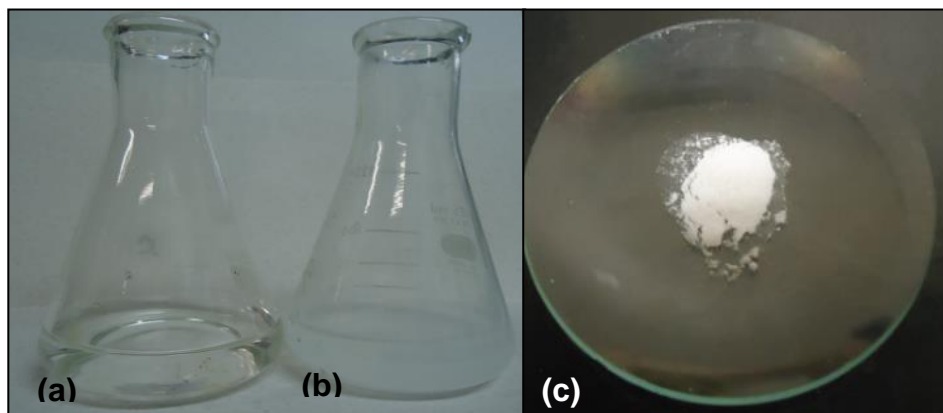


Figura 58 - Solução de NaOH (a) antes e (b) após adição de BaCl_2 ; (c) Amostra de BaCO_3 seco, após 24 horas na estufa.

A solução leitosa contendo o BaCO_3 precipitado foi colocada em uma centrífuga no qual as partículas suspensas ficaram na superfície da solução, sendo depositadas em uma Placa de Petri e encaminhadas para uma estufa, e como produto final se obteve aproximadamente 0,4059 g de um pó branco, que pode ser observado na Figura 58-c.

A Figura 59 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de Carbonato de Bário (BaCO_3) resultante do processo de biodegradação imediato em célula respirométrica. No espectro observam-se picos bem característicos de carbonatos: um primeiro pico na região de $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao íon carbonato CO_3^{2-} (estiramento assimétrico 1415 cm^{-1}) [104], assim como a banda intensa em $1751, \text{ cm}^{-1}$ característico também do carbonato orgânico. A vibração que aparece em $\sim 2494 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao íon bicarbonato (HCO_3^-). Na região entre 2840 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} os picos estão relacionados a estiramentos C-H. Além das vibrações em altas frequências na região de 3000 cm^{-1} até 3700 cm^{-1} correspondentes a vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de água adsorvidas na superfície do carbonato [105].

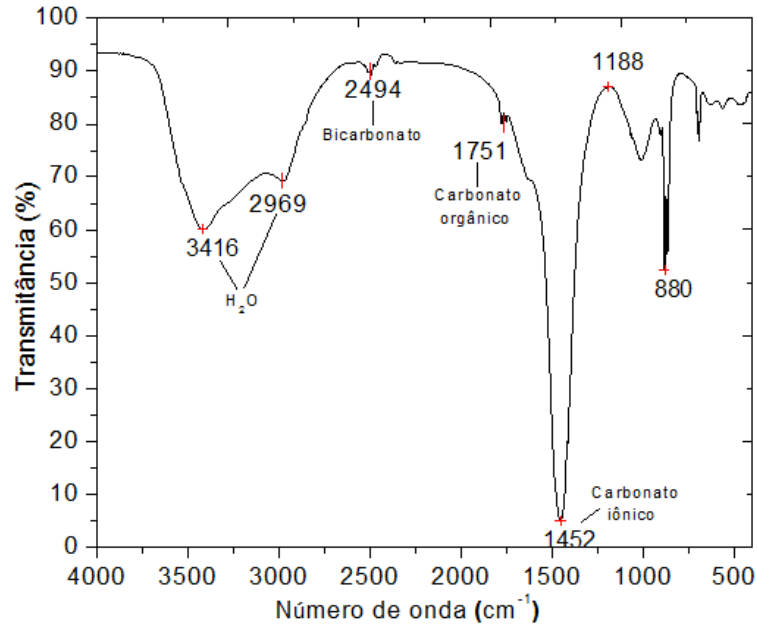


Figura 59 - Espectro de absorção de infravermelho do carbonato de bário, resultante do processo de biodegradação em câmara respirométrica em solo.

A Figura 60 mostra a porcentagem de perda de massa das placas após terem sido submetidas 180 dias ao intemperismo natural e mais 120 dias de exposição ao processo de envelhecimento em câmara respirométrica a 58°C.

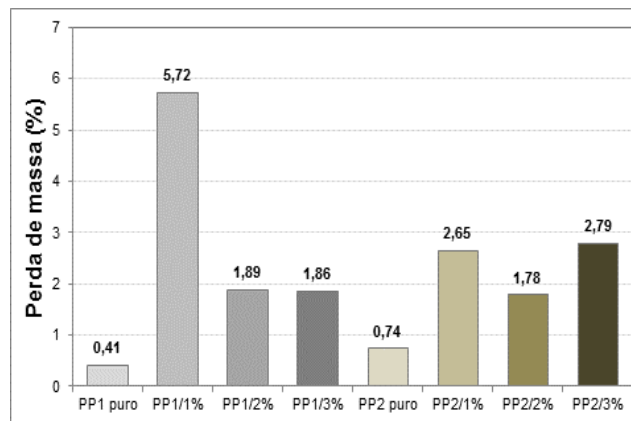


Figura 60 - Massa das placas após 180 dias expostas ao intemperismo natural e mais 120 dias na câmara respirométrica em solo.

Ao analisar os resultados, se observam que houve perda de massa para ambas as placas. A biodegradação em solo foi estudada durante 120 dias, após esse período as amostras contendo o aditivo pró-degradante orgânico, apresentaram fragilidade, com aparência leitosa e marrom-amarelada, como pode ser observado na Figura 61. Pois os

materiais poliméricos descoloram-se ao serem degradados, ocorrendo especialmente o seu amarelamento, além das alterações em sua superfície como a perda de consistência, brilho e redução da sua transparência [101].

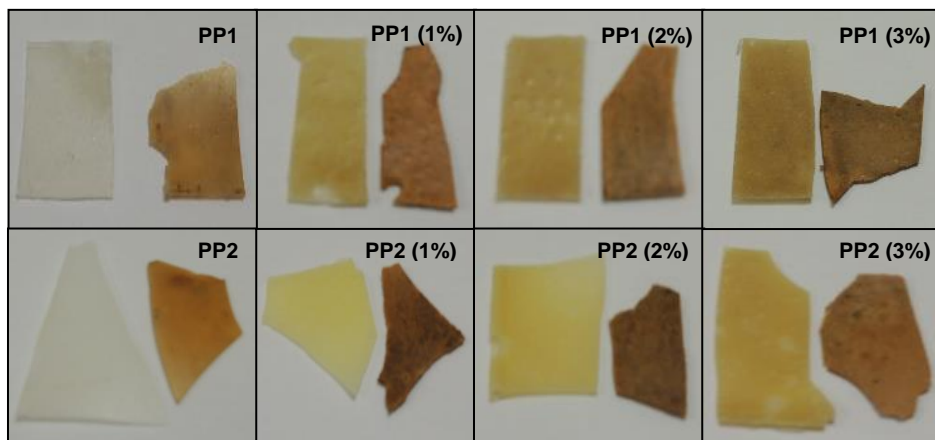


Figura 61 – Fotografia das placas de PP1, PP2 e PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico no tempo inicial e após serem expostos por 180 dias ao intemperismo natural e mais 120 dias na câmara respirométrica.

A amostra de celulose apresentou uma perda de massa total (100%), por ser um material biodegradável e a condição apresentada na câmara respirométrica facilitou a degradação completa, comprovando a eficiência deste sistema de biodegradação em câmara respirométrica em solo.

As placas de PP1 e PP2 puros, após biodegradação apresentaram perda de massa de 0,41 e 0,74 % respectivamente. Já as placas de PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico apresentaram perda de massa de 5,72, 1,89 e 1,86% respectivamente. As placas de PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico apresentaram perda de massa de 2,65, 1,78 e 2,79% respectivamente.

Ao analisar os resultados apresentados, percebe-se que o valor da perda de massa das placas poderia ter sido maior. Mas como no interior da câmara respirométrica havia umidade, desta forma pode ter ocorrido à difusão da água para o interior dos polímeros. Essa absorção de água pelas amostras é o passo inicial para que ocorresse a degradação, portanto a perda de massa das placas poderia ter sido maior [106].

A Figura 62 apresenta os valores de grau de cristalinidade (X_c) das placas de PP1 e PP2 puros, PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial, após exposição de 180 dias ao intemperismo natural e após exposição de 180 dias ao intemperismo natural e mais 120 dias submetido à biodegradação em solo.

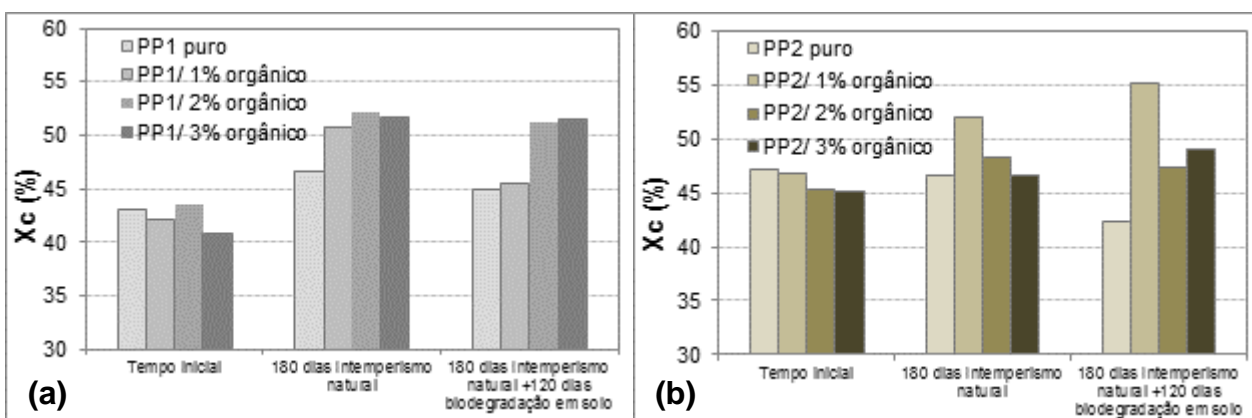


Figura 62 – Grau de cristalinidade (X_c) das placas no tempo inicial, após 180 dias de exposição ao intemperismo natural e após 180 dias de exposição ao intemperismo natural mais 120 dias submetido à biodegradação em solo: (a) PP 1 puro e PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico.

A placa de PP1 pura apresentou aumento nos valores de X_c de 8,27% após 180 dias de exposição ao intemperismo natural e 4,64% após exposição ao intemperismo natural seguido da biodegradação em solo. Já a placa de PP2 pura apresentou decréscimo de 1,05% após a degradação abiótica e 10,13% após degradação abiótica seguida da biótica.

Ao comparar os valores de X_c das placas de PP1 contendo o pró-degradante orgânico, observa-se que as placas de PP1 contendo 1% do aditivo orgânico apresentou aumento de 20,63% após degradação abiótica durante 180 dias, e após os processos degradativos combinados (abiótica e biótica) ocorreu uma queda de 10,37% no X_c . Já nas demais placas de PP1 contendo 2 e 3% do pró-degradante orgânico, observou-se um aumento de 19,68% e 26,42%, respectivamente, após degradação abiótica, mantendo-se os valores de X_c constantes após as amostras serem expostas a degradação abiótica e biótica.

Ambas as placas de PP2 contendo o pró-degradante orgânico apresentaram

aumento nos valores de X_c após os processos degradativos. A placa contendo 1% do pró-degradante orgânico mostrou aumentos significativos ao comparar as demais concentrações (2 e 3%), sendo o aumento de 11,06% após exposição de 180 dias ao intemperismo natural e de 17,90% após os processos combinados (abiótica e biótica). A placa contendo 2% do aditivo pró-degradante orgânico apresentou aumento de 6,69% no primeiro processo degradativo e após exposição ao meio abiótico e biótico ocorreu uma queda de 1,82%. Já nas amostras contendo a maior concentração do pró-degradante orgânico, ocorreu um aumento de 3,43% após 180 dias de exposição às condições ambientais e de 8,89% após exposição à degradação abiótica e biótica.

A Figura 63 apresenta os valores da temperatura de fusão (T_m) das placas de PP1 e PP2 puras e PP1 e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico no tempo inicial, após exposição de 180 dias ao intemperismo natural e após exposição ao intemperismo natural e mais 120 dias submetido à biodegradação em solo.

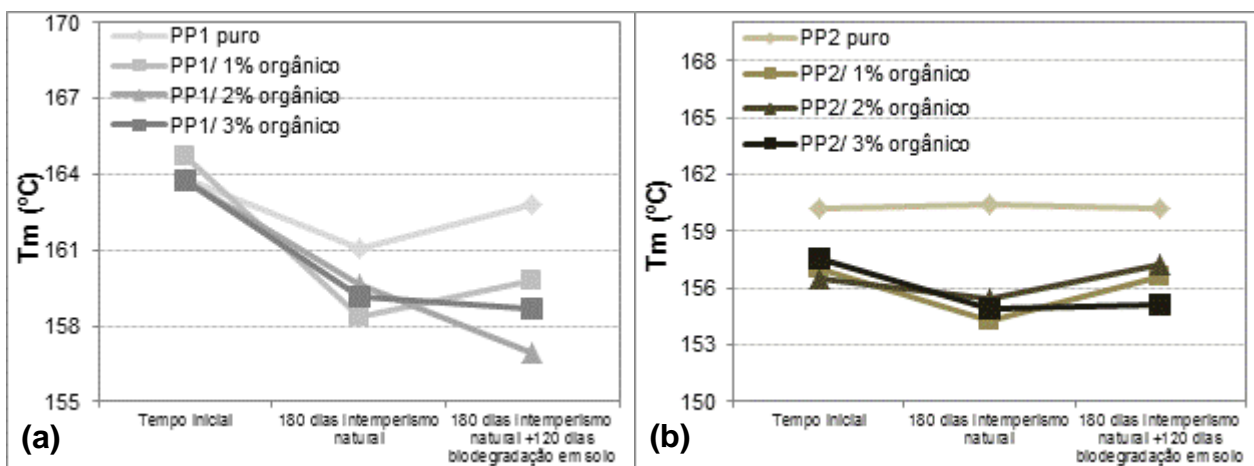


Figura 63 – Temperatura de fusão (T_m) das placas no tempo inicial, após 180 dias de exposição ao intemperismo natural e após 180 dias de exposição ao intemperismo natural mais 120 dias submetido à biodegradação em solo: (a) PP 1 puro e PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico.

As placas de PP1 puro e PP1 contendo o pró-degradante orgânico apresentaram queda nas temperaturas de fusão em ambos os processos degradativos, sendo mais evidente na placaa contendo 2% do pró-degradante. Já as placas de PP2 puro e PP2 contendo o agente pró-degradante orgânico apresentaram uma queda na T_m após o

primeiro processo degradativo, e um leve acréscimo na T_m após a exposição ao intemperismo natural seguido da biodegradação em solo, igualando a temperatura de fusão no tempo inicial.

A análise morfológica realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura permite obter informações quanto ao comportamento morfológico dos polímeros (PP1 e PP2) e das misturas com o aditivo pró-degradante antes e após processos degradativos.

A Figura 64 apresenta as micrografias, com ampliação de 1000x, das placas de PP1 puro, PP1 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico, no tempo inicial, após 180 dias exposto ao intemperismo natural e após 120 dias na câmara respirométrica. Ao analisar as micrografias é possível observar a modificação de ambas as superfícies das placas, após os processos degradativos.

Nas micrografias da superfície das placas de PP1 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico, observa-se que ocorreu uma modificação significativa da superfície, quando comparada com a placa de PP1 puro no tempo inicial. As amostras após 180 dias de exposição ao intemperismo natural apresentaram uma região bastante erodida, sendo apresentados vários fragmentos na superfície da amostra devido ao efeito da oxidação, no qual foi mais evidente nas amostras contendo o maior teor de aditivo (3%). Nas placas submetidas ao período de intemperismo natural e mais 120 dias na câmara respirométrica, pode ser observada a deterioração da superfície das amostras com relevos e ondulações em toda sua extensão, no qual as amostras contendo o pró-degradante apresentaram maior mudança e desgaste da superfície, que a amostra sem modificação.

Ao comparar as superfícies das placas de PP1 contendo 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e após os processos degradativos combinados (abiótico e biótico), não apresentaram mudanças superficiais significativas na degradação superficial, pois ambas as placas apresentaram erosão e rugosidade na superfície, quando comparada às placas de PP1 puro.

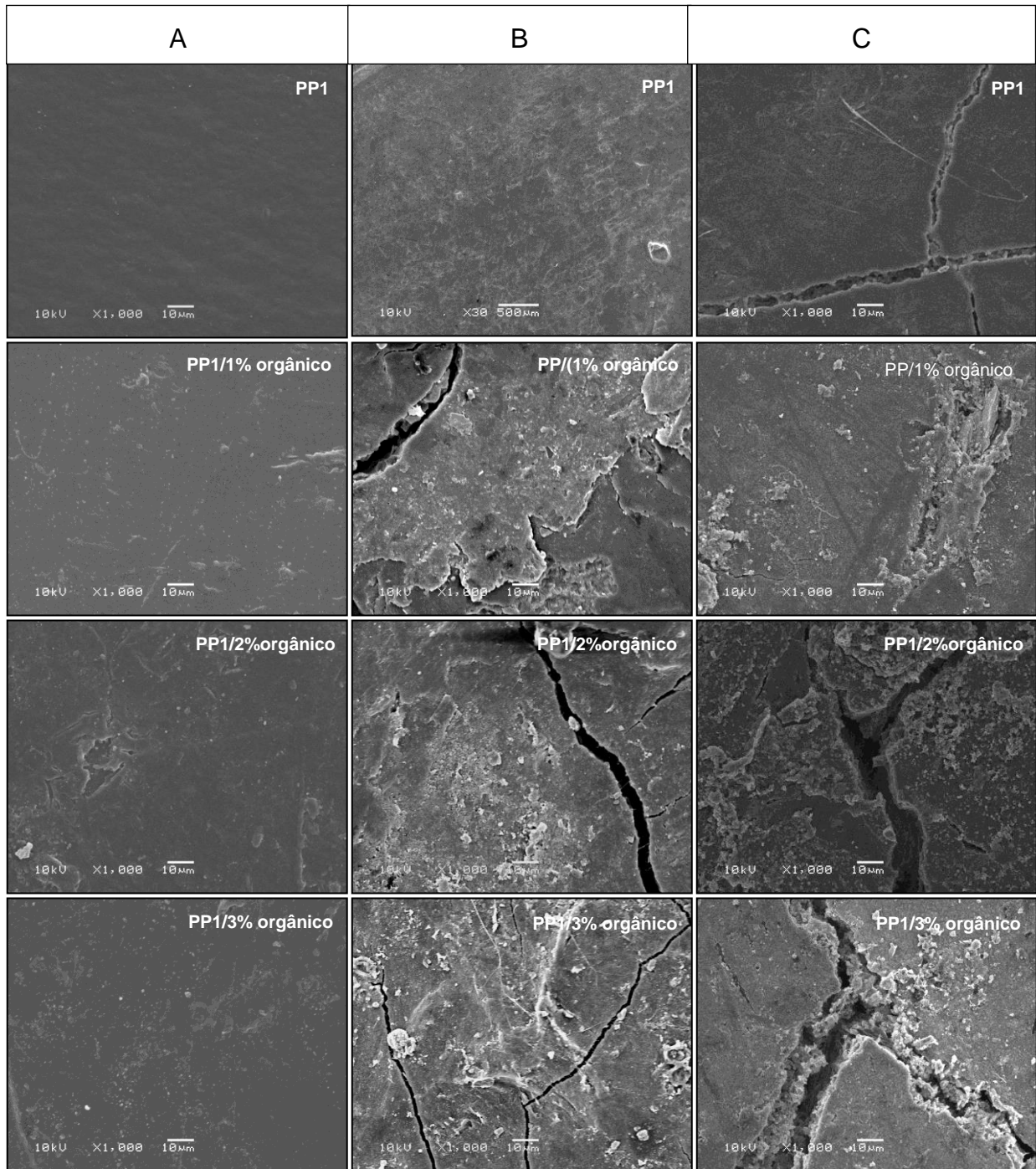


Figura 64 - MEV das placas de PP1 puro e PP1 com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico: (A) no tempo inicial, (B) após 180 dias exposto ao intemperismo natural e (C) após 120 dias em biodegradação em solo.

A Figura 65 apresenta as imagens de MEV das placas de PP2 puro e PP2 contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico, no tempo inicial, após 180 dias exposto ao intemperismo natural e após mais 120 dias na câmara respirométrica em

solo.

Observa-se que a placa de PP2 puro após ambos os processos degradativos, apresentaram sulcos, uma leve rugosidade e rachaduras na superfície da amostra, ao comparar com a placa de PP2 puro no tempo inicial.

As micrografias das placas de PP2 aditivadas com diferentes concentrações do aditivo pró-degradante orgânico evidenciam diferenças na morfologia das superfícies das placas com relação ao PP2 puro, o qual apresentou menor índice de rugosidade na superfície. O efeito da erosão da superfície é observado em ambas às placas aditivadas, no qual sofreram degradação, este mesmo comportamento foi observado nas micrografias da placa de PP1 aditivada com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico (Figura 64). As placas submetidas a ambos os processos degradação (biótica e abiótica) apresentaram uma superfície irregular, mais deteriorada, com maior rugosidade e com maiores ondulações que as demais placas.

Nas condições abióticas (intemperismo natural) em que as placas foram expostas, a presença de rugosidade e a irregularidade da superfície foram devido às condições ambientais, como a radiação ultravioleta, luz visível, variação de temperatura, intempéries, umidade, chuva ácida entre outros fatores que afetam a estrutura química e morfológica do polímero provocando a degradação [13]. Já na degradação biótica (câmara respirométrica) a superfície irregular das placas aditivadas, pode estar relacionada à facilidade ao acesso de enzimas capazes de realizar a decomposição do material. Desta forma, estes fatores tanto biótico quanto abiótico, influenciaram na modificação morfológica das placas, sendo possível verificar uma maior erosão da superfície das placas degradadas, comparando às amostras não expostas, o que explica a maior modificação da superfície das amostras submetidas aos processos de degradação [107].

Desta forma, após a análise da morfológica das placas de PP1 e PP2 aditivadas após os processos degradativos (intemperismo natural seguido de degradação em câmara respirométrica) foi possível observar que o pró-degradante orgânico adicionado nas placas, acelerou o processo de degradação das placas, modificando a morfologia

da superfície das amostras.

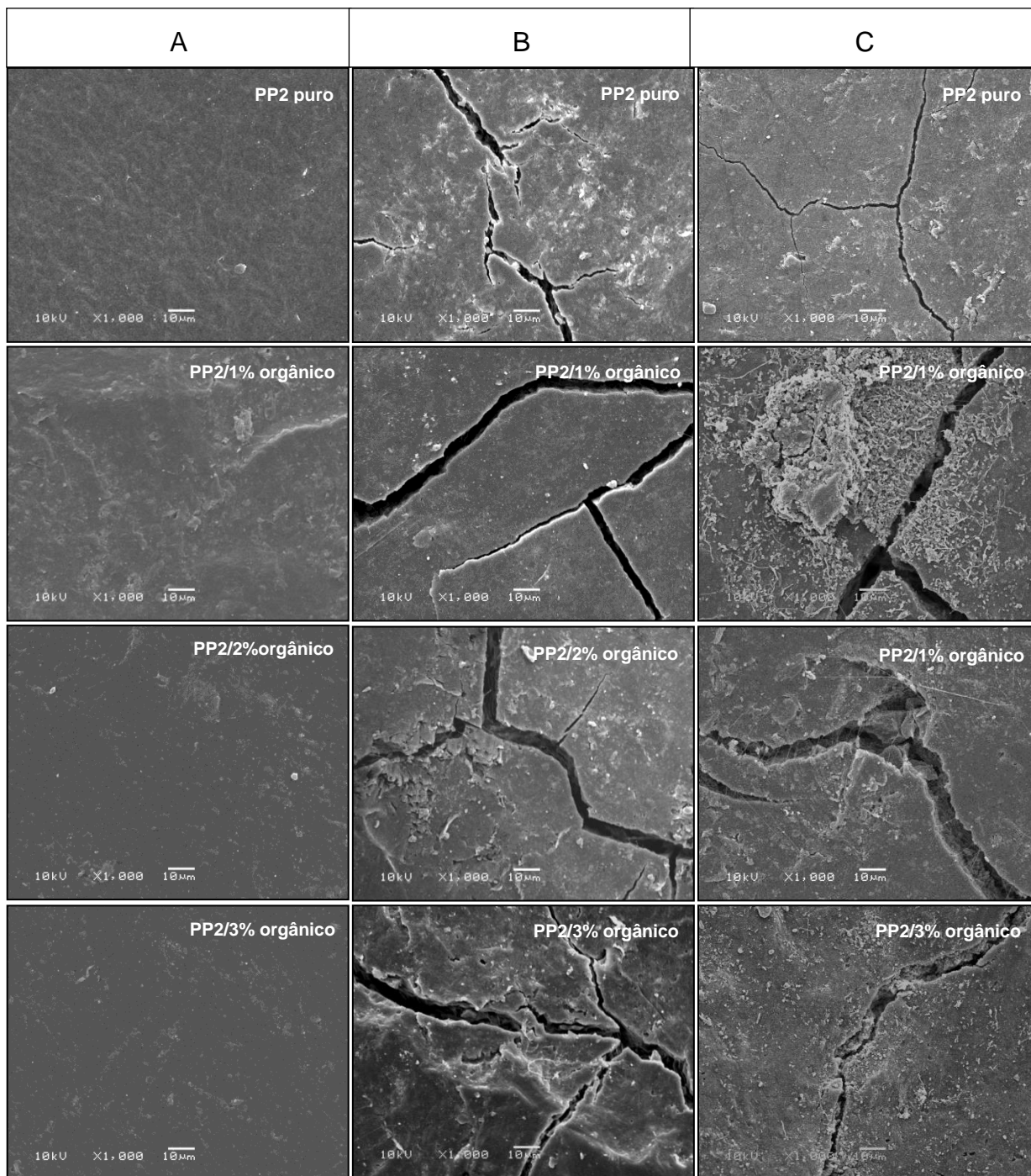


Figura 65 - MEV das placas de PP2 puro e PP2 com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico: (A) tempo inicial (B) após 180 dias exposto ao intemperismo natural e (C) após 120 dias em biodegradação em solo.

5.4 Avaliação da degradação abiótica e biótica das amostras de polipropileno na forma de filmes

O fluxograma da Figura 66 apresenta as etapas dos processos de degradação abiótica (comparação das amostras expostas ao intemperismo natural realizado em Pisa na Itália, em Porto Alegre no Brasil e em câmara de radiação ultravioleta) e biótico (sistema respirométrico em solo e em água, e sistema de compostagem) e os resultados das caracterizações os quais as amostras de PP1 na forma de filme foram submetidas.

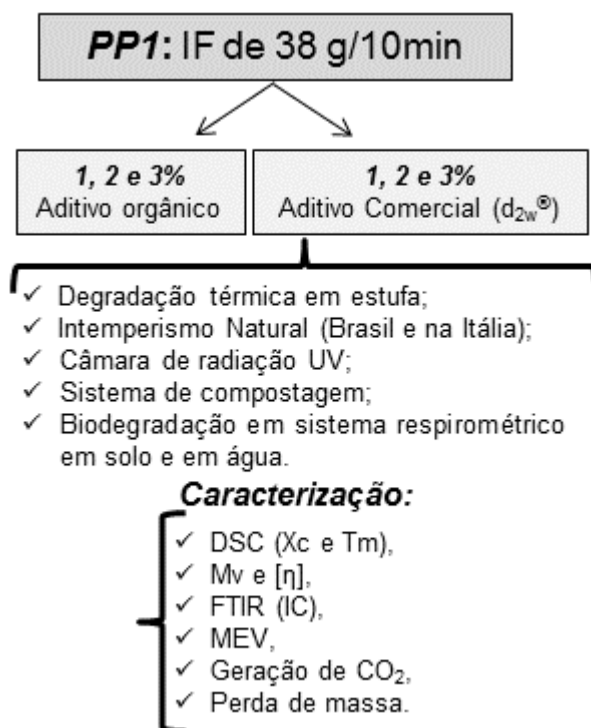


Figura 66 - Fluxograma dos processos de degradação e caracterização das amostras na forma de filme.

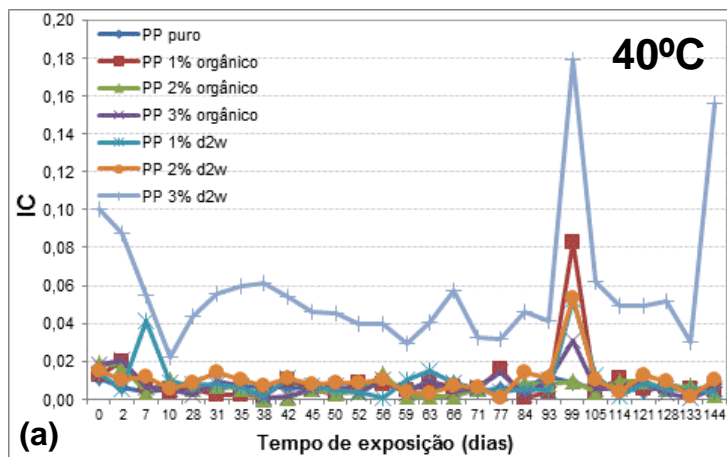
5.4.1 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP submetida à degradação térmica

A Figura 67a-c apresenta o nível de degradação obtido a partir do índice de carbonila (IC) medidos durante o período de 144 dias em que os filmes ficaram expostos a termodegradação em estufa estática nas temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C.

Neste teste observou-se que não ocorreu mudança significativa no nível de degradação durante o período de 144 dias em que os filmes ficaram expostos a termodegradação em estufa estática nas temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C. Notou-se que no período entre o 93º a 105º dia ocorreu aumento do IC, mas após este momento os valores de IC diminuíram e mantiveram-se constantes até atingir o tempo total do experimento (144 dias). Destaca-se que o aumento foi bastante significativo para o filme de de PP com 1% do pró-degradante orgânico, principalmente na temperatura de 50°C. Porém nos filmes expostos na temperatura de 60°C (Figura 67-c) notou-se oscilação nos valores do IC, sendo mais evidente nos filmes contendo o pró-degradante comercial (d₂w[®]), após 120º dia.

Constatou-se que o filme contendo o pró-degradante orgânico apresentou pequeno aumento no IC no período do 93º dia, sendo mais evidente no filme contendo 1% do pró-degradante orgânico, principalmente a 50°C. Entretanto o filme aditivado com 2 e 3% do pró-degradante orgânico apresentaram elevação do IC no período do 93ª dia, porém apenas na temperatura de 50°C.

Através dos resultados mostrados na Figura 67a-c, pode-se dizer que a maioria dos filmes contendo pró-degradante orgânico apresentou maior resistência a termogradação que os filmes aditivados com o pró-degradante comercial (d₂w[®]). O aumento observado nos valores de IC para os filmes aditivados com o pró-degradante comercial, expostas por 144 dias e nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, sugere que o mecanismo de ação deste pró-degradante comercial foi mais efetivo que o pró-degradante orgânico, neste período de tempo investigado.



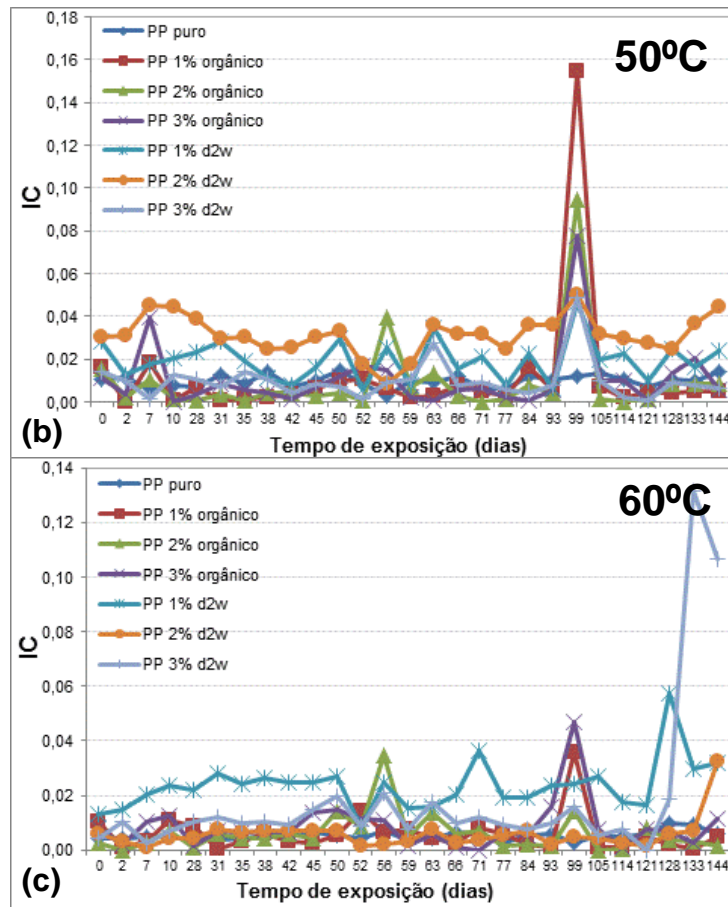


Figura 67 – Índice de carbonila (IC) calculado nos filmes submetidos à degradação térmica em estufa estática por 144 dias, das amostras PP pura, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d₂w[®]) nas temperaturas de: (a) 40°C, (b) 50°C e (c) 60°C.

5.4.2 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme expostas ao intemperismo natural

Com o intuito de comparar a influência dos fatores ambientais, de lugares distintos, os filmes de PP foram expostos ao intemperismo natural durante 100 dias na cidade de Porto Alegre, no Brasil, e em Pisa, na Itália. Antes e após esse período de exposição foram analisadas as modificações nas propriedades físicas, químicas, térmicas e morfológicas dos filmes de PP.

As Figuras 68 e 69 apresentam as fotografias dos filmes de PP puro e PP contendo 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3%

do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial, e as amostras expostas ao intemperismo natural durante 100 dias na Itália e no Brasil.

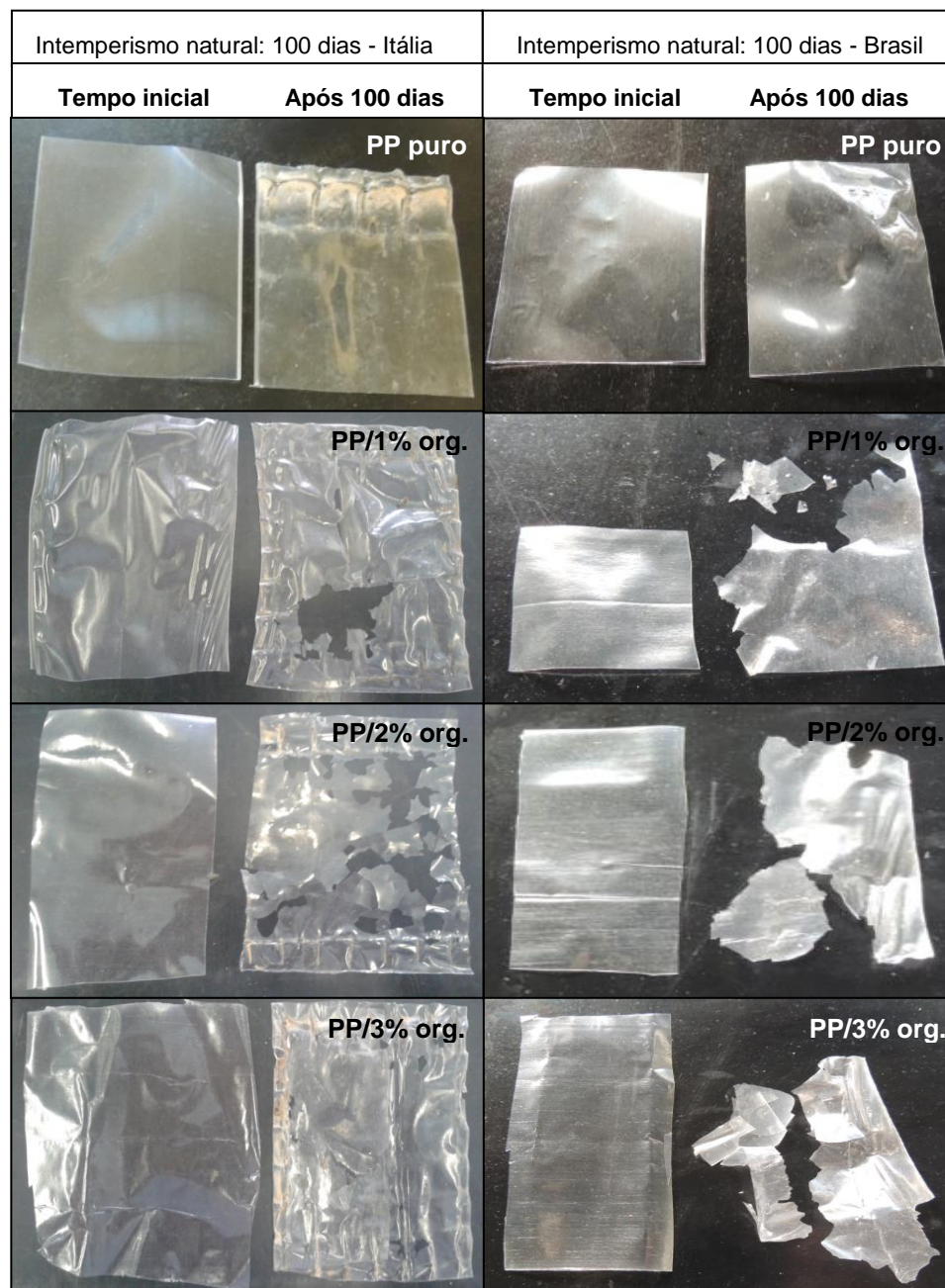


Figura 68 - Fotografias dos filmes no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao envelhecimento natural (a) PP/ 1% pró-degradante orgânico, (b) PP/2% pró-degradante orgânico e (c) PP/3% pró-degradante orgânico.

A Figura 68 mostra as imagens dos filmes de PP puro e PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico no tempo inicial e após exposição ao intemperismo

natural. Ao comparar os filmes após intemperismo natural expostas em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil, nota-se que ambas as condições ambientais influenciaram na degradação superficial dos filmes de PP, tornando-as mais frágeis e quebradiças. Os filmes de PP expostos ao teste de envelhecimento natural em Porto Alegre, no Brasil apresentaram-se mais frágeis que as expostas à intempérie em Pisa na Itália. Isto deve-se às condições climáticas da cidade de Porto Alegre no Brasil, serem mais severas, como temperaturas mais elevadas, maior índice de precipitação de chuva e radiação ultravioleta.

As condições ambientais durante os 100 dias de exposição foram realizadas nas mesmas estações (inverno-primavera), mas com posições geográficas diferentes, em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil. Porém o Brasil é um país tropical, onde as estações do ano apresentam períodos intercalados de dias frios e quentes, podendo ocorrer grandes variações de temperaturas em apenas um único dia, principalmente na região sul do Brasil, onde está localizada a cidade de Porto Alegre.

A comparação das alterações climáticas em que os filmes foram expostos durante 100 dias no Brasil e na Itália, pode ser observada na Figura 69a-c, onde é possível observar que no período de inverno-primavera no Brasil apresentaram maiores médias de temperaturas (~16°C: Brasil e ~9°C: Itália), maior índice de radiação UV (~7 mn: Brasil e ~4 mn: Itália) quando comparado a este mesmo período das amostras expostas a intempérie na Itália. Constatou-se que a média de precipitação de chuva da cidade de Pisa na Itália foi maior que em Porto Alegre no Brasil, sendo de aproximadamente 8 mm, enquanto que no Brasil a média foi de aproximadamente 6 mm. Portanto, o fato da temperatura na cidade de Porto Alegre no Brasil ser maior que em Pisa na Itália, pode ser um fator relevante a ser considerado na fragilidade apresentada pelas amostras exposta as condições ambientais do Brasil.

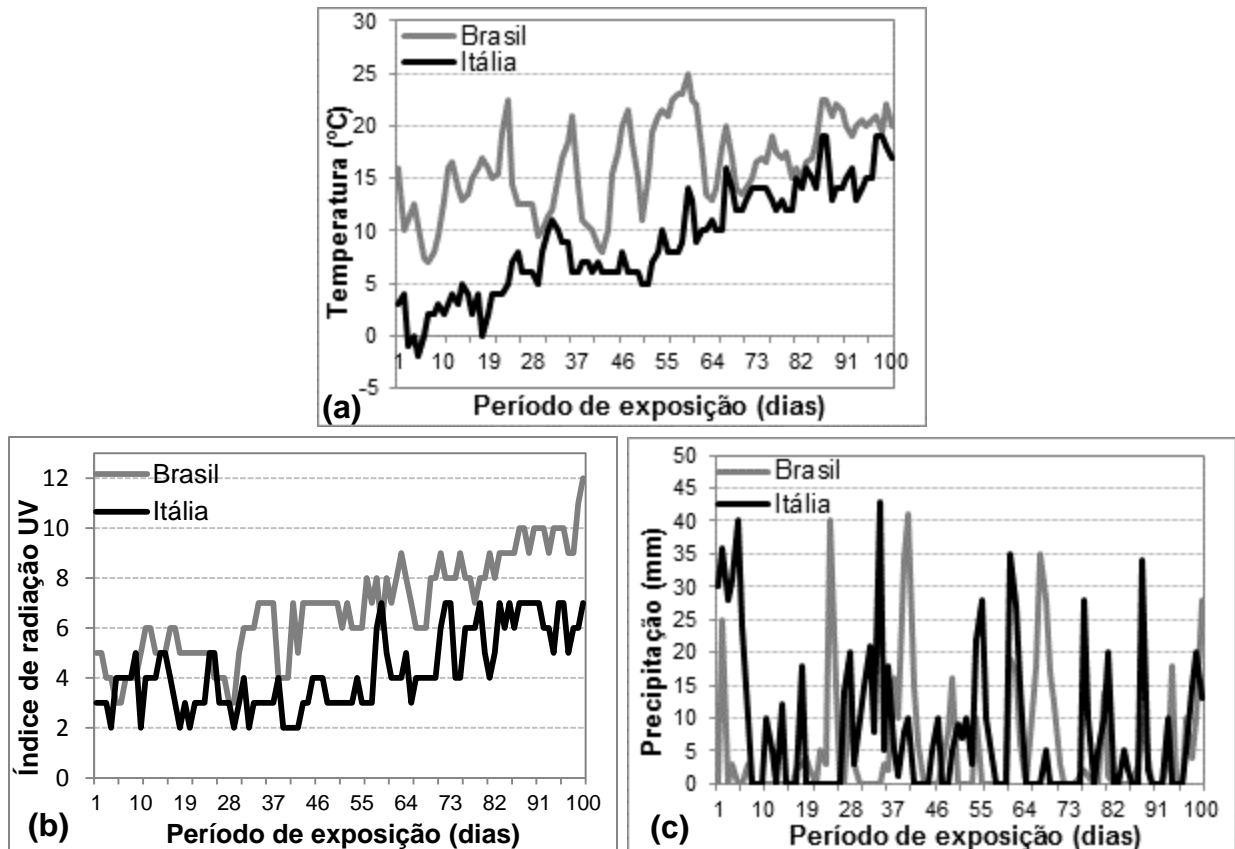


Figura 69 – Comparação das condições climáticas no período de 100 dias em que os filmes de PP ficaram expostas ao intemperismo natural na cidade de Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil: (a) temperatura, (b) índice de radiação UV, (c) precipitação.

Na Figura 70 podem ser observadas as fotografias dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição ao intemperismo natural da Itália e do Brasil. Nota-se que as amostras expostas as condições ambientais da Itália apresentaram maior deformação da superfície e quebra das amostras, do que as expostas ao intemperismo no Brasil. Situação inversa do que ocorreu com os filmes aditivados com o pró-degradante orgânico. Este fato pode ser devido aos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico ser mais sensível fotodegradação, como a radiação ultravioleta e a altas temperaturas, visto que essas condições da cidade de Porto Alegre no Brasil apresentaram serem maiores que as da cidade de Pisa na Itália.

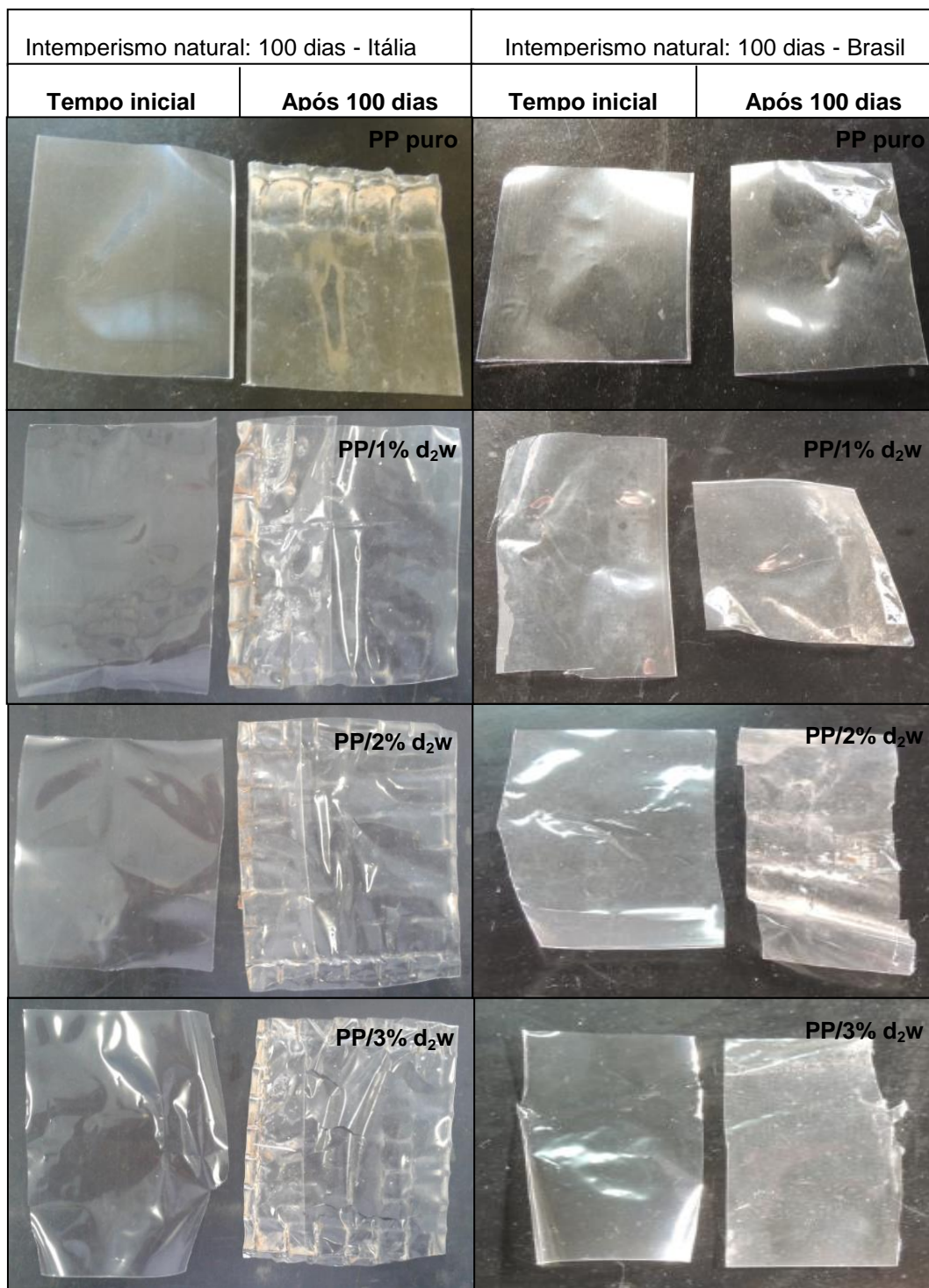


Figura 70 - Fotografias dos filmes no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao envelhecimento natural as condições ambientais da cidade de Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil: (a) PP/ 1% comercial ($d_2w^{\text{®}}$); (b) PP/ 2%comercial ($d_2w^{\text{®}}$) e (c) PP/ 3% comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

A Tabela 7 apresenta os resultados na viscosidade intrínseca e da massa molar viscosimétrica dos filmes de PP no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.

Nota-se que as variações dos valores da viscosidade intrínseca indicam conseqüentemente à redução da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PP, mostrando a diminuição do tamanho das cadeias moleculares e a cisão das cadeias, indicando a degradação dos filmes de PP após o processo de exposição ao intemperismo natural, em condições ambientais de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil.

Tabela 7 – Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.

Amostras	Tempo inicial		100 dias exposto ao intemperismo natural: Itália		100 dias exposto ao intemperismo natural: Brasil	
	[η] dL/g	Mv (g/mol)	[η] dL/g	Mv (g/mol)	[η] dL/g	Mv (g/mol)
PP puro	0,9180	79.862	0,9995	88.718	0,8926	77.015
PP/ 1% orgânico	0,9363	81.763	0,5298	40.123	0,5426	41.338
PP/ 2% orgânico	0,9814	86.715	0,3800	26.488	0,4922	36.596
PP/ 3% orgânico	0,8758	75.208	0,4750	34.972	0,5373	40.834
PP/ 1% d ₂ w [®]	0,9180	79.765	0,4212	30.121	0,5931	46.202
PP/ 2% d ₂ w [®]	0,9530	83.589	0,5890	45.803	0,7120	58.016
PP/ 3% d ₂ w [®]	1,0100	90.463	0,57300	44.273	0,6560	52.426

O filme de PP puro apresentou variação na massa molar viscosimétrica de 79.862 g/mol para 88.718 g/mol, após intemperismo natural da Itália e de 77.015g/mol em condições ambientais do Brasil. Esses resultados podem indicar que as condições ambientais de Porto Alegre no Brasil, como temperatura, umidade, poluição e outros fatores, foram mais agressivos que os de Pisa na Itália, influenciando na degradação do filmes de PP puro.

Constatou-se que os filmes de PP aditivados com os pró-degradantes orgânico e comercial (d₂w[®]), apresentaram aumento dos valores de massa molar viscosimétrica ainda no tempo inicial, sem degradação, exceto o filme contendo 3% do pró-degradante

orgânico. Este fato pode estar relacionado com a etapa inicial de preparação dos filmes, por terem sido submetidos às condições de processamento e desta forma ter ocorrido reações químicas secundárias, que resultou no aumento da massa molar viscosimétrica.

Observa-se que em ambos os filmes aditivados com o pró-degradante orgânico, como com o comercial ($d_2w^{\text{®}}$), houve a redução dos valores da massa molar viscosimétrica média após expostos às condições ambientais da Itália e do Brasil, ao comparar com as amostras sem exposição. Essa redução foi mais evidente nas amostras modificadas com o pró-degradante orgânico após exposição ao intemperismo natural de Pisa na Itália.

Durante o processo de fotodegradação natural dos filmes, acredita-se que os mesmos ficaram expostos à radiação solar, temperatura, poluentes, umidade, ventos, contaminantes entre outros fatores, que influenciaram na quebra das ligações e na redução da massa molar tornando-os mais frágeis e fragmentados [108]. Destacando-se que os fatores ambientais da cidade de Pisa na Itália, por terem sido mais intensos que os de Porto Alegre no Brasil, e resultaram na maior diminuição da massa molar viscosimétrica do PP.

No estudo realizado por Fontanella e colaboradores [109] sobre a comparação da biodegradação de amostras de PP aditivado com aditivo pró-oxidante, cuja composição é Mn, Mn/Fe e Co, as amostras foram expostas a câmara de radiação ultravioleta, que corresponde a um ano de exposição ao intemperismo natural. Os autores verificaram que a presença do aditivo pró-oxidante reduziu a massa molar das amostras ao comparar com a amostra de PP sem o pró-oxidante e submetido ao mesmo processo de degradação.

Segundo Fehine e colaboradores [110] os pró-degradantes atuam no material poliméricos como indutores de oxidação, levando a diminuição do peso molecular. Desta forma, com a redução do peso molecular e os polímeros oxidáveis são responsáveis pela biodegradação do material polimérico, pois as cadeias de carbonos serão os nutrientes para os micro-organismos, uma vez que o polímero é inferior a

~1000.

Na Figura 71 pode ser observado o nível de degradação, através do índice de carbonila (IC), dos filmes expostos durante o período de 100 dias ao envelhecimento natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.

Constatou-se aumento no nível de oxidação em ambos os filmes após exposição ao intemperismo natural, tanto nas condições ambientais de Pisa na Itália, como nas de Porto Alegre no Brasil, sendo mais evidente nas amostras modificadas, indicando a ação dos agentes pró-degradantes, orgânico e comercial. O aumento do IC dos filmes expostos ao intemperismo natural pode ser atribuído ao processo de cisão de cadeia decorrentes da oxidação natural e à presença do pró-degradante orgânico e comercial, os quais tem a função de acelerar o mecanismo de degradação oxidativa, produzindo fragmentos de tamanho menor e moléculas mais facilmente cristalizáveis.

Entretanto, o índice de carbonila (IC) foi maior nos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico após exposto ao envelhecimento natural de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil, sendo que os valores de IC foram maiores nas amostras contendo 2 e 3% do pró-degradante orgânico exposto ao intemperismo natural do Brasil. Este nível de degradação dos filmes de PP pode ter sido influenciado pelo pró-degradante orgânico, que ao ser exposto as condições ambientes como a irradiação ultravioleta, induziu a oxidação das amostras formando os grupos carbonila.

Yang e Ding [111] fizeram um estudo comparativo das amostras de PP expostas ao intemperismo natural e acelerado em câmara de radiação ultravioleta. Após análise de FTIR, os autores observaram que em ambos os ambientes ocorreu à formação de grupos carbonila, no qual ocorreu aumento com o tempo de exposição. Esse comportamento foi observado em ambas as condições de exposição à foto-oxidação, o que confirma uma boa correlação entre os testes de intemperismo natural e o acelerado.

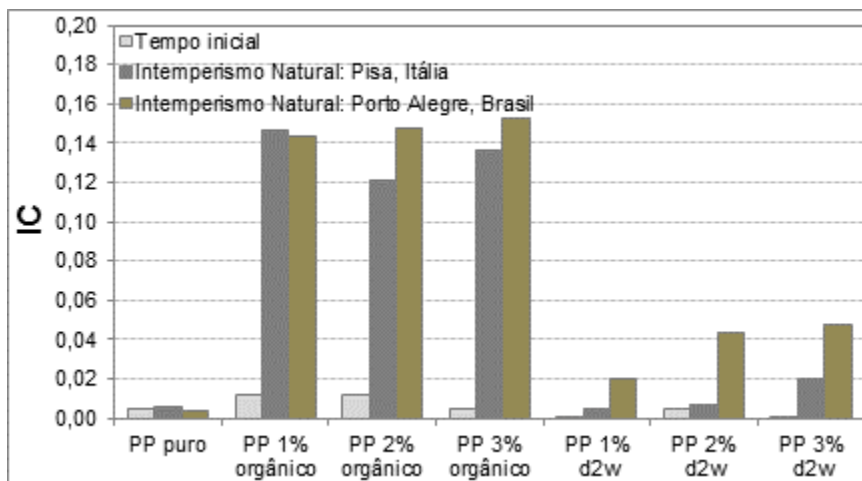


Figura 71 - Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP no tempo inicial e após o período de 100 dias de exposição ao envelhecimento natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.

O espectro apresentado na Figura 72a-b apresenta as mudanças ocorridas nos filmes de PP puro (no tempo inicial e após degradação), PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial após exposição de 100 dias ao intemperismo natural de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil. Nota-se nos espectros o aumento da área da banda em 1714 cm^{-1} , possivelmente referente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), que podem ser percebidos em todos os filmes após degradação, sendo mais evidente nos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico, pois possuem esses picos com maior intensidade ao comparar com o filme de PP puro e PP aditivado com o pró-degradante comercial ($\text{d}_2\text{w}^{\text{®}}$).

A intensidade desses picos na região da carbonila pode ser atribuída ao crescimento na geração de compostos decorrentes do processo de degradação do PP em função do tempo de exposição às condições de intemperismo natural, desta forma essas mudanças confirmam a degradação dos filmes de PP.

A Figura 73 apresenta os valores do grau de cristalinidade dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($\text{d}_2\text{w}^{\text{®}}$) no tempo inicial e após 100 dias exposição ao intemperismo natural em Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.

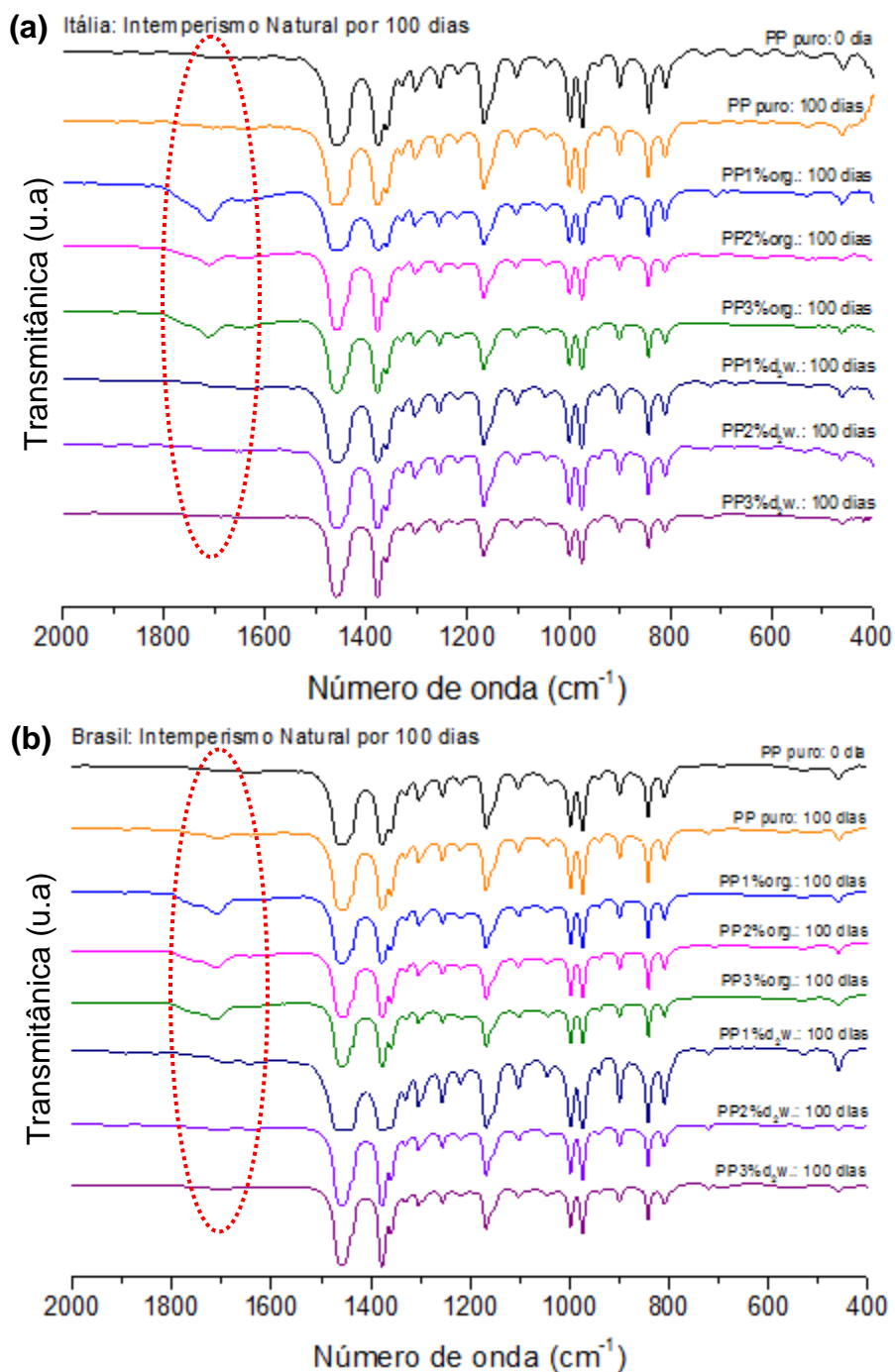


Figura 72 – Espectro de FTIR das bandas de carbonila (entre 1690 – 1780 cm^{-1}) após exposição ao intemperismo natural durante 100 dias: (a) amostras expostas ao intemperismo natural em Pisa, na Itália e (b) amostras expostas ao intemperismo natural em Porto Alegre, no Brasil.

Observa-se que ambos os filmes apresentaram aumento nos valores de X_c após exposição às condições ambientais da Itália e do Brasil. Segundo Santos e colaboradores [112], esse aumento nos valores de cristalinidade pode ser devido à mobilidade das

moléculas menores, no qual resulta no envelhecimento dos segmentos da fase amorfa que permitem que a cristalização continue até um nível maior.

Entretanto os filmes aditivados após exposição ao intemperismo de Pisa na Itália apresentaram maiores valores do X_c . Este fato pode ser devido às amostras apresentarem menor massa molar, ou seja, apresentaram uma redução de moléculas com alta massa molar, para dar formação a um maior número de cadeias com menor massa molar, o que pode estar associado à cisão de cadeias com o aumento do número total de moléculas no polímero, que conseqüentemente irá aumentar com a quebra das cadeias seguida de subsequente recristalização de cadeias menores, levando ao polímero remanescente maior tendência à reorganização o que explicou o aumento de cristalinidade [36].

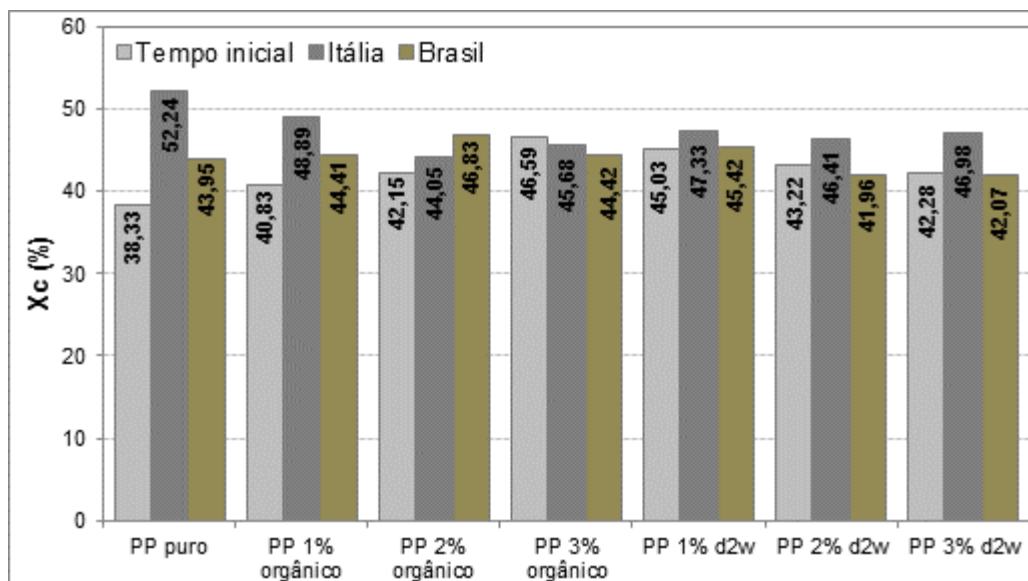


Figura 73 – Grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural nas condições ambientais de Pisa na Itália e em Porto Alegre no Brasil.

A temperatura de fusão (obtidas na primeira corrida) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial no tempo inicial e após serem expostas as condições de intemperismo natural de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil são apresentados na

Figura 74.

Conforme mostra a Figura 74, a T_m do filme de PP puro variaram, de 163,72°C, no tempo inicial para 165°C após condições ambientais de Pisa na Itália e 162,20°C após intemperismo natural de Porto Alegre no Brasil.

Constatou-se que os filmes aditivados apresentaram redução nas temperaturas de fusão após exposição nas regiões geográficas com diferentes condições climáticas, sendo essa diminuição mais evidente nos filmes aditivado com o pró-degradante orgânico e expostas às condições ambientais da cidade de Porto Alegre no Brasil.

Verificou-se que a diminuição da temperatura de fusão e o aumento nos valores do grau de cristalinidade estão atribuídos as condições de degradação abiótica os quais as amostras foram submetidas. Desta forma a queda na T_m pode ser devido às moléculas das amostras poliméricas degradadas possuírem menor massa molar, no qual pode ter formado lamelas cristalinas menos espessas, que necessitam de uma menor energia para se desfazerem [112, 113].

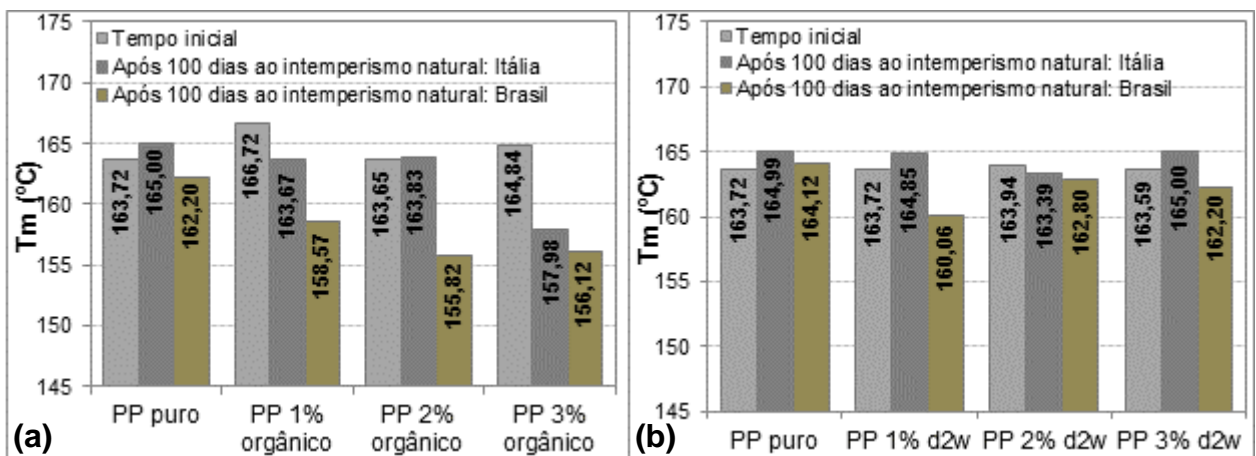
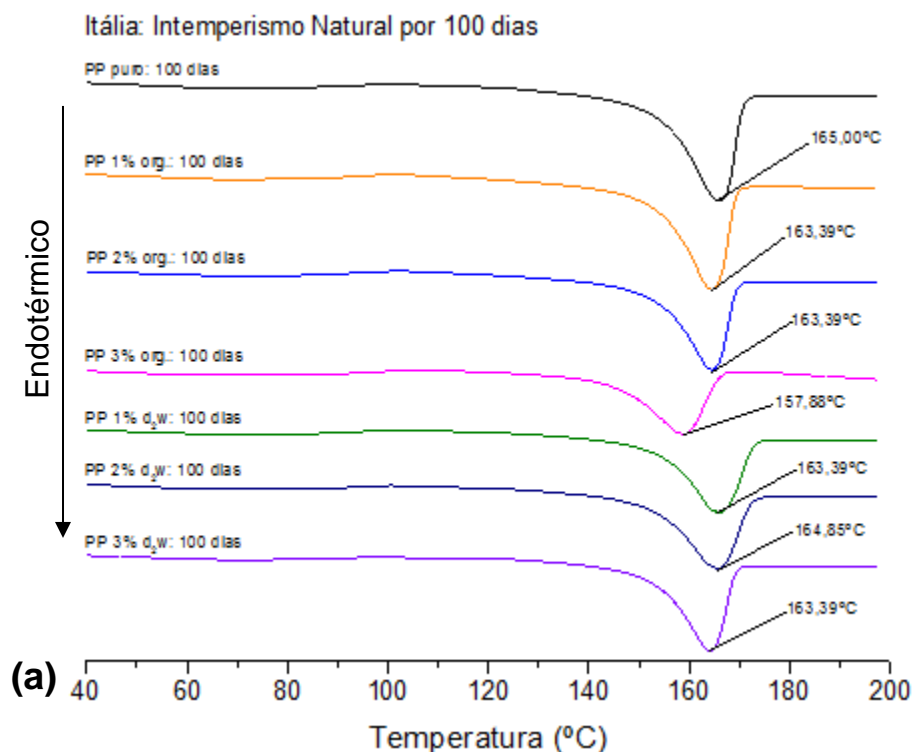


Figura 74 – Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP no tempo inicial, após 100 dias de exposição ao intemperismo natural de Pisa na Itália e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural de Porto Alegre no Brasil: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d_2w ®).

As curvas endotérmicas relativas à 1^o varredura do filme de PP puro e PP aditivado com os pró-degradantes orgânico e comercial podem ser visualizadas na Figura 75. Nas curvas do filme aditivado com 3% do pró-degradante orgânico após exposição ao intemperismo natural de Pisa na Itália, e nas curvas dos filmes de PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico após exposição às condições ambientais de Porto Alegre no Brasil, nota-se um deslocamento das curvas para temperaturas menores, ao comparar com os demais filmes.

Entretanto, observa-se na curva endotérmica do filme de PP contendo 2% do pró-degradante orgânico após exposição ao intemperismo natural de Porto Alegre no Brasil (Figura 75-b) a existência de um ombro no pico de fusão, fato que pode indicar a presença de cadeias poliméricas menores do que a massa molar [114].



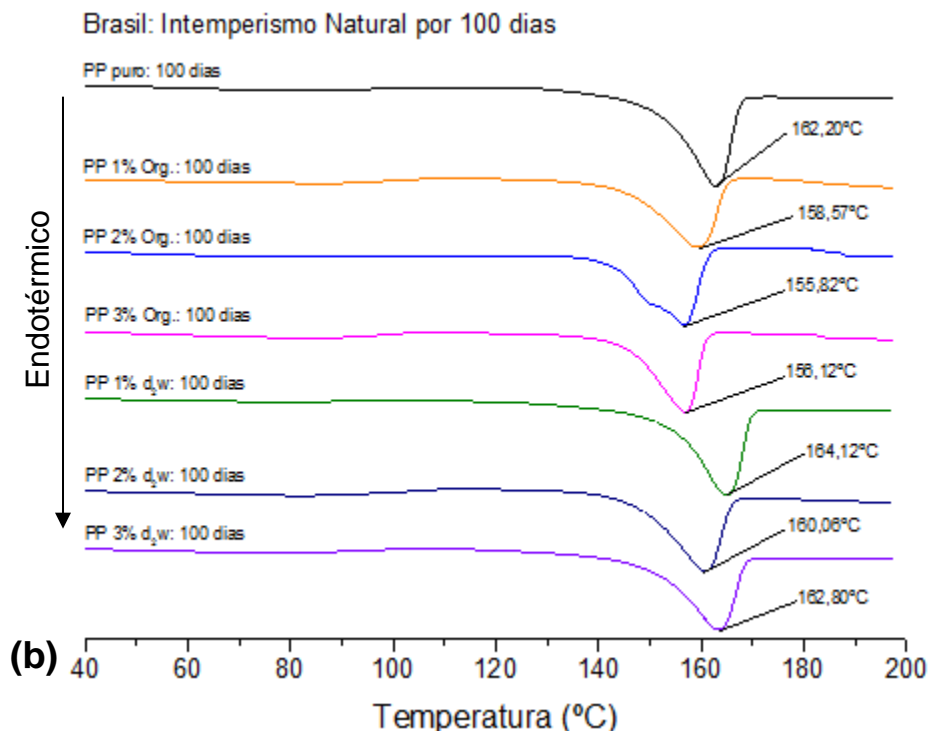


Figura 75 – Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) após: (a) 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Pisa, na Itália e (b) 100 dias de exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre, no Brasil.

As Figuras 76 e 77 apresentam as micrografias dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição de 100 dias ao intemperismo natural em Pisa, na Itália e em Porto Alegre, no Brasil.

Observa-se que o filme de PP puro não apresentou mudanças significativas na superfície após exposto ao intemperismo natural, apenas notou-se a presença de alguns fragmentos na extensão da superfície do filme após exposição de 100 dias nas condições climáticas de Porto Alegre, no Brasil.

Os filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico e comercial (Figuras 76 e 77) apresentaram uma superfície lisa e sem imperfeições antes de serem expostas as condições ambientais da cidade de Pisa na Itália e de Porto Alegre, no Brasil.

As micrografias apresentadas na Figura 76 são referentes ao filme de PP puro e PP aditivado com o pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil. Nota-se que os filmes expostos as condições ambientais da Itália apresentaram fragmentos e detritos na superfície. Já os filmes expostos no mesmo período, mas no intemperismo natural do Brasil, a superfície apresentou ondulações, fissuras e a formação de microporos. Essas diferenças podem ser devido a maior incidência de radiação solar e maiores temperaturas as quais os filmes ficaram expostas no Brasil, que influenciaram no aparecimento de fissuras e orifícios. E o aparecimento de numerosos fragmentos na superfície dos filmes expostos as condições ambientais da Itália, pode ter sido influenciado pelo maior volume de chuvas e temperaturas mais baixas.

Na Figura 77, podem ser observadas as imagens de MEV dos filmes de PP puro e PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após 100 dias de exposição ao intemperismo natural de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil. Verificou-se que ambos os filmes apresentaram mudanças na extensão da superfície morfológica após exposição ao intemperismo natural na Itália e no Brasil. Visto que em ambas as superfícies constataram-se detritos, fragmentos e algumas fissuras.

Ao comparar às micrografias de ambos os filmes aditivados após exposição ao envelhecimento ambiental (teste abiótico), constatou-se que a presença do pró-degradante orgânico e comercial influenciaram na degradação superficial dos filmes de PP, deixando as amostras mais frágeis. Entretanto os filmes aditivados com o pró-degradante orgânico apresentaram maior diferença na superfície morfológica, pois cada condição ambiental tende a produzir um processo de degradação superficial diferente, ou seja, após exposição às condições ambientais de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil, os filmes aditivados com o pró-degradante orgânico mostraram serem mais frágeis após ser submetido as condições de intemperismo natural, apresentando modificações diferentes na morfologia após serem expostos ao maior volume de precipitação e condições mais bruscas de radiação UV e temperatura.

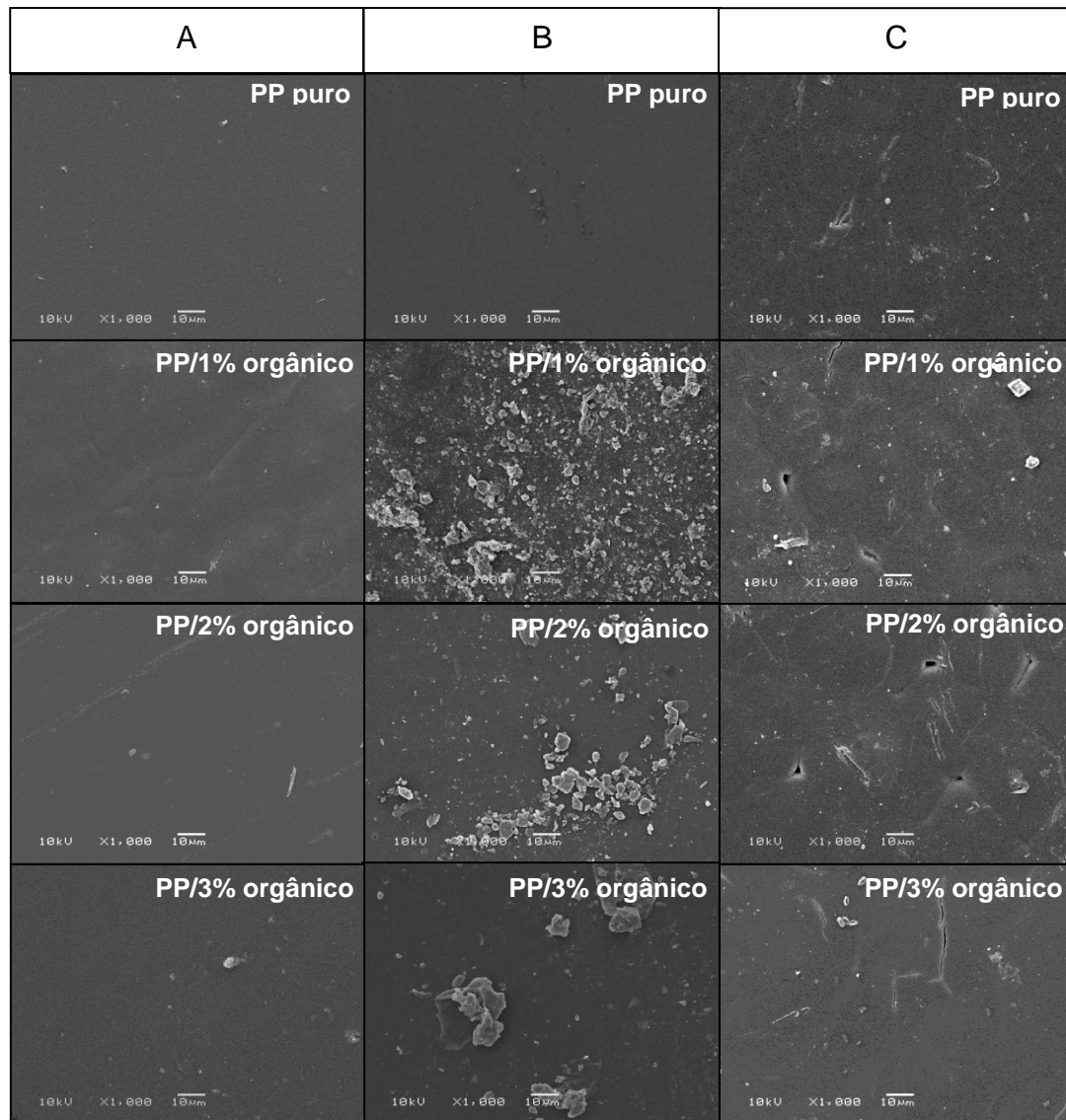


Figura 76 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico: (A) no tempo inicial (B) após 100 dias exposto ao intemperismo natural de Pisa na Itália e (C) após 100 dias exposto ao intemperismo natural de Porto Alegre no Brasil.

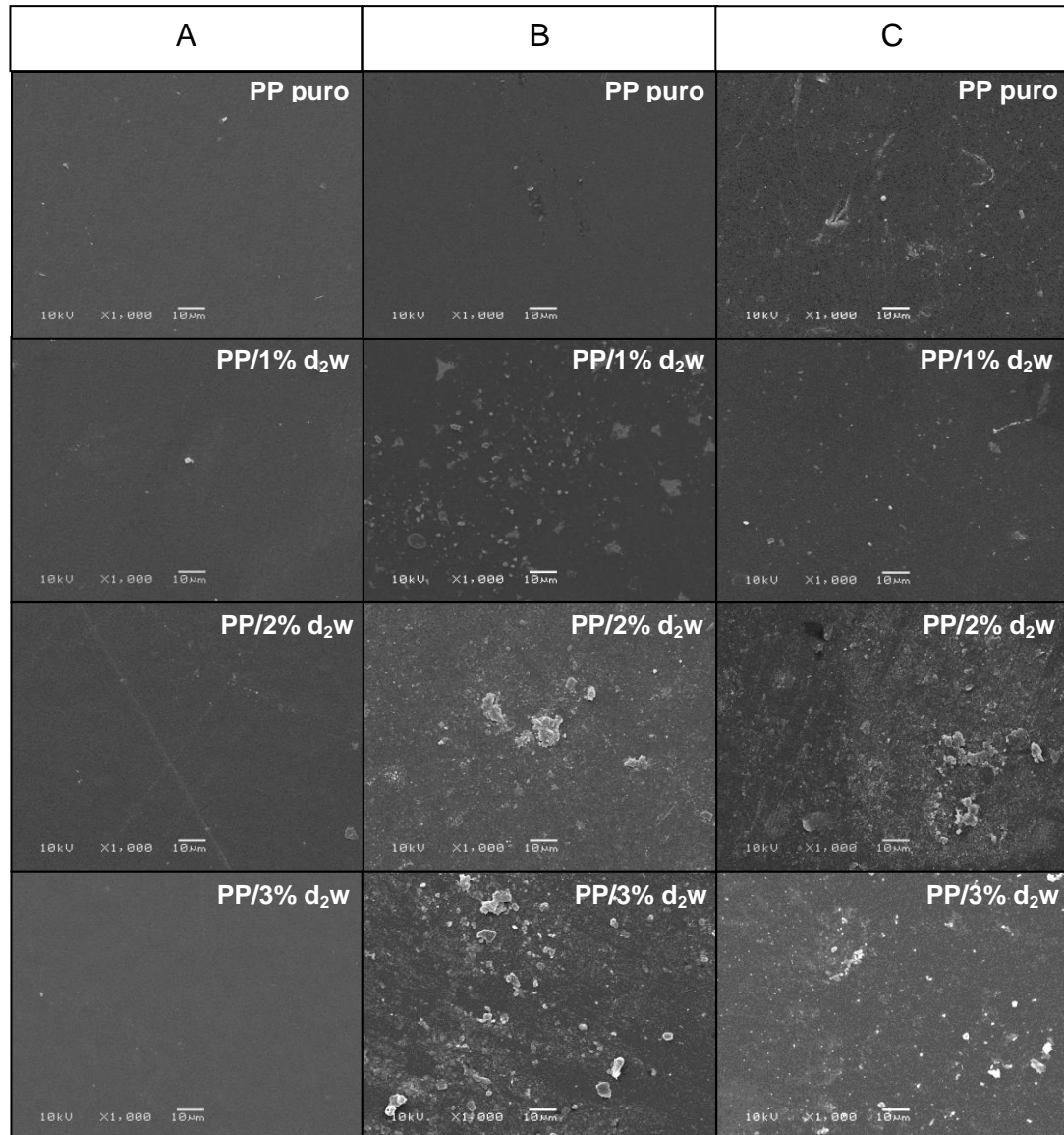


Figura 77 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d₂w[®]): (A) no tempo inicial (B) após 100 dias exposto ao intemperismo natural em Pisa na Itália e (C) após 100 dias exposto ao intemperismo natural em Porto Alegre no Brasil.

5.4.3 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme submetidas à câmara de radiação UV

Durante o processo de degradação de polímeros, como o polipropileno, há formação de grupos carbonila (1715 cm^{-1}) e estes podem ser monitorados para quantificar a extensão da degradação química e o índice de carbonila (IC) através da técnica de FTIR, além de auxiliar na identificação de grupos funcionais gerados na degradação abiótica e biótica.

A Figura 78 mostra a variação do índice de carbonila (IC) com o aumento do tempo de exposição (0, 120, 240, 360 e 480 horas) à fotodegradação em câmara de radiação ultravioleta dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP modificado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

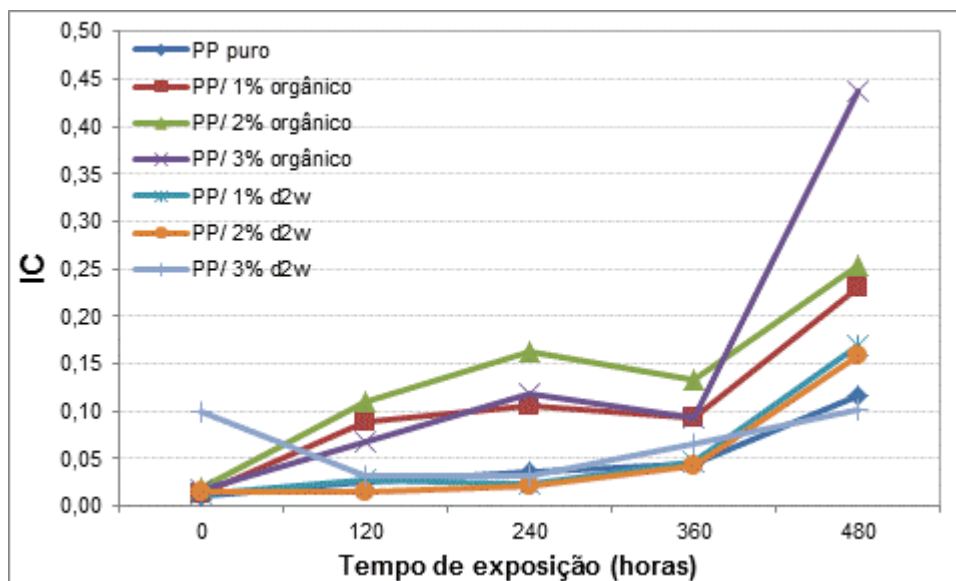


Figura 78 - Índice de carbonila dos filmes de PP no tempo inicial e após 120, 240, 360 e 480 horas de exposição em câmara de irradiação UV, realizado em Pisa na Itália.

Através dos índices de carbonila (IC) exibidos na Figura 78, verificou-se que o filme de PP puro apresentou aumento constante nos valores de IC, do tempo inicial até o maior tempo de radiação, 480 horas, na câmara de radiação UV. Neste caso, os grupos carbonila podem ter se originado durante a primeira etapa do processamento do

filme, ou o polímero pode ter sido contaminado durante o processamento, e esta contaminação pode ter atuado como iniciador, visto que, as reações fotoquímicas são promovidas por meio do mecanismo de iniciação. Desta forma, os grupos carbonila podem ter sofrido as reações de Norrish e terem iniciado a degradação do filme de PP [36].

Observa-se na Figura 78 que os filmes de PP aditivados apresentaram maior nível de degradação com o aumento do tempo de exposição, pois os grupos carbonila são formados à medida que as amostras são expostas ao envelhecimento, ou seja, a processos de degradação por um determinado período de tempo. Sendo assim, verificou-se que a cinética de formação de carbonila é mais rápida em ambos os filmes, com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, sendo mais evidente nos filmes aditivados, indicando a ação dos agentes pró-degradantes (orgânico e comercial) em originar a reação de degradação.

Segundo estudo realizado por Rabello [103], a fotodegradação do PP pode ser entendida como um processo heterogêneo, ou seja, as reações oxidativas geram vários grupos químicos, como por exemplo: éster, aldeído, carbonila e hidroperóxidos, na estrutura molecular do PP, que são dispostos ao longo da cadeia polimérica. Desta forma, o PP não absorve radiação ultravioleta suficiente para causar a cisão homolítica. Sendo assim, a etapa de iniciação da fotodegradação ocorre através de impurezas (denominadas cromóforos) como resíduos de catalizadores e hidroperóxidos produzidos no processamento, neste caso a presença dos aditivos pró-degradante (orgânico e comercial) podem ter sido os iniciadores do processo de fotodegradação das amostras na forma de filme.

Verificou-se que os filmes aditivados com o pró-degradante orgânico apresentaram a maior cinética de formação de carbonila após exposição à radiação UV, pois a presença do pró-degradante orgânico pode ter acelerado a degradação fotoquímica dos filmes de PP. Desta forma, o filme de PP com o pró-degradante orgânico foram ativados quando exposto a radiação UV e na presença de oxigênio, ocorrendo à degradação da amostra.

Estudo realizado por De Paoli [36] indicam que o PP puro após exposto a luz ultravioleta tem a cinética mais lenta de formação de carbonila. Porém em blendas de PP e PS, ocorreu aumento da formação de carbonila, pois o poliestireno absorve luz e forma um estado excitado com energia, que pode ser transferida para estados excitados localizados em grupos de carbonila presentes no PP, formados durante a degradação termo-oxidativa da blenda na sua preparação por extrusão. A partir desses estados excitados, localizados no PP, propagam-se as reações de foto-oxidação. Sendo assim, o autor observou que quanto maior o teor de PP na blenda, mais rápida é a cinética de formação de carbonila [115]. Desta forma, constatou-se que blendas preparadas com um agente compatibilizante este efeito é mais relevante, pois há uma maior interação entre as fases. Sendo assim, o aditivo pró-degradante orgânico utilizado como agente oxidante no filme de PP, pode ter agido da mesma maneira que o agente compatibilizante agiu na blenda de PP/PS, porém com função de acelerar a degradação da amostra de PP, agindo como um agente funcionalizante.

A degradação com a radiação UV, após 480 horas de exposição, dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), foram acompanhadas pelas medidas dos espectros de infravermelho, que podem ser observados na Figura 79. Nota-se em ambos os espectros a variação da absorbância entre $1780-1690\text{ cm}^{-1}$, referente à formação de grupos (-C=O) em função do tempo de radiação, possivelmente devido à cisão das cadeias, os quais podem resultar no mecanismo de degradação do tipo *Norrish II*.

Verificaram-se no espectro bandas mais intensas e largas na região da carbonila, nos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico após a exposição de 480 horas em câmara de irradiação UV (Figura 79-a). Este fato pode estar relacionado à influência do pró-degradante orgânico presente nos filmes de PP que após a exposição à irradiação UV por 480 horas, acelerou a fotodegradação, resultando em produtos de degradação, como a carbonila. Conseqüentemente ocorreu o aumento do índice de carbonila, os quais os resultados que já foram discutidos anteriormente.

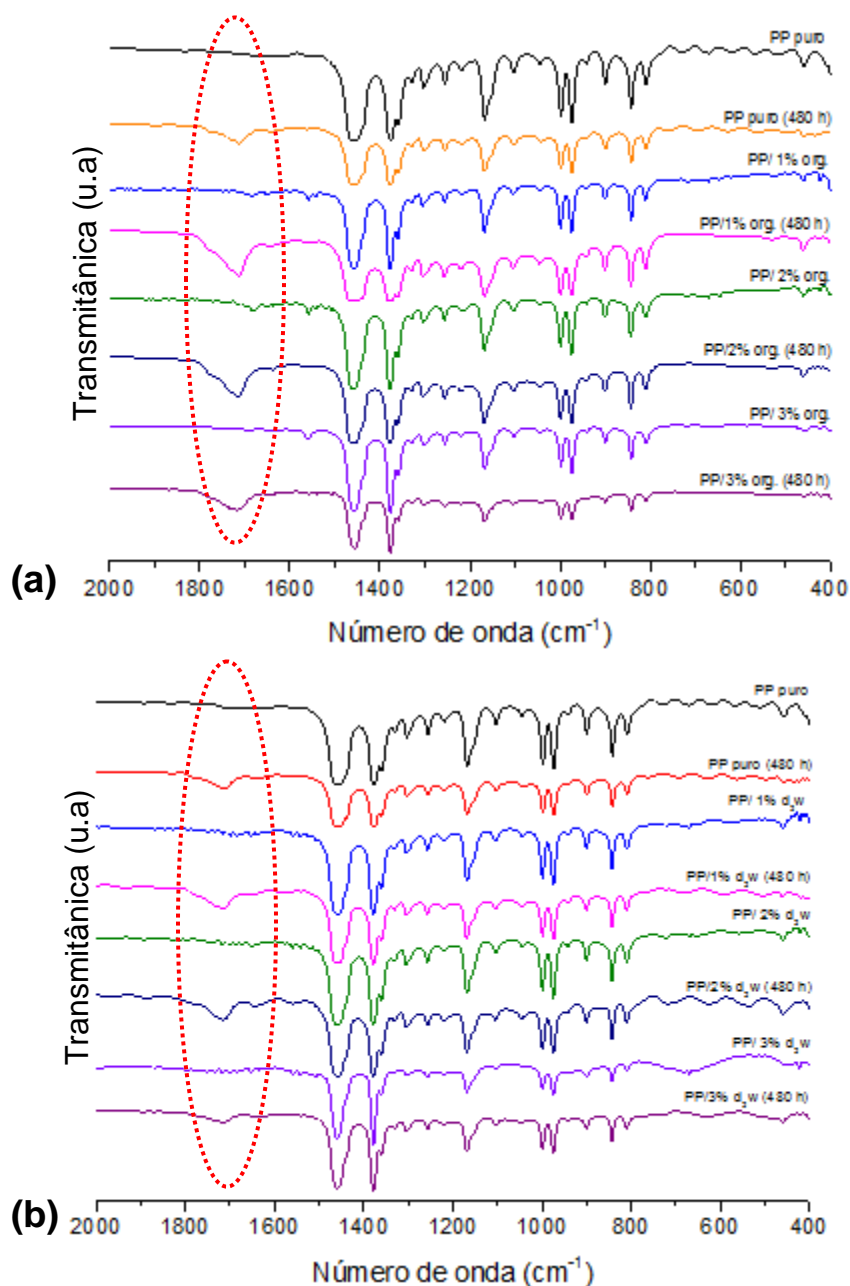


Figura 79 – Espectro de FTIR das bandas de carbonila (entre 1690 - 1780 cm⁻¹) no tempo inicial e após 480 horas de exposição em câmara de irradiação UV, dos filmes: (a) PP puro e PP 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e (b) PP puro e PP 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d₂w[®]).

Na Figura 80 pode ser observado a variação nos valores do grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d₂w[®]), no tempo inicial e após 120, 240, 360 e 480 horas de exposição na câmara de radiação UV.

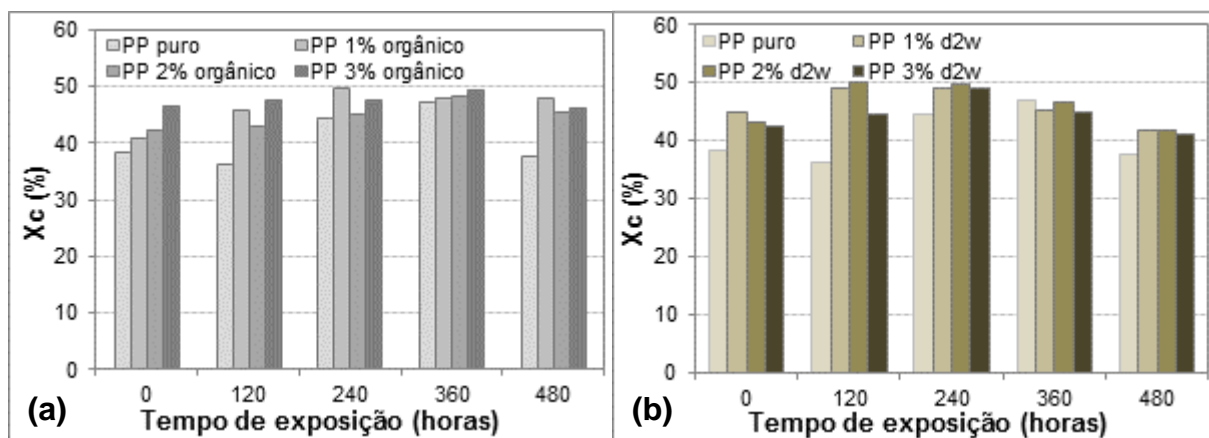


Figura 80 - Grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP no tempo inicial e após exposição à câmara de radiação UV por 120, 240, 360 e 480 horas: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d_2w).

Nota-se que em ambos os filmes de PP aditivados com os pró-degradantes, orgânico e comercial (d_2w), no tempo inicial, apresentaram leve aumento na cristalinidade ao comparar com o filme de PP puro. Este fato pode ser devido à presença do aditivo pró-degradante, tanto o orgânico como o comercial, no filme de PP que durante o processamento ficaram expostos a fatores, como temperatura e tensão mecânica, iniciando um processo de degradação.

Os filmes de PP puro apresentaram um decréscimo de 5,91% após 120 horas de exposição à irradiação UV. Mas após os períodos de 240 e 360 horas ocorreu um aumento de 13,80% e 18,63% nos valores de X_c , respectivamente. Porém após exposição de 480 horas foi constatado novamente um decréscimo de aproximadamente 1,80% no X_c com relação ao tempo inicial, pois a radiação UV, afetou as regiões amorfas do polipropileno, rompendo suas cadeias poliméricas, seguida da recristalização de cadeias menores; isso levou ao polímero remanescente a uma reorganização com aumento de sua cristalinidade. Porém as regiões amorfas possuem certo limite, e após um tempo de cristalização tendem a diminuir o grau de cristalinidade devido ao alto nível de degradação [36, 98].

Os valores do X_c apresentado na Figura 80-a são referentes aos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição na câmara de irradiação UV. Verificou-se que ambos os filmes aditivados

com o pró-degradante orgânico apresentaram aumento no grau de cristalinidade. Este mesmo comportamento pode ser observado na Figura 80-b, referente às variações dos valores do X_c dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), antes e após exposição na câmara de radiação UV.

Constatou-se que em ambos os filmes de PP apresentaram aumento nos valores de X_c após a exposição de 120 até 360 horas, mas após este período notou-se um decréscimo no grau de cristalinidade e assim permaneceu constante, com uma leve diminuída nos valores até a exposição de 480 horas. Este fato foi similar ao que ocorreu com o filme de PP puro após a exposição em diferentes tempos à radiação UV, porém os filmes aditivados apresentaram menores percentuais de alteração, entre os diferentes tempos de exposição, quando comparadas ao filme de PP puro. Sendo assim a presença dos pró-degradantes, orgânico e comercial ($d_2w^{\text{®}}$), após as tensões mecânicas e a exposição à irradiação UV podem ter acelerado a fotodegradação dos filmes de PP, devido à diminuição na barreira de energia para a reação química ou a uma menor taxa de recombinação dos radicais livres, pois a radiação ultravioleta apresenta ligações químicas tensionadas nos segmentos moleculares dos emaranhados, que seriam atacadas preferencialmente, já que as tensões localizadas poderiam ter efeitos similares a tensões externas na reatividade de ligações tensionados do PP semi-cristalino [98].

Após a variação do X_c em um tempo curto de indução a cristalinidade (até a exposição de 240 horas) que aumentou até atingir um valor constante (480 horas). Segundo Rabello e White [98], esse tempo de indução pode ser relacionado com a redução da massa molar enquanto que a existência de um valor limite de cristalinidade foi atribuída à crescente presença de reações químicas (grupos carbonila e hidroperóxidos) nas moléculas.

A Figura 81 apresenta a variação das temperaturas de fusão (T_m) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição de 120, 240, 360 e 480 horas em câmara de radiação UV.

Observa-se que em ambos os filmes de PP ocorreram diminuição da T_m com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, sendo mais evidente nos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico. Este fato pode estar relacionado à presença do aditivo pró-degradante orgânico nos filmes de PP que influenciaram na degradação das amostras, refletindo nas temperaturas de fusão, devido ao processo de cisão das cadeias poliméricas sofridas pelos filmes após exposição à radiação ultravioleta.

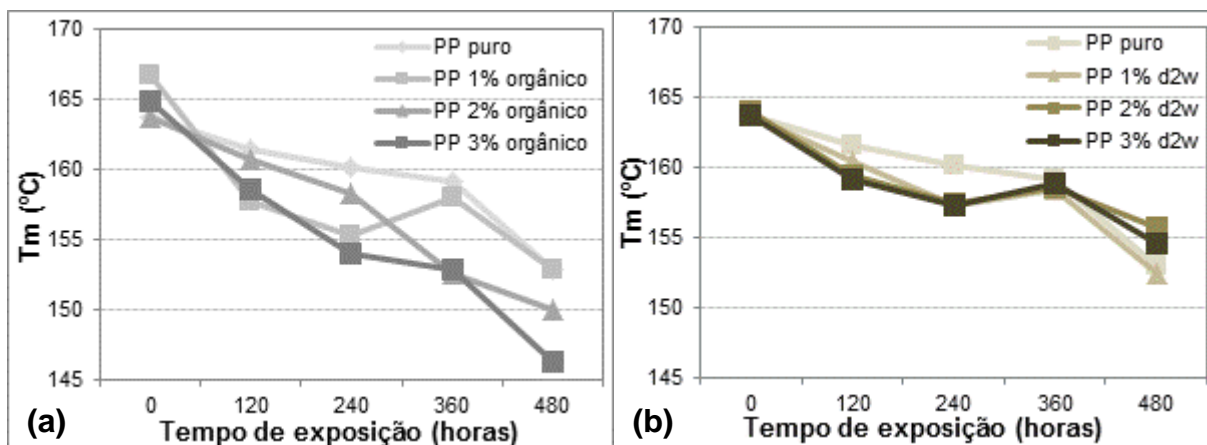


Figura 81 - Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP, no tempo inicial e após exposição à câmara de radiação UV por 120, 240, 360 e 480 horas: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

Na Figura 82 podem ser observadas as curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição de 480 horas à câmara de irradiação UV. Observam-se mudanças nas fusões endotérmicas dos filmes de PP após envelhecimento acelerado em câmara de radiação UV, que podem estar relacionadas aos tamanhos dos cristalitos, devido à cisão das cadeias poliméricas. Nota-se que essa diminuição das T_m são mais pronunciada nos filmes aditivados com o pró-degradante (orgânico e comercial), devido a estes acelerarem a reação de degradação oxidativa ativados pela exposição à radiação UV.

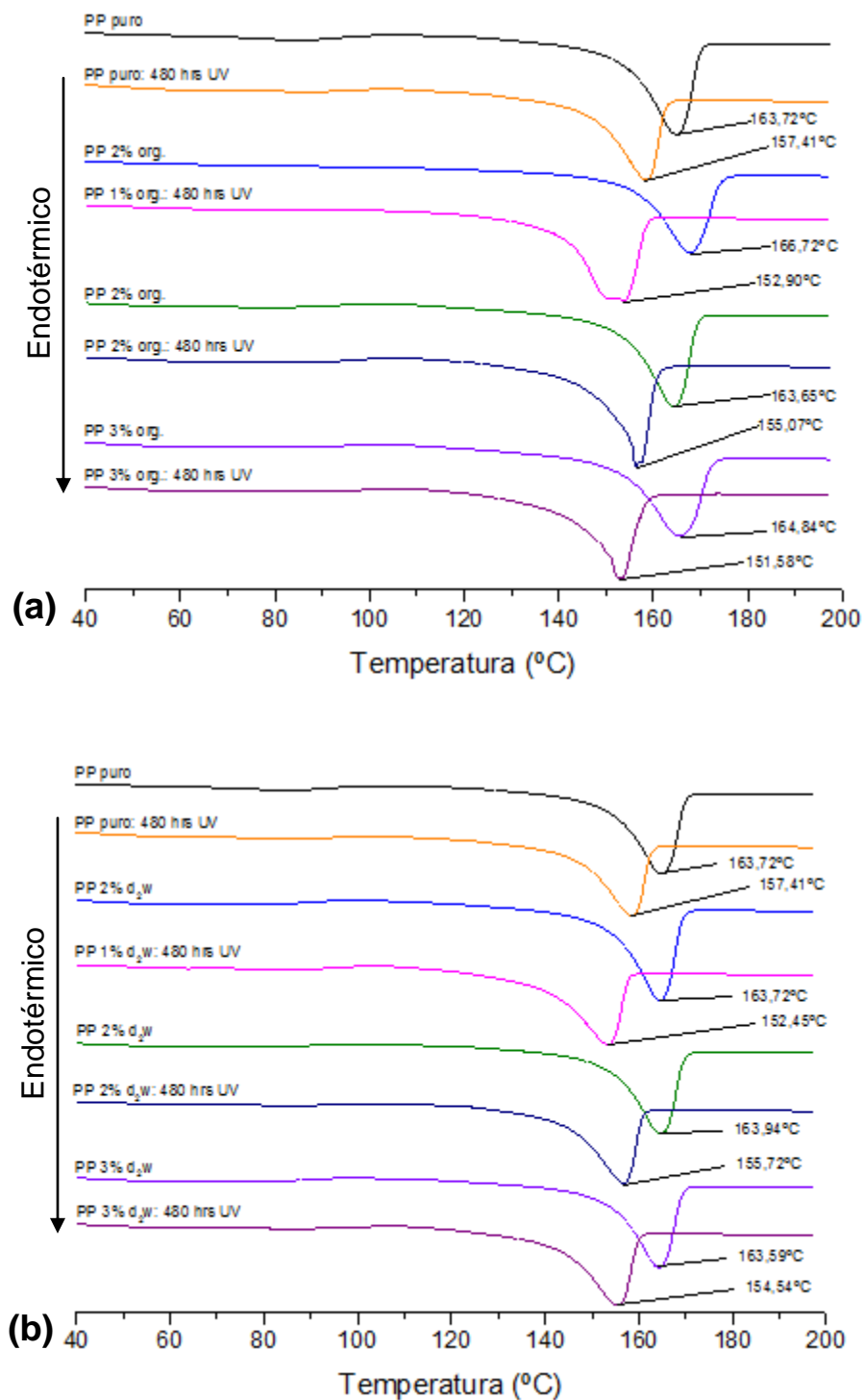


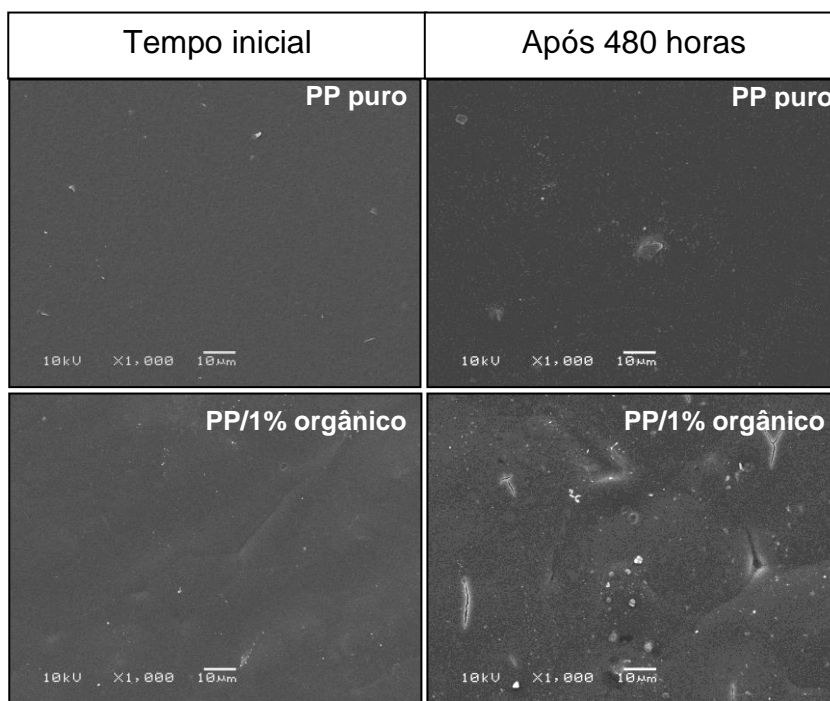
Figura 82 - Curvas endotérmicas de DSC, no tempo inicial e após exposição de 480 horas em câmara de irradiação UV dos filmes de PP: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e (b) PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d_2w [®]).

Resultados semelhantes foram observados no estudo de Fehine e

colaboradores [110] no qual analisou-se a influência da radiação UV de amostras de PP e PP modificado com o aditivo pró-oxidante, cuja composição consiste de estearato de cálcio (CaSt_2) e Co_3O_4 . As amostras foram expostas a radiação UV por 56 dias, após este tempo os autores verificaram que com o aumento da radiação ocorreu diminuição da T_m e aumento da cristalinidade em ambas as amostras. No entanto o efeito da radiação UV foi mais intenso para a amostra de PP modificado com o pró-oxidante.

As mudanças na superfície morfológica dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($\text{d}_2\text{w}^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição de 480 horas em câmara de radiação ultravioleta podem ser observadas nas Figuras 83 e 84.

Observa-se na Figura 83, que as amostras de PP puro e PP modificado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico apresentaram mudanças em sua superfície após envelhecimento acelerado de 480 horas. Ambos os filmes apresentaram ondulações, detritos e formação de pequenos poros na superfície.



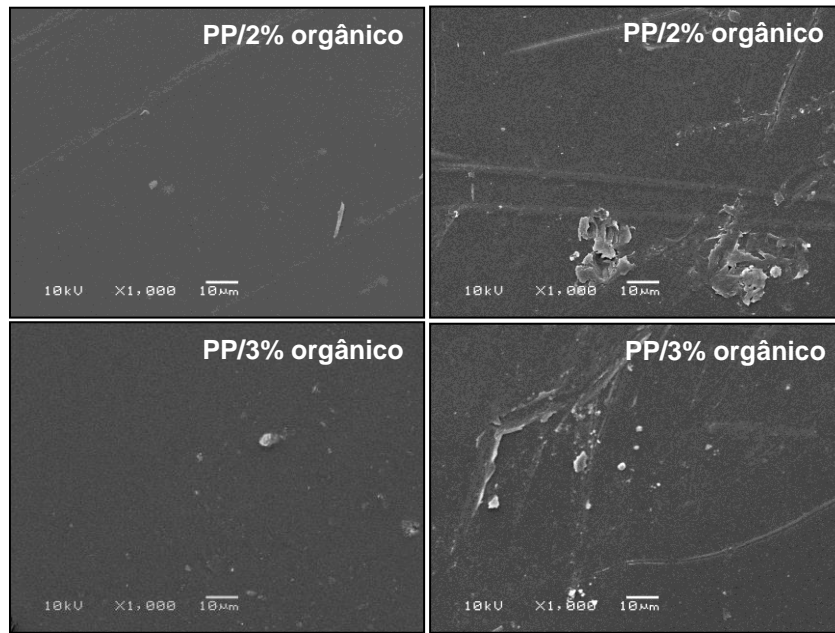
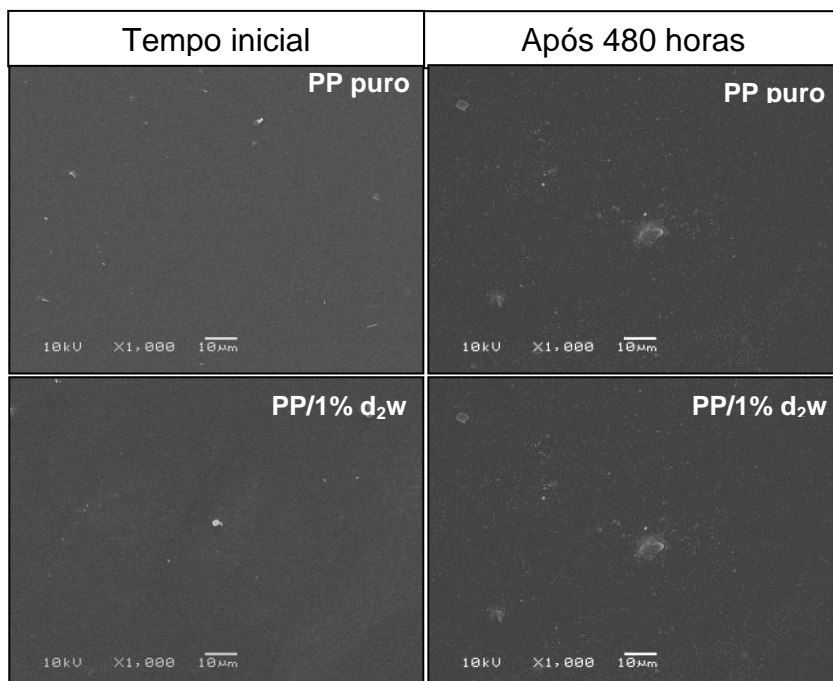


Figura 83 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após 480 horas de exposição na câmara de radiação UV.

A morfologia da superfície dos filmes de PP puro e PP aditivados com o pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), podem ser observadas na Figura 84. Nota-se que ambos os filmes de PP após 480 horas de exposição em câmara de radiação UV apresentaram saliências e detritos em sua superfície, sendo mais evidente no filme aditivado com 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), que apresentou fragmentos, ondulações e fissuras na extensão da superfície.



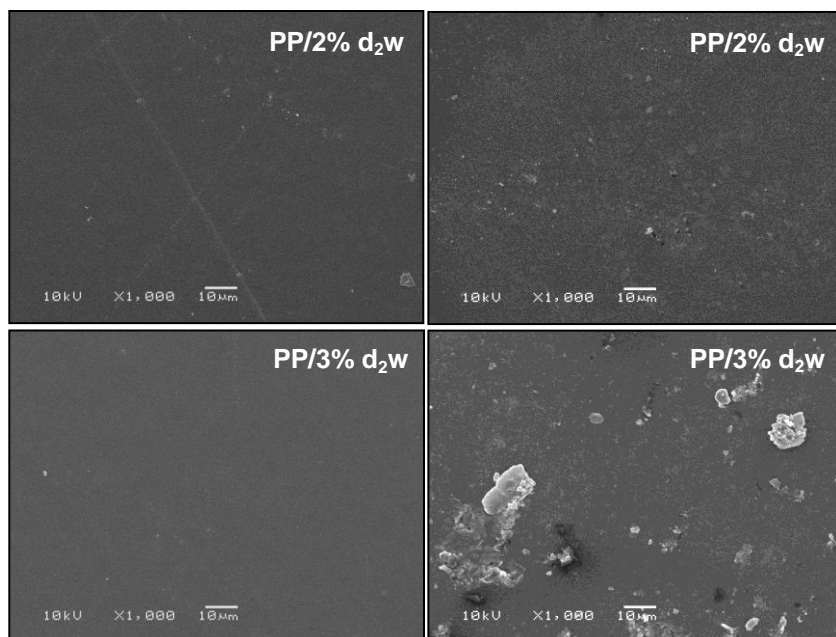


Figura 84 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após 480 horas de exposição na câmara de radiação UV.

5.4.4 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme após compostagem

A Figura 85a-b apresenta o grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) no tempo inicial e após serem submetidos ao sistema de compostagem.

Analisando os filmes de PP puro com os filmes de PP aditivados (aditivo orgânico e comercial) no tempo inicial, sem exposição, observa-se que os filmes aditivados já apresentaram um aumento no valor do X_c , este fato pode ser devido à presença do agente pró-degradante que influenciou no volume livre, com sua diminuição e aumentou a cristalinidade.

A Figura 85-a apresenta os valores do X_c dos filmes de PP puro e de PP aditivado com 1, 2 e 3% do agente pró-degradante orgânico, observa-se o aumento do X_c em ambos os filmes submetidas ao processo de compostagem, sendo mais evidente

nos filme de PP aditivado com 3% do aditivo orgânico que apresentou aumento de 15,51% no Xc após 56 dias submetidos ao sistema de compostagem.

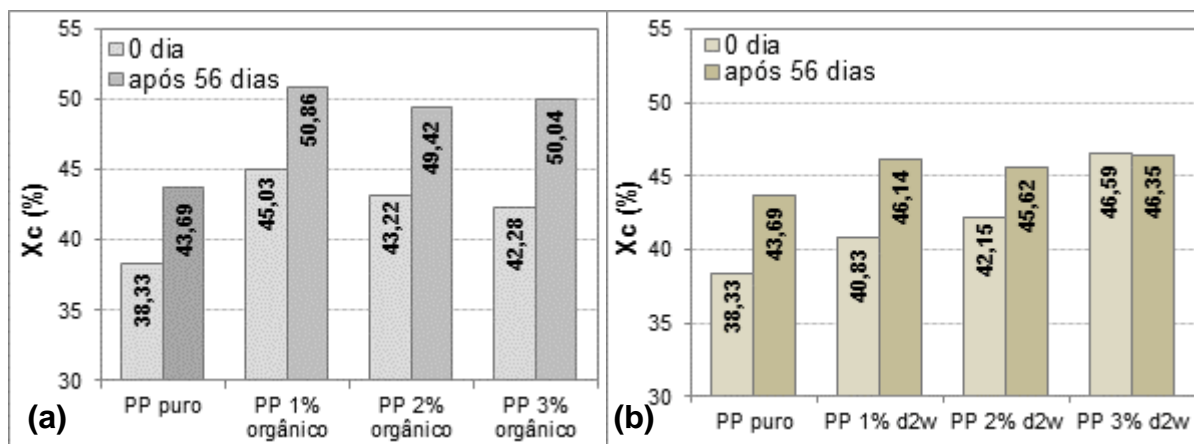


Figura 85 – Grau de cristalinidade (Xc) dos filmes no tempo inicial e após 56 dias em sistema de compostagem: (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

Na Figura 85-b podem ser observados os valores do Xc dos filmes de PP puro e de PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no qual observa-se que os filmes apresentaram um aumento constante nos valores do Xc, porém nos filmes de PP aditivado com 1 e 2% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$) apresentaram um aumento no Xc de 11,50% e 7,60%, respectivamente.

O aumento nos valores do Xc dos filmes de PP aditivado com o pró-degradante orgânico e o comercial ($d_2w^{\text{®}}$) após 56 dias de exposição ao sistema de compostagem deve-se à biodegradação do polímero que ocorreu primeiramente na fase amorfa (mais sensível), provavelmente devido à presença do oxigênio existente na composição do aditivo pró-degradante (tanto o orgânico como comercial), e, subsequentemente na fase cristalina.

Segundo estudo de Rabello e White [103], a estrutura semi-cristalina do PP pode resultar da não uniformidade da degradação, devido a diferentes permeabilidades do oxigênio através das regiões amorfas e cristalinas. Desta forma nas regiões amorfas são gerados radicais livres que podem migrar para as regiões cristalinas, estendendo assim a degradação por todo o volume do material [116].

Desta forma durante a cristalização do PP a partir do estado fundido, as impurezas presentes são normalmente segregadas pelos cristais em crescimento e permanecem em regiões amorfas inter-ferulíticas. Essas impurezas incluem o aditivo pró-degradante utilizado nos filmes de PP modificado. Sendo assim, observou-se que a degradação ocorreu nos filmes de PP modificados, através do aumento indicado pelos valores de X_c , devido à presença dos aditivos pró-degradantes, orgânico e comercial, adicionado às amostras de PP, que podem ter sido parcialmente segregados pelos esferulitos em crescimento e, portanto, atuam nos locais mais críticos (fase amorfa), onde as reações de oxidação são de fato iniciadas [103].

Os valores da temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após serem submetidos ao sistema de compostagem podem ser observados na Figura 86.

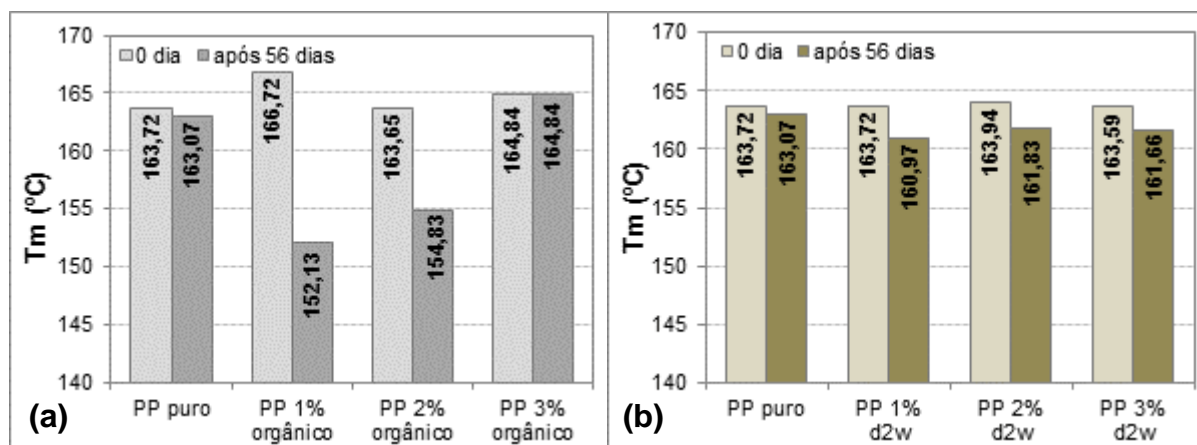


Figura 86 – Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP no tempo inicial e após 56 dias em sistema de compostagem: (a) PP puro e PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

Observa-se que a T_m dos filmes de PP no tempo inicial (sem degradação) não mostraram mudanças significativas, apresentando-se constantes, com exceção do filme de PP aditivado com 1% do pró-degradante orgânico que teve um aumento de 1,79% ao ser comparada com o filme de PP puro.

Ao analisar as T_m dos filmes de PP após processo de compostagem, observou-

se que ambos os filmes apresentaram modificação nas temperaturas de fusão. Os filmes de PP puro e PP aditivado com 1,2 e 3% do pró-degradante comercial (Figura 86-b) não apresentaram queda significativa da T_m , pois as regiões cristalinas não foram afetadas, já que as mudanças iniciais de degradação ocorrem primeiramente nas regiões amorfas do polímero. Contudo, ocorreu uma diminuição dos valores da T_m nos filmes de PP aditivado com 1 e 2% do aditivo pró-degradante orgânico, no qual apresentaram decréscimo na T_m de 8,75% e 5,38%, respectivamente. Essas mudanças nas T_m podem ser observadas nas Figuras 87 e 88, no qual apresentam a comparação do filmes de PP puro com os filmes de PP aditivados com 1 e 2% do pró-degradante orgânico.

Na Figura 87 observam-se as mudanças nas curvas endotérmicas antes e após os filmes serem expostos ao sistema de compostagem, nota-se que o PP puro não apresentou mudanças no pico de fusão. Já no termograma do filme de PP contendo 1% do pró-degradante orgânico, a curva endotérmica, relacionada à fusão do polímero, apresentou um ombro com 2 picos de fusão, o primeiro na temperatura de 159,61°C e o segundo em 152,13°C. Acredita-se que o primeiro pico em 159,61°C seja referente à degradação polímero e o segundo pico em 152,13°C pode ser vestígio referente à degradação do pró-degradante orgânico, em 57,74°C (analisado no item 5.1 deste trabalho) e umidade, uma vez que apresenta temperatura de fusão mais baixa que a do PP e o filme permaneceu por 56 dias em sistema de compostagem à $\pm 58^\circ\text{C}$.

A Figura 88 apresenta as curvas endotérmicas dos filmes de PP puro e de PP aditivado com 2% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição ao sistema de compostagem. Observa-se que a curva do filme de PP puro no tempo inicial e após o processo de compostagem não apresentou mudanças e a T_m permaneceu constante, porém a curva endotérmica do filme de PP aditivado com 2% do pró-degradante orgânico notou-se o deslocamento para temperaturas menores (de 163,65°C para 154,83°C) e o alargamento do pico, após exposição ao sistema de compostagem. Fato similar ocorreu com a T_m do filme de PP contendo 1% do pró-degradante orgânico, que pode ser devido à presença do aditivo e de umidade na amostra.

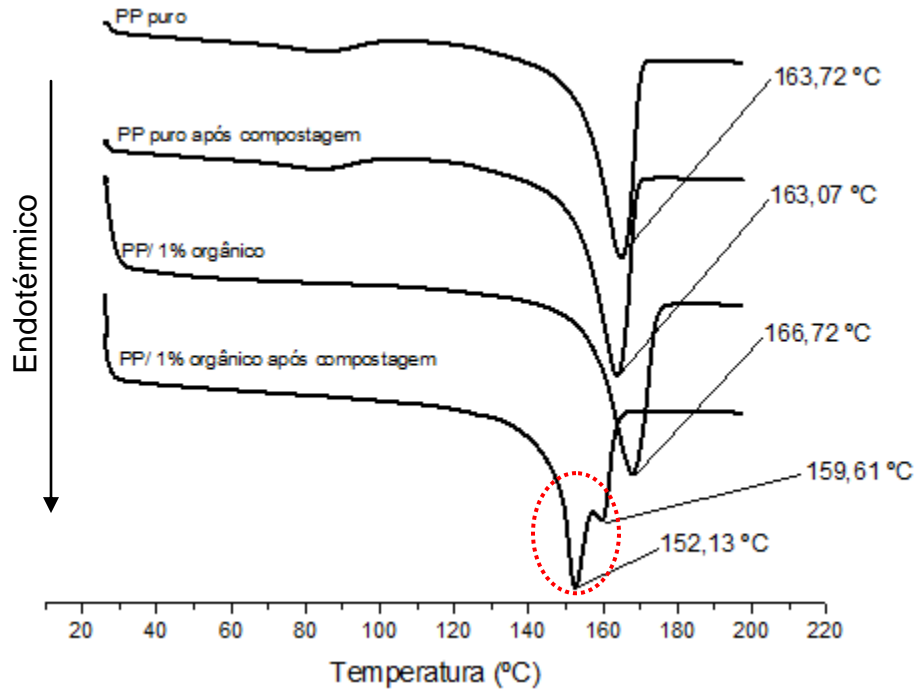


Figura 87 - Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro e PP/1% orgânico, no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem.

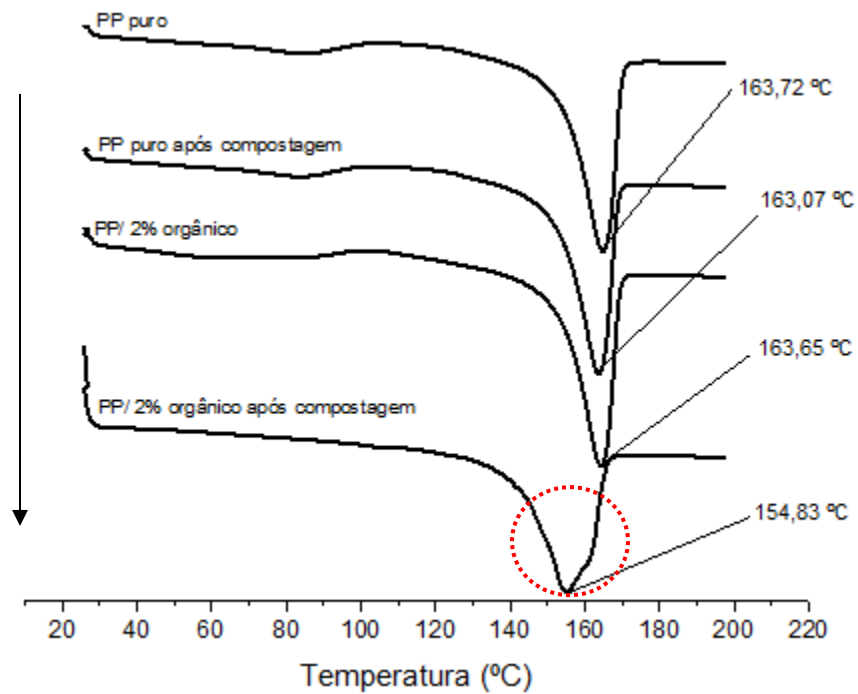


Figura 88 - Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro e PP/2% orgânico no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem.

Na Figura 89 é apresentado o índice de carbonila (IC) dos filmes de PP medido no tempo inicial e após a exposição de 56 dias em sistema de compostagem. Observa-se que o aumento do IC começou a ocorrer a partir do 38º dia, indicando o início da degradação. Os filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo comercial (d₂w[®]) apresentaram leve aumento no IC tornando-se constante até o final do experimento. Já os filmes de PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico apresentaram aumento constante no nível de degradação até 35º dia e depois aumento significativamente até atingir o tempo total de exposição (56 dias), quando comparado com ambos os filmes, indicando a eficácia do agente pró-degradante orgânico em degradação biótica do filme de PP.

Este ensaio em sistema de compostagem teve o termino no 56º dia, devido à fragilidade em que os filmes de PP se encontravam neste período, impossibilitando a continuação do experimento.

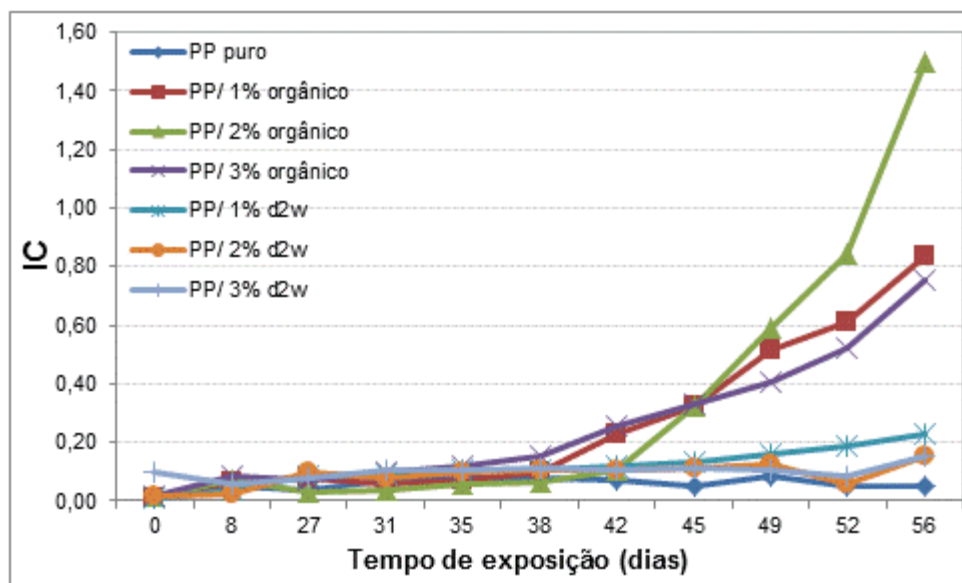


Figura 89 - Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP durante 56 dias de no sistema de compostagem em Pisa na Itália.

A Figura 90 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição ao sistema de compostagem por 56 dias. Observa-se que ambos os filmes após

exposição ao sistema de compostagem apresentaram aumento significativo na absorção da banda da carbonila em 1715 cm^{-1} referente à deformação do grupo -C=O , sendo ressaltadas as bandas mais intensas nos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico. Notou-se também a deformação angular de grupos CH_3 em ~ 1370 e 1460 cm^{-1} , o estiramento de ligações C-C em $\sim 1167\text{ cm}^{-1}$ e a deformação angular dos grupos C-H em $\sim 890\text{ cm}^{-1}$.

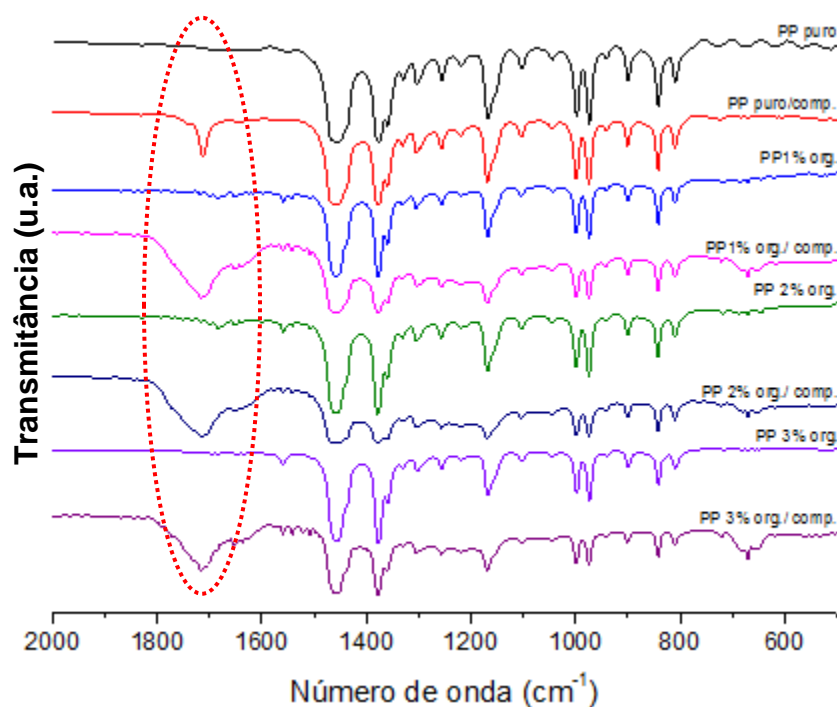


Figura 90 - Espectros de FTIR para os filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição ao processo de compostagem por 56 dias.

A Figura 91 ilustra os espectros de FTIR dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do agente pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição em sistema de compostagem por 56 dias. Observa-se no espectro um aumento na absorção da banda de carbonila após 56 dias de exposição em compostagem para ambos os filmes contendo aditivo pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$). Contudo esta deformação do grupamento -C=O , referente à carbonila (1715 cm^{-1}) foi menos intenso que a deformação apresentada pelos filmes de PP modificados com pró-degradante orgânico, apresentado na Figura 90.

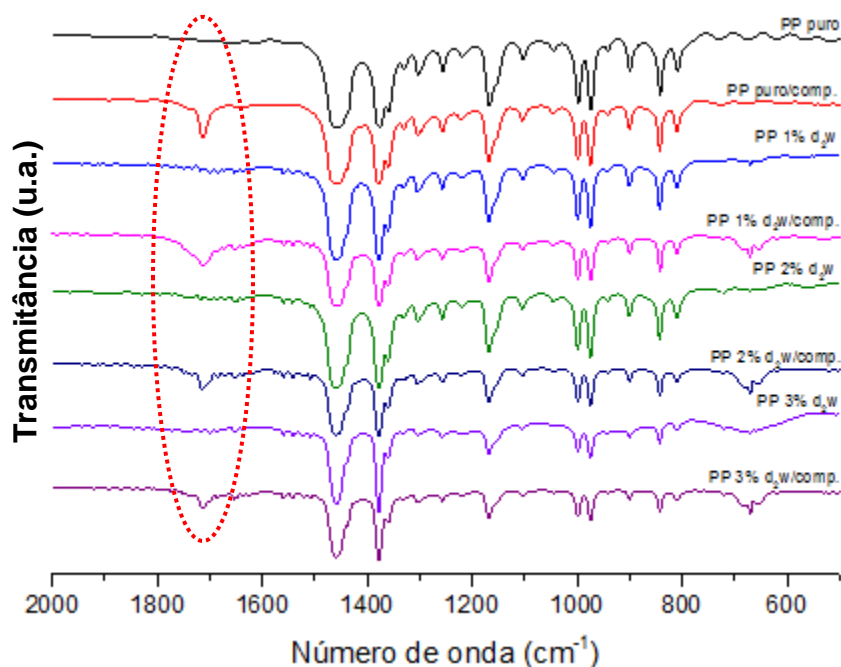


Figura 91 - Espectros de FTIR para os filmes de PP puro, PP aditivado 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial, no tempo inicial e após exposição ao processo de compostagem por 56 dias.

As Figuras 92 e 93 apresentam as micrografias das superfícies dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após a exposição em compostagem por 56 dias.

Na Figura 92 pode ser observado à superfície dos filmes de PP puro e PP aditivado com o pró-degradante orgânico no tempo inicial e após exposição no sistema de compostagem. Nota-se que os filmes de PP após a exposição ao sistema de compostagem por 56 dias apresentaram alterações na superfície, com exceção do filme de PP puro que apresentou uma superfície lisa, sem saliências, fissuras e poros. Já os filmes aditivados com as diferentes concentrações do pró-degradante orgânico podem ser observados fragmentos e fissuras, sendo mais evidente nos filmes aditivados com 1 e 2% do aditivo orgânico, e uma superfície com relevos e ondulações em toda sua extensão, que pode ser verificado nos filmes de PP modificados com 3% do pró-degradante orgânico.

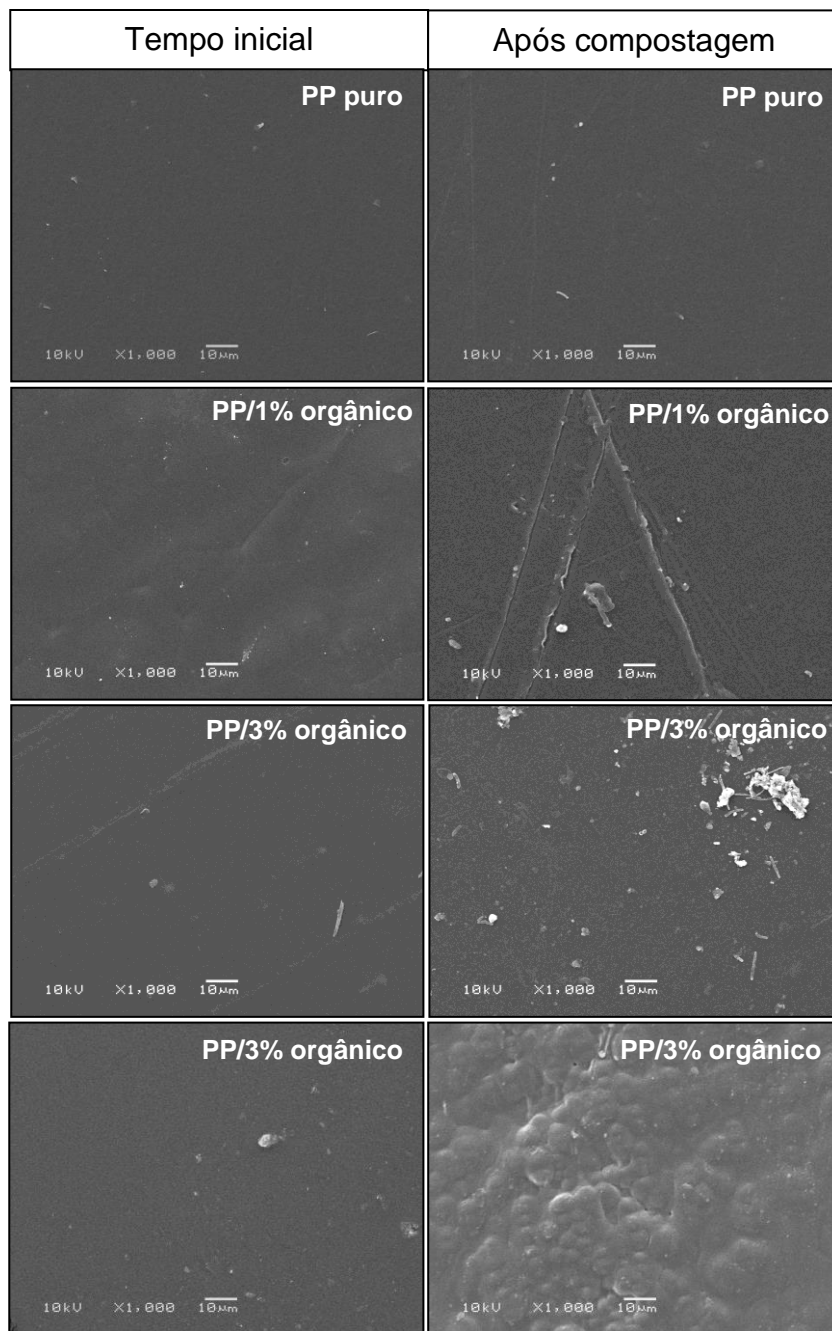


Figura 92 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem.

Nas micrografias apresentadas na Figura 93, observam-se as mudanças na superfície dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$). Nos filmes de PP puro não verificou-se mudanças na extensão da superfície analisada. Já nos filmes aditivados com o pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), observou-se pequenos fragmentos, detritos, poros e ondulações em toda a extensão

das amostras.

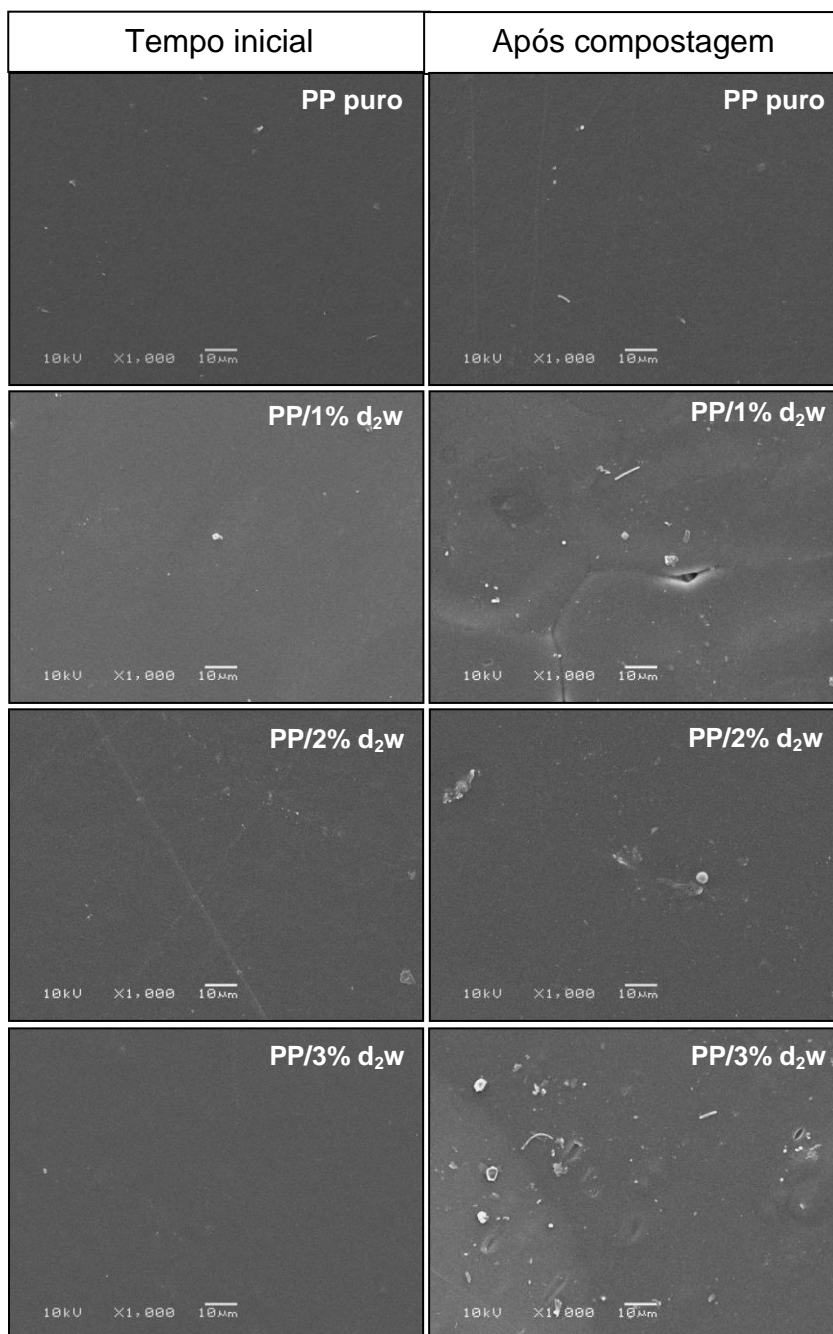


Figura 93 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d₂w[®]), no tempo inicial e após 56 dias no sistema de compostagem.

5.4.5 Avaliação do nível de degradação das amostras de PP na forma de filme após exposição em câmara de radiação UV e submetidos à biodegradação em meio aquoso

A Figura 94 apresenta o grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP contendo as mesmas concentrações do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição aos processos degradativos combinados, de 270 horas exposto na câmara de irradiação ultravioleta e mais 100 dias submetidos à biodegradação em meio aquoso.

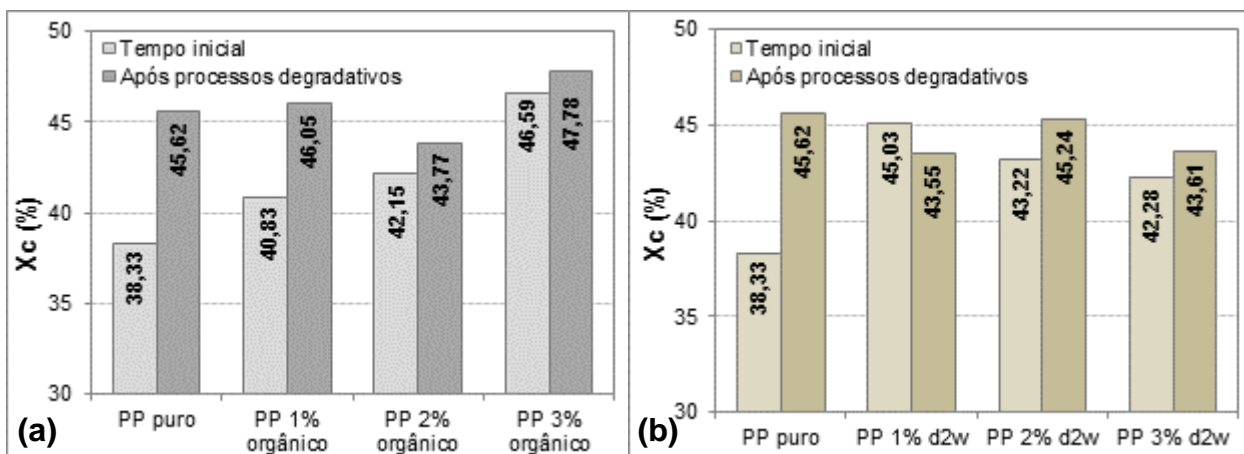


Figura 94 - Grau de cristalinidade (X_c) das amostras no tempo inicial e após processos degradativos (270 horas exposto a radiação UV mais 100 dias submetido à biodegradação em água): (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

Observa-se que ambos os filmes de PP aditivados com os pró-degradantes, orgânico e comercial ($d_2w^{\text{®}}$), apresentaram aumento nos valores do X_c antes da exposição aos processos degradativos combinados. Este fato pode ser devido à presença dos aditivos pró-degradante, nos filmes de PP que iniciaram a etapa de degradação durante o processamento em que os filmes foram submetidos a elevadas temperaturas, ao cisalhamento.

Verificou-se que o filmes de PP sem modificação, ao final dos processos degradativos apresentou aumento em aproximadamente 16% nos valores do X_c , este fato pode estar relacionado a algum contaminante ou impureza do processo presente

no PP, que após exposição às 270 horas de exposição à irradiação UV seguidos de biodegradação em meio aquoso por 100 dias, causou a cisão das ligações da cadeia do PP, aumentando o percentual da cristalinidade, possivelmente devido ao empacotamento mais ordenado dos segmentos poliméricos de menor tamanho que compõem a cadeia do polímero [100].

Analisando a Figura 94-a observa-se que todos os filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico apresentaram aumento nos valores do X_c , sendo mais evidente no filme de PP aditivado com 1% do pró-degradante orgânico, que apresentou um aumento de 12,41% no X_c . Este fato se deve à cisão de cadeias moleculares aprisionadas nas regiões amorfas, que permite que os segmentos livres cristalizem.

A Figura 94-b apresenta a mudança nos valores do X_c dos filmes de PP aditivados com pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) após processos degradativos. Os resultados mostram que ambos os filmes de PP aditivados com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$) apresentaram aumento de aproximadamente 3% nos valores do X_c , exceto o filme de PP aditivado com 1% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) que apresentou um decréscimo.

As temperaturas de fusão (T_m) dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, e as mesmas concentrações do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) são apresentados na Figura 95. Observa-se que os filmes de PP aditivados apresentaram uma queda na T_m antes do processo degradativo, exceto o filme de PP aditivado com 1% do pró-degradante orgânico que mostrou um leve aumento de 1,79% no valor da T_m .

As temperaturas de fusão (T_m) dos filmes de PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico pode ser observado na Figura 95-a, onde todos os filmes de PP apresentaram picos de fusão de menor intensidade após os processos degradativos, sendo o decréscimo de 5,48%, 5,75% e 6,26% para os filmes de PP aditivados com 1, 2 e 3 % do pró-degradante orgânico, respectivamente. Já nos filmes de PP aditivados com o pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), o comportamento da T_m pode ser observado na Figura 95-b, onde nota-se que ambos os filmes de PP

apresentaram um decréscimo nos valor da T_m , sendo de 2,39%, 3,18% e 2,46% para os filmes de PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), respectivamente.

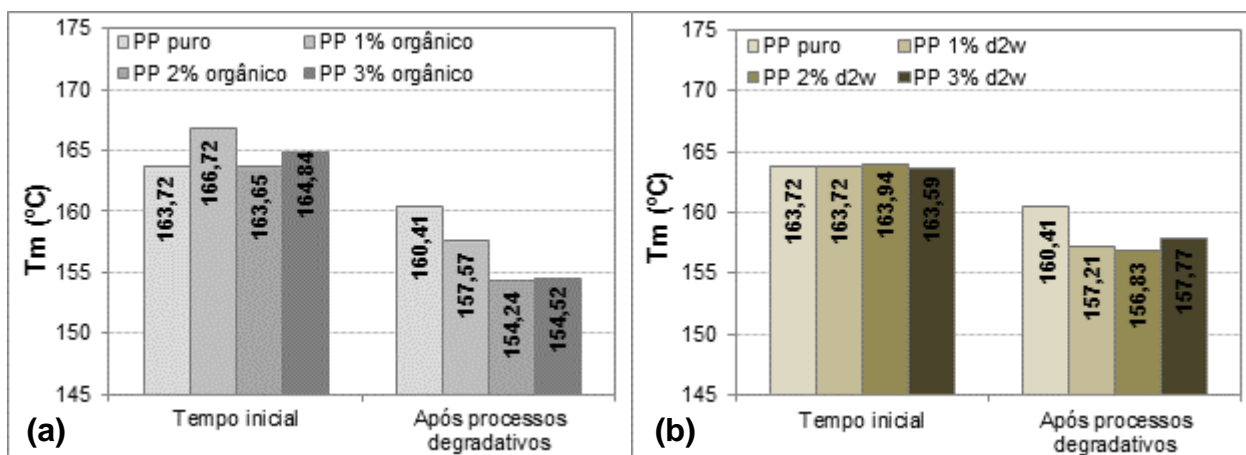


Figura 95 - Temperatura de fusão (T_m) dos filmes de PP no tempo inicial e após processos degradativos (270 horas exposto a radiação UV mais 100 dias submetido à biodegradação em água): (a) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

Na Figura 96 podem ser observadas as curvas endotérmicas dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após processos degradativos combinado (câmara de UV seguido de biodegradação em meio aquoso). Observa-se um deslocamento das curvas para temperaturas menores, dos filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico. Na curva endotérmica do filme de PP aditivado 1% do aditivo orgânico, nota-se a presença de um ombro na temperatura de 150,50°C.

Desta forma, constatou-se que o pró-degradante orgânico presente nos filmes de PP foi mais eficiente que o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$) ao ser degradado em condições de radiação UV acelerada seguido de biodegradação em meio aquoso, ou seja, esta diminuição nos valores da T_m pode estar relacionada ao rompimento da ordem cristalina, causada pela oxidação, no qual o aditivo orgânico mostrou ser mais eficaz.

O nível de degradação de uma amostra polimérica pode ser monitorado pelo índice de carbonila (medida do grau de oxidação), que é determinada pela presença

dos grupos carbonílicos no espectro de FTIR. Esses grupos são formados pelos processos de degradação do material poliméricos pela ação fotoquímica ou de microrganismos [117].

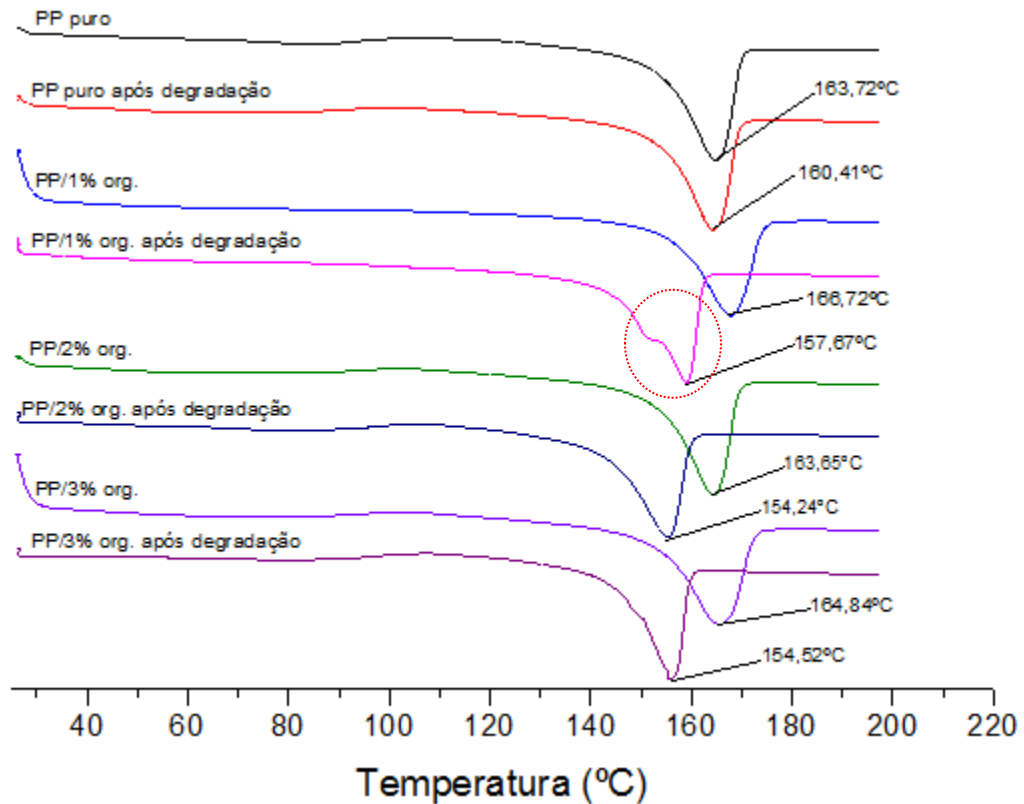


Figura 96 - Curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico no tempo inicial e após processos degradativos combinados (270 horas exposto em câmara de UV seguido de 100 dias à biodegradação em meio aquoso).

A Figura 97 apresenta os valores do índice de carbonila (IC) dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após processos de degradação combinado (270 horas exposta radiação UV e mais 100 dias submetidos à biodegradação em meio aquoso).

Ao analisar o IC dos filmes no tempo inicial, notou-se que os filmes de PP aditivados apresentaram um leve acréscimo no nível de degradação, de aproximadamente 3 a 8%. Este aumento no IC pode ser devido à presença do pró-

degradante, que tem a finalidade de acelerar a degradação nos filmes de PP através dos processos degradativos. Sendo assim durante o processamento dos filmes de PP, pode ter ocorrido degradação térmica das amostras, e conseqüentemente aumentou o nível de degradação das amostras.

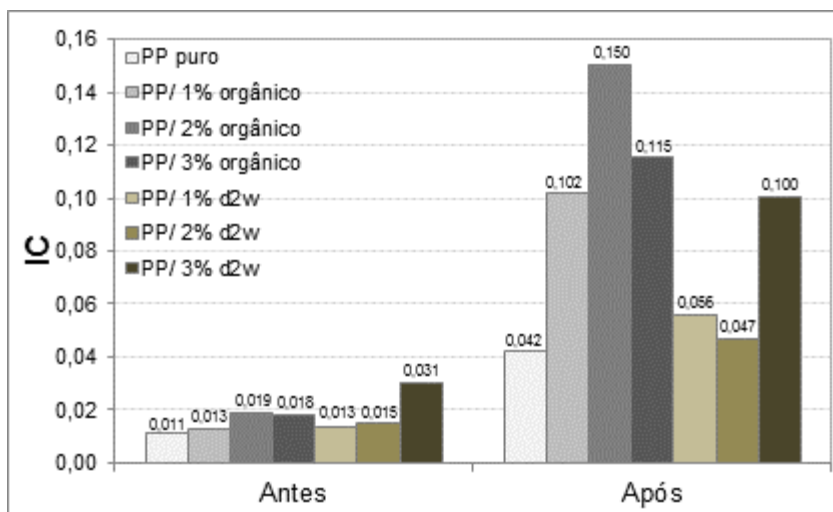


Figura 97 - Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP no tempo inicial e após exposição durante 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias em sistema de biodegradação em meio aquoso.

Após os processos degradativos, todos os filmes de PP apresentaram aumento significativo nos valores do IC, sendo mais evidente nos filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico, no qual o filme de PP aditivado com 2% do pró-degradante orgânico apresentou aumento de aproximadamente 87% nos valores de IC. O filme de PP aditivado com 3% do pró-degradante comercial (d₂w[®]) apresentou aumento de aproximadamente 69% no IC. Ou seja, os filmes de PP foram expostos ao envelhecimento acelerado em câmara de radiação UV por 270 horas, nesta etapa as amostras sofreram a decomposição pela ação da luz ultravioleta (UV), que apresenta comprimentos de onda de 100 a 400 nm, possuindo energia suficiente para quebrar as ligações químicas da cadeia principal do polímero [36]. Após esta etapa de degradação inicial, os filmes de PP foram submetidos à biodegradação em meio aquoso, no qual sofrem a ação de micro-organismos presentes no meio, que conseqüentemente desencadearam processos de degradação bióticos, ou seja, biodegradação.

Estes fatos podem ser confirmados pelos valores do IC analisados. Sendo assim, constatou-se que o processo fotodegradação acelerado em que os filmes de PP foram expostos durante 270 horas, combinado com a biodegradação em meio aquoso por 100 dias influenciaram na oxidação dos filmes de PP aditivados com os aditivos orgânico e comercial ($d_2w^{\text{®}}$), aumentando o nível de degradação, resultados que foram verificados através dos valores do IC serem superiores aos analisados dos filmes não expostos.

A Figura 98a-b apresentam os espectros de FTIR dos filmes de PP puro, PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e do PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após processos degradativos combinados (270 horas de exposição em câmara de radiação UV e mais 100 dias submetido à biodegradação em meio aquoso).

Observa-se em ambos os espectros da Figura 98a-b, não apresentaram novas bandas no espectro de FTIR que evidenciem o processo de degradação após os processos degradativos, apenas foi observado um leve aumento da banda referente à carbonila em 1715 cm^{-1} , que é decorrente de reações de mecanismo do tipo *Norrish I*.

Ao analisar os espectros no FTIR e o IC dos filmes de PP no tempo inicial e após os processos degradativos, constatou-se que os tratamentos abióticos, neste caso a exposição à câmara de radiação UV, realizados sobre as poliolefinas foram essenciais para modificar a estrutura química das amostras, pois foram destinados a oxidar, ou seja, introduzir oxigênio na forma de hidroxila, carbonila e peróxido, tornando a matriz polimérica suscetível à degradação biótica, através da biodegradação em meio aquoso em que as amostras foram submetidas.

Segundo Fehine e colaboradores [110], durante o processo de foto-oxidação em que as amostras foram expostas, os hidroperóxidos são incorporados através dos mecanismos de *Norrish* tipo I e II, gerando grupos carboxílicos dentro do polímero. Após a degradação abiótica os filmes foram submetidos ao processo de degradação biótico, no qual os micro-organismos podem atacar as partes carboxílicas do material polimérico, liberando fragmentos de cadeia de carbono, que podem ser usados tanto no ciclo anabólico como no ciclo catabólico, durante a biodegradação. Este processo pode

ser observado na Figura 99, que apresenta um esquema da rota fotodegradação e biodegradação para as amostras de PP puro e PP modificado com pró-degradante.

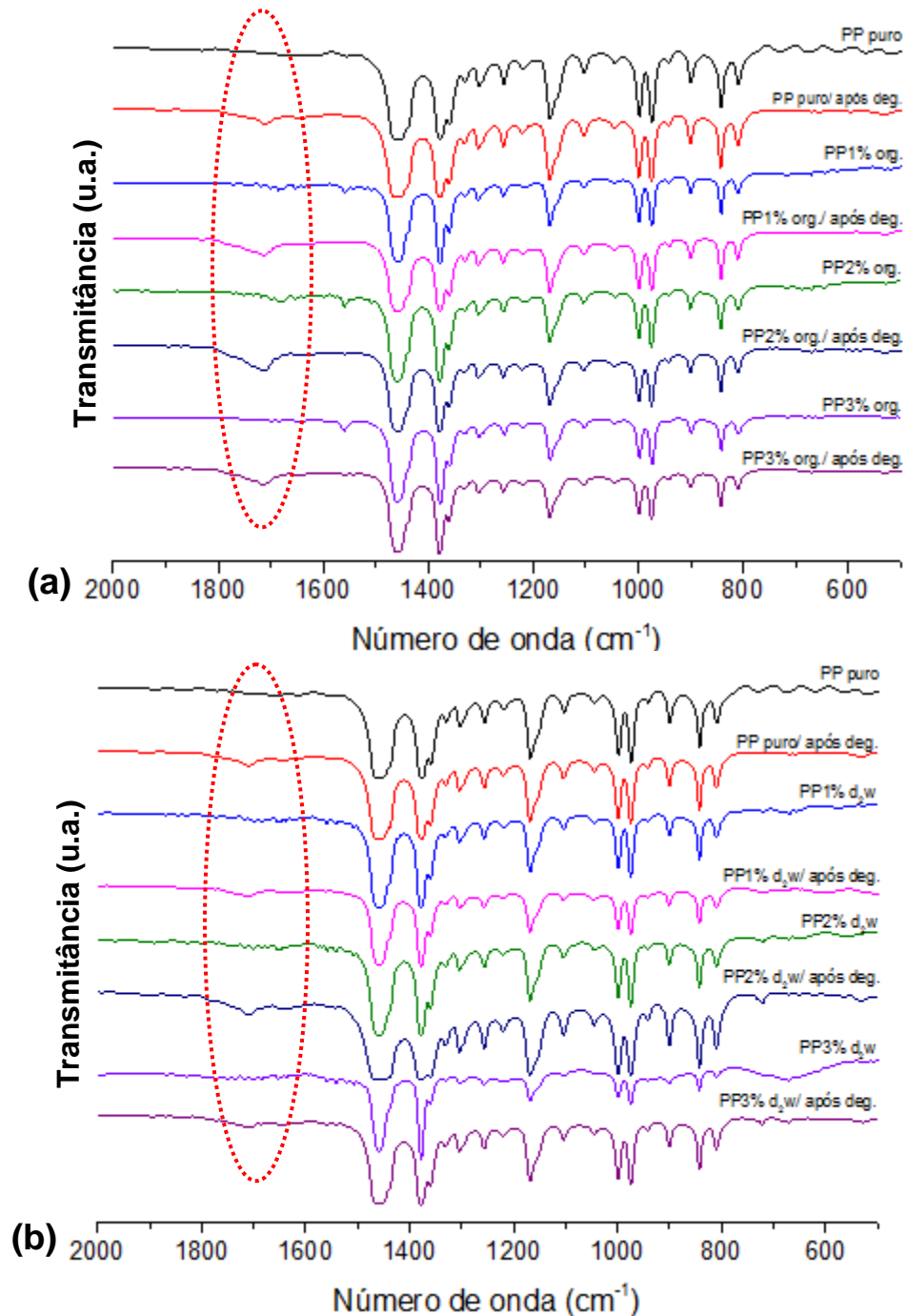
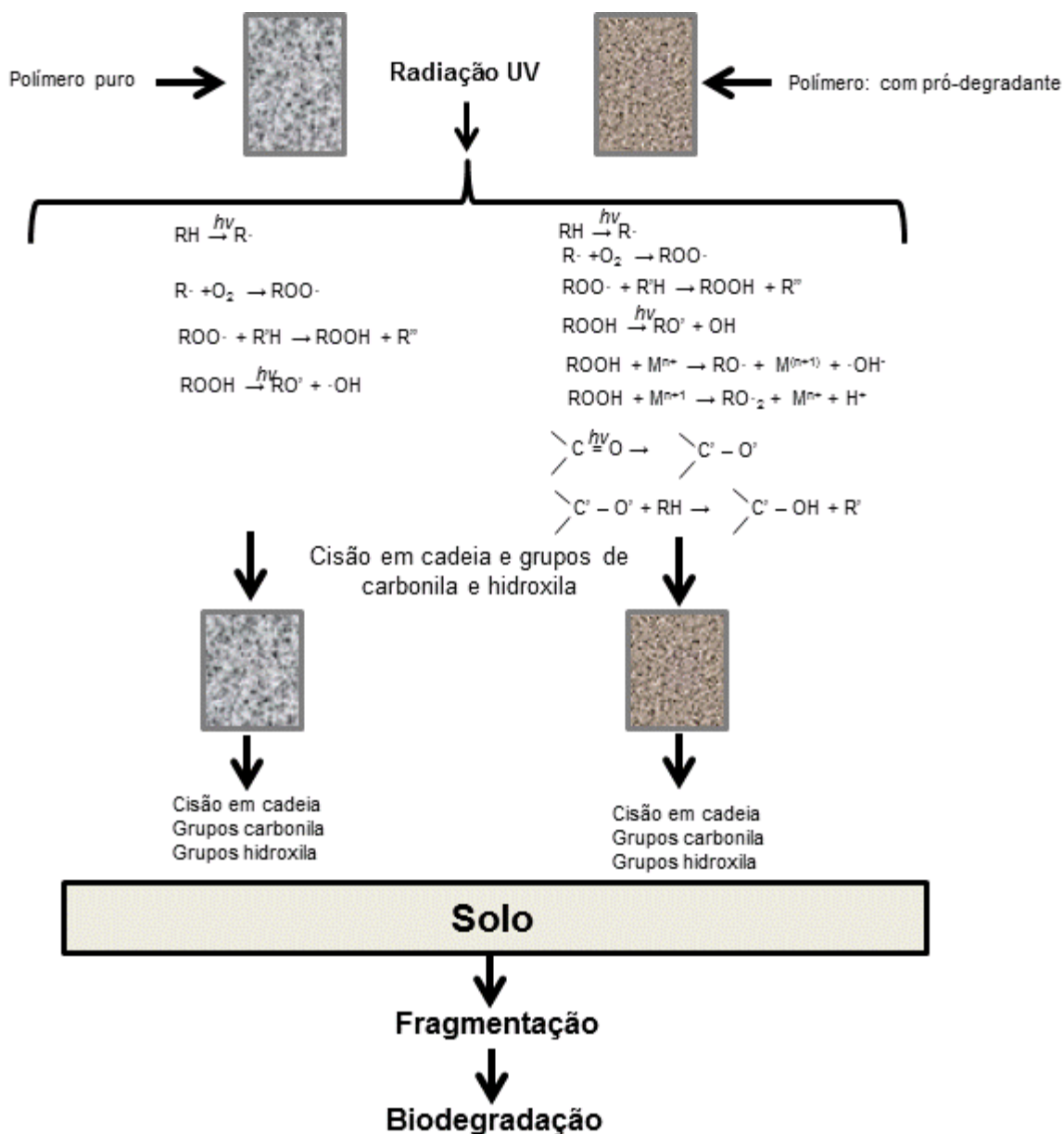


Figura 98 - Espectros de FTIR das bandas de carbonila (1715 e 1740cm^{-1}) no tempo inicial e após processo degradativo combinado de 270 horas de exposição em câmara de radiação UV e mais 100 dias submetido à biodegradação em meio aquoso: (a) PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, (b) puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial (d_2w^{\circledR}).



Fonte: Adaptado de Fecine e colaboradores [110].

Figura 99 – Esquema da rota do processo de fotodegradação seguido da biodegradação para amostras de polipropileno puro e polipropileno modificado com pós-degradante comercial.

Os filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com as mesmas concentrações do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$) após serem expostas a exposição em câmara de radiação ultravioleta por 270 horas foram submetidas à biodegradação em meio aquoso por de 100 dias.

Durante o período de biodegradação em meio aquoso foi monitorada a geração

de dióxido de carbono (CO_2) liberada pelos filmes de PP, que pode ser observado na Figura 100. Verifica-se uma geração de CO_2 a partir do 18º dia, para ambos os filmes, sendo mais evidente para nos filmes aditivados com o pró-degradante orgânico. Observa-se que a curva referente à biodegradação dos filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico, não apresenta tendência à estabilização. Este fato pressupõe que a degradação biótica deste material continuara para tempos maiores de incubação; no entanto não se espera 100% de conversão do carbono a CO_2 , pois uma fração do carbono da cadeia polimérica é transformada pelos microrganismos em biomassa, substâncias orgânica e outros gases.

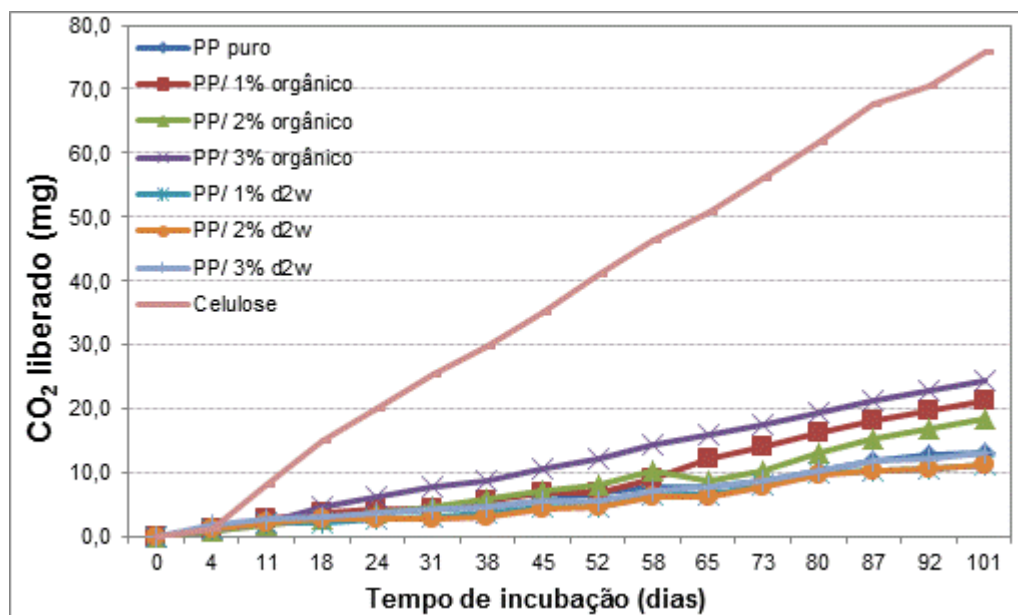


Figura 100 - Geração de dióxido de carbono durante 100 dias, após os filmes de PP terem sido expostos durante 270 horas em câmara de radiação UV.

Um dos parâmetros principais para determinar a degradação de um material polimérico é a perda de massa [45]. Desta forma após o processo de biodegradação em meio aquoso, foi verificado a perda de massa dos filmes, que pode ser observado na Figura 101. Verificou-se que a amostra de celulose apresentou perda de massa de 83,68%. Este resultado já era esperado, pois a celulose é considerada um material biodegradável e as condições as quais foi exposta na biodegradação em meio aquoso facilitou a degradação do material, desta forma comprou a eficiência do ensaio em

câmara respirométrica (Figuras 100 e 101).

Os filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico e comercial ($d_2w^{\text{®}}$) apresentaram perda de massa razoável. Os filmes de PP aditivado com o pró-degradante orgânico apresentaram as maiores porcentagens de perda de massa, de 4,56%, 14,15% e 14,19% para os filmes de PP aditivados com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, respectivamente. Estes resultados poderiam ter sido maiores. Talvez o tempo de degradação abiótica aos quais os filmes de PP foram submetidos (270 horas em câmara de radiação UV), pode ter sido insuficiente para a quebra das cadeiras poliméricas, dificultando o ataque microbiano.

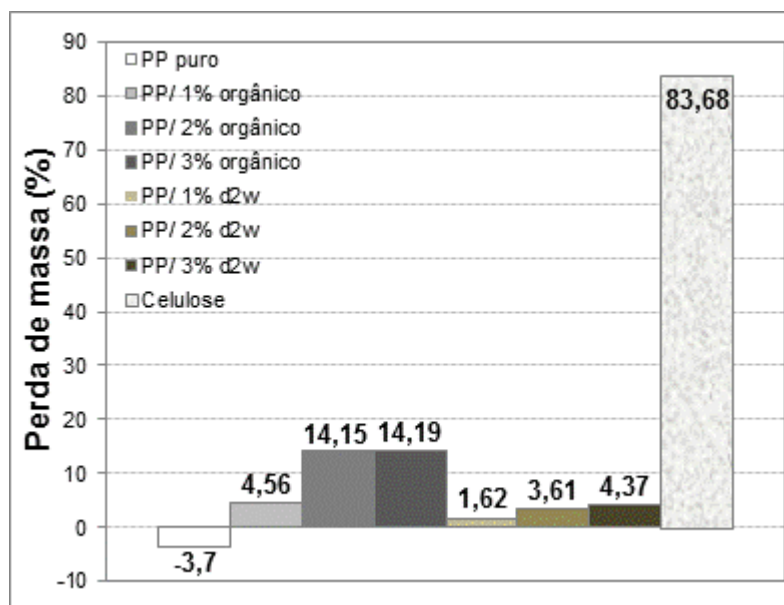


Figura 101 - Porcentagem de perda de massa dos filmes de PP após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias de biodegradação em meio aquoso.

As Figuras 102 e 103 apresentam as micrografias da superfície dos filmes de PP puro, PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico e PP aditivado com 1,2 e 3% do aditivo comercial, no tempo inicial e após exposição durante 270 horas na câmara de radiação UV mais 100 dias em biodegradação em meio aquoso.

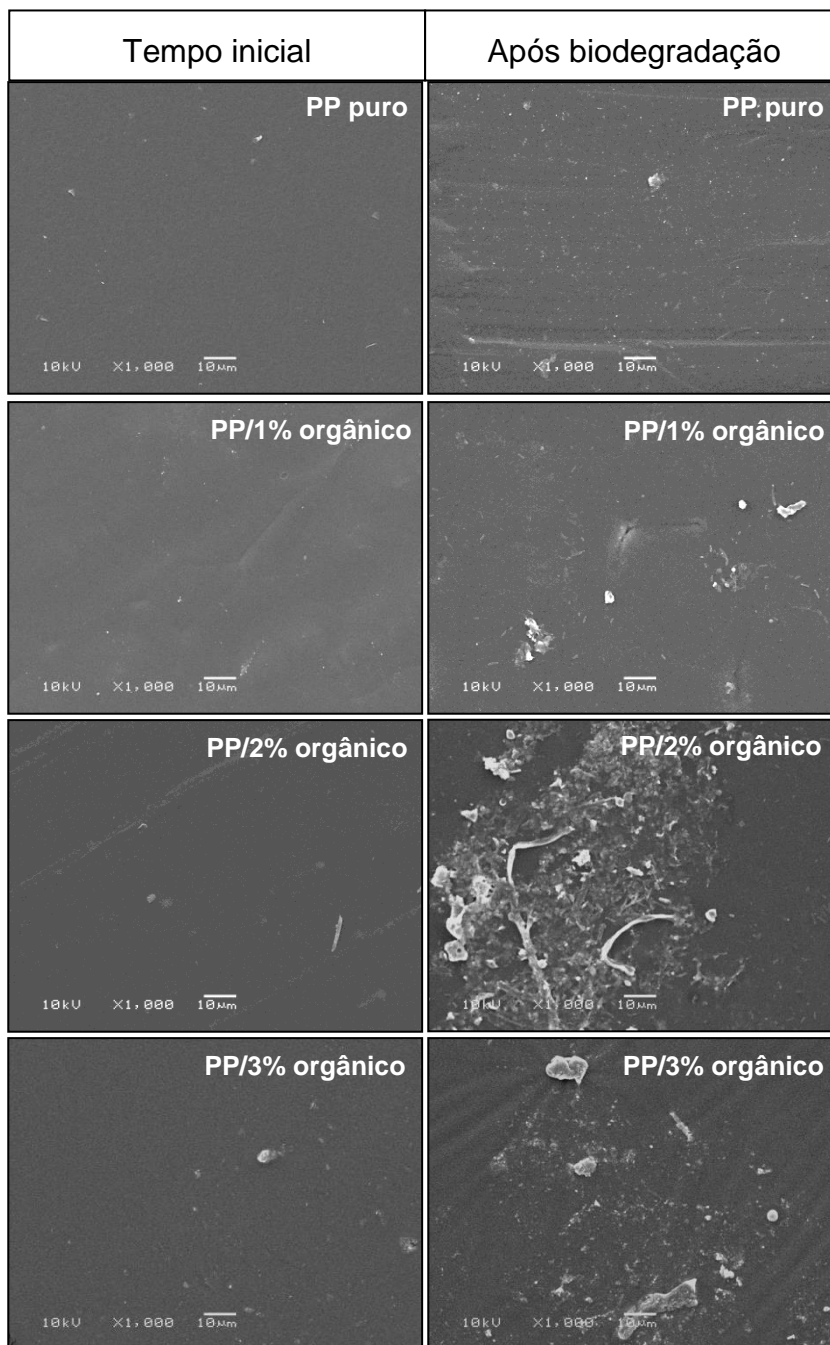
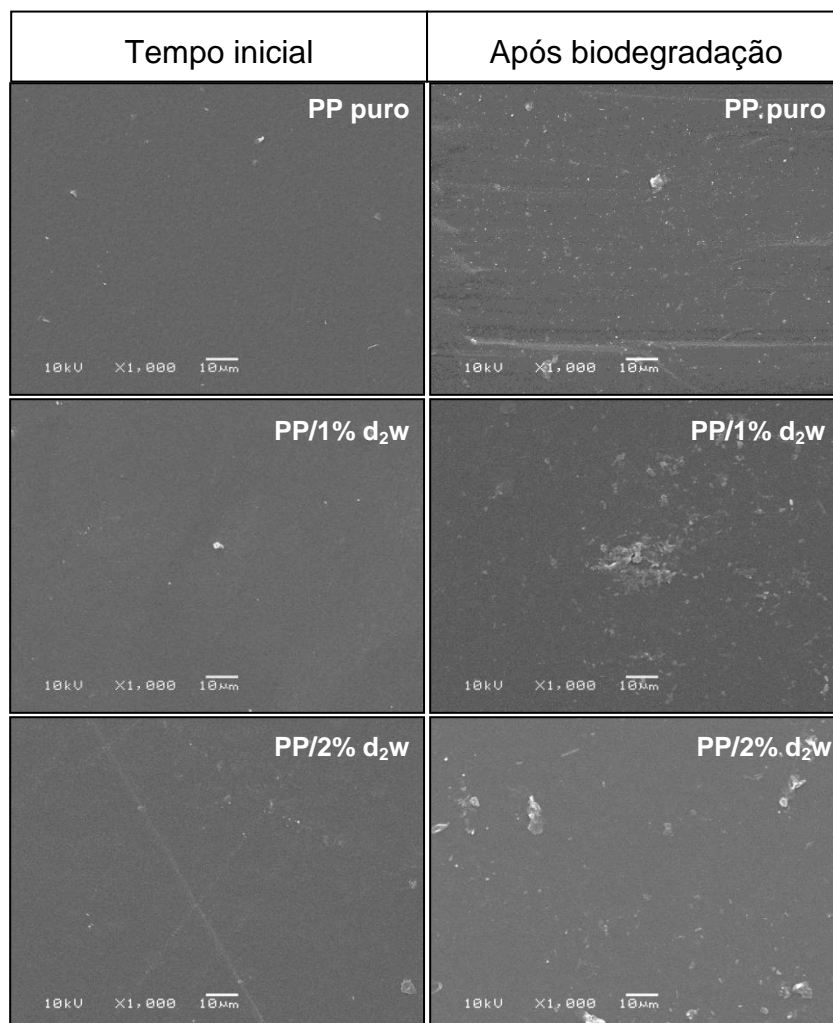


Figura 102 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante orgânico, no tempo inicial e após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias em sistema de biodegradação em meio aquoso.

As micrografias apresentadas na Figura 102, indicam que os processos degradativos os quais os filmes foram submetidos, que influenciaram na modificação morfológica dos filmes de PP, sendo mais evidente nos filmes de PP aditivado com 2 e 3% do pró-degradante orgânico. Essas amostras apresentaram uma superfície com saliências e fragmentos, característico dos processos de degradação ao que foram expostos.

Já na Figura 103, podem ser observadas as micrografias dos filmes de PP aditivados com o pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no qual não apresentaram modificações significantes na superfície morfológica, apenas a presença de alguns detritos e pequenos fragmentos na extensão da superfície dos filmes de PP. Ao comparar as morfologias das superfícies dos filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico com o comercial ($d_2w^{\text{®}}$), notou-se que o aditivo orgânico foi mais agressivo na degradação superficial dos filmes de PP.



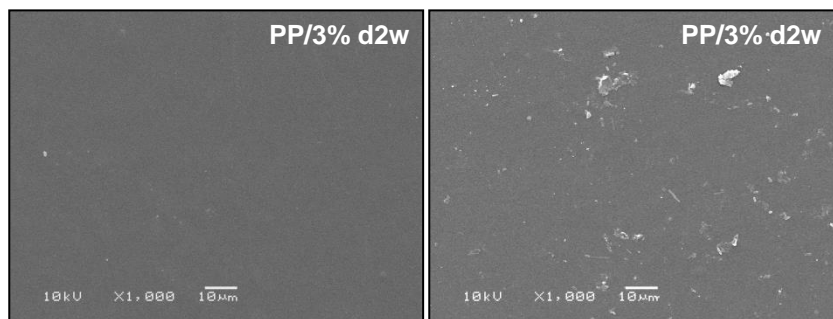


Figura 103 - MEV dos filmes de PP puro e PP aditivado com 1, 2 e 3% do pró-degradante comercial ($d_2w^{\text{®}}$), no tempo inicial e após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV e mais 100 dias em sistema de biodegradação em meio aquoso.

5.5 Avaliação da toxicidade dos aditivos pró-degradantes no crescimento e germinação de plântulas

Este ensaio foi baseado no trabalho de Klein [81] e adaptado conforme a norma OEDC 208 [82]. A toxicidade dos aditivos pró-degradantes, orgânico (sintetizado em laboratório) e o comercial ($d_2w^{\text{®}}$) utilizados neste trabalho, foram testados com as plantas escolhidas: rabanete, alface e trigo. Neste estudo foram feitas comparações das germinações das três plantas em solo puro, solo contendo o aditivo orgânico e o solo contendo o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

No 6º dia após o plantio foi observada a germinação de todas as sementes (rabanete, alface e trigo). Durante os 48 dias do experimento foram monitoradas a temperatura média ambiental ($\pm 14,1^{\circ}\text{C}$) e a temperatura interna da estufa ($\pm 18,3^{\circ}\text{C}$).

A Figura 104 apresenta o aspecto das plantas de rabanete, alface e trigo após 48 dias do plantio, e nota-se que não houve diferença visual das sementes germinadas entre os diferentes solos. Observa-se que as mudas plantadas no solo puro, solo com o aditivo orgânico e o solo com o aditivo comercial não apresentaram aparentemente qualquer tipo de anomalia nas folhas e caules, apresentando um crescimento sadio durante todo o experimento, como pode ser observado nas Figuras 105, 106 e 107.



Figura 104 - Crescimento das mudas, após o período de 48 dias do início do experimento: (a) rabanete, (b) alface e (c) trigo.



Figura 105 - As 5 sementes de rabanete germinadas: (a) no solo puro, (b) no solo com o aditivo orgânico e (c) e no solo com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).



Figura 106 - As 5 sementes de alface germinadas: (a) no solo puro, (b) no solo com o aditivo orgânico e (c) e no solo com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

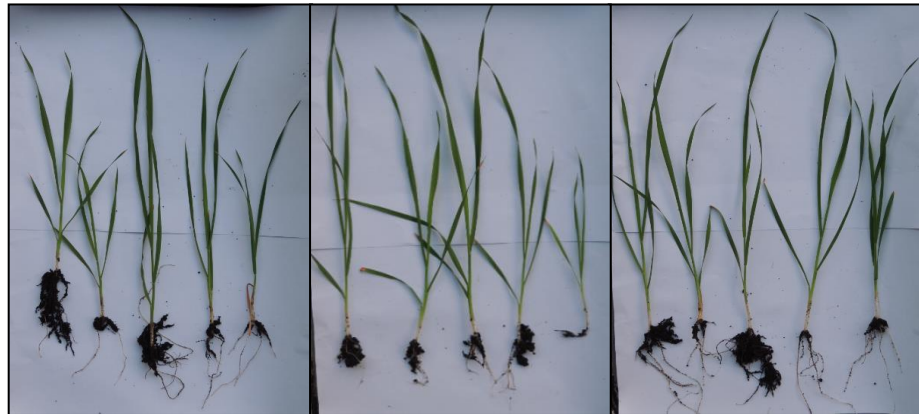


Figura 107 - As 5 sementes de trigo germinadas: (a) no solo puro, (b) no solo com o aditivo orgânico e (c) e no solo com o aditivo comercial ($d_2w^{\text{®}}$).

Após o término do experimento (48 dias) as amostras foram pesadas e colocadas em estufa à 58°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) durante 48 horas, após foram pesadas novamente para determinar o peso seco das plantas. A Figura 108 apresenta a imagem das plantas antes e após a secagem em estufa.

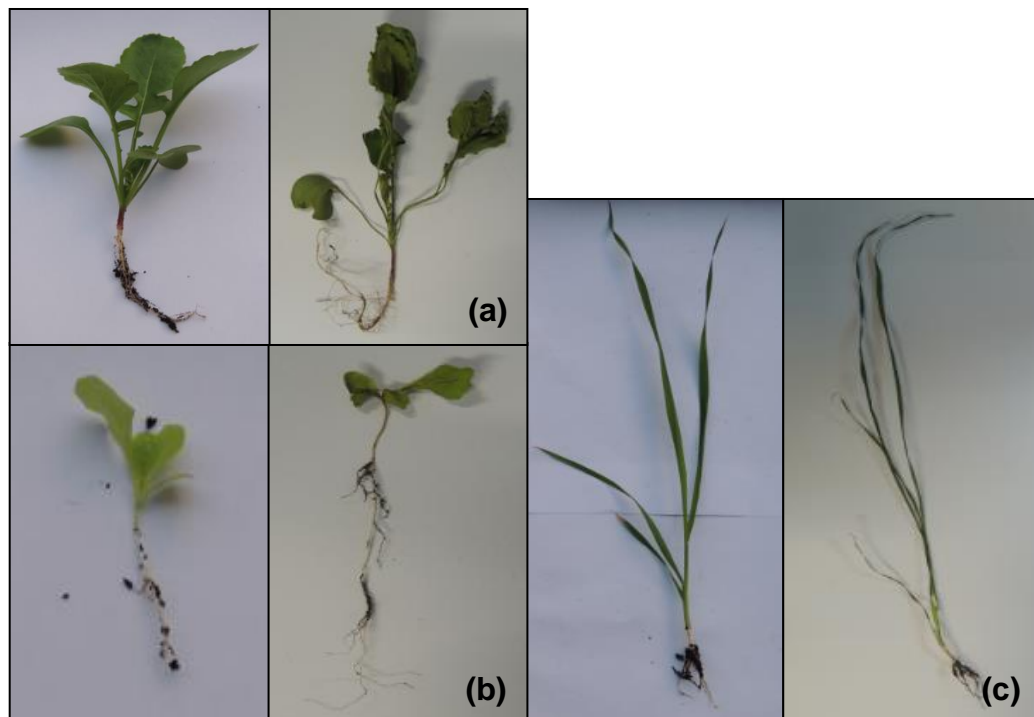


Figura 108 - Rabanete (a), alface (b) e trigo (c) antes e após secagem em estufa por 48 horas.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de peso seco e úmido das plantas cultivados no solo, solo com o aditivo orgânico e o solo com aditivo comercial. Observa-se que ocorreu uma diferença na massa vegetal nas amostras cultivadas na presença dos pró-degradantes, tanto o orgânico como o comercial, com relação às amostras cultivadas no solo puro.

Tabela 8 - Valores de peso úmido e seco das plantas cultivadas em solo, solo com aditivo orgânico e solo com aditivo comercial.

	Rabanete			Alface			Trigo		
	Solo puro	Solo: orgânico	Solo: comercial	Solo puro	Solo: orgânico	Solo: comercial	Solo puro	Solo: orgânico	Solo: comercial
Peso úmido (g)	1,085	0,822	1,254	0,086	0,072	0,057	0,772	0,600	0,720
Peso seco (g)	0,086	0,067	0,097	0,042	0,006	0,007	0,172	0,086	0,088

A Tabela 9 apresenta o percentual de GRS (germinação relativa das sementes) e CRR (crescimento relativo das raízes). Todos os valores de GRS foram de 100%, pois todas as sementes germinaram. Os valores negativos do CRR das plantas rabanete, tanto em solo contendo o aditivo orgânico como o comercial, e no trigo cultivado em solo contendo o aditivo comercial, podem ter sido devido ao crescimento das plantas cultivadas no solo contendo os pró-degradantes (orgânico e comercial) serem superiores ao crescimento das plantas cultivadas no solo puro.

Tabela 9 - Parâmetros analisados nos testes de toxicidade.

Parâmetros	Rabanete		Alface		Trigo	
	Aditivo:		Aditivo:		Aditivo:	
	Orgânico	Comercial (d ₂ w)	Orgânico	Comercial (d ₂ w)	Orgânico	Comercial (d ₂ w)
GRS (%)	100	100	100	100	100	100
GRR (%)	-10,46	-2,09	27,71	39,03	14,71	-9,33

*germinação relativa das sementes

**crescimento relativo das raízes

Este teste de toxicidade obtido a partir da germinação de sementes de rabanete, alface e trigo não apresentou efeito significativo quanto ao número de plantas germinadas de nenhum dos solos contendo os aditivos (orgânico e comercial) em relação aos solos puros. Dessa forma, pode-se afirmar que não houve liberação e/ou

formação de produtos tóxicos durante o ensaio nos solos contendo os dois tipos de aditivos pró-degradante utilizados neste trabalho.

Outra maneira de verificar a toxicidade do solo foi verificada em um ensaio de toxicidade desenvolvido por Innocenti [80], o qual teve por finalidade verificar desintegração do material polimérico no solo, pois os resíduos tóxicos permanentes podem se acumular no ambiente (no solo ou cursos d'água). Segundo o autor, a ecotoxicidade avaliada nesse momento pode representar a soma de todas as possíveis moléculas tóxicas estáveis que já foram produzidas e acumuladas durante todas as etapas de biodegradação. Em outro trabalho Cesar [118, 119] obtiveram resultados semelhantes com relação à toxicidade do solo através do desenvolvimento de plântulas de arroz (*Oryza sativa L.*), cultivados em solo após o ensaio de biodegradação da blenda poli (ϵ -caprolactona) e modificada com amido de milho adipatado (PCL/Amido), mostrando-se inertes, não alterando a porcentagem de germinação, o índice de velocidade de germinação das sementes.

Mariani [120] avaliou a toxicidade do solo após a biodegradação de blendas de poli (ϵ -caprolactona)/amido modificado/proteína isolada de soja em diferentes solos, e através do ensaio de germinação de sementes, após o ensaio de biodegradação, verificou a ausência de formação de intermediários que possam ser tóxicos as plantas.

Segundo Innocenti [80], após o processo de biodegradação de materiais poliméricos em solo, é importante a avaliação da toxicidade do solo por meio de crescimento vegetal, desta forma terá a certificação que este não tenha sido comprometido em termos de fertilidade, e que não houve a liberação de substâncias tóxicas pelas amostras poliméricas.

A análise toxicológica do solo foi realizada através da determinação da concentração de metais no solo, antes e após a germinação das sementes no período de 48 dias. Na Tabela 10 podem ser observadas as concentrações dos 15 metais analisados no solo, e os laudos do laboratório de solos pode ser verificado no Anexo II.

Tabela 10 – Análise da concentração de metais no solo puro (no tempo inicial e após o ensaio), solo contendo o pró-degradante orgânico e solo contendo o pró-degradante comercial.

Elementos	Solo puro tempo inicial	Solo puro após 48 dias	Pró- degradante: orgânico	Pró- degradante: Comercial	Limite de detecção
Potássio - (%) (m/m)	0,19	0,16	0,26	0,16	0,02 % (m/m)
Cálcio - (%) (m/m)	2,10	2,40	2,40	2,50	0,02% (m/m)
Magnésio - (%) (m/m)	0,20	0,20	0,21	0,23	0,02% (m/m)
Cobre - mg/kg	28,00	24,00	24,00	27,00	0,6 mg/kg
Zinco - mg/kg	86,00	96,00	99,00	101,00	2 mg/kg
Ferro - (%) (m/m)	2,40	2,70	2,70	3,00	4 mg/kg
Manganês - mg/kg	383,00	411,00	413,00	461,00	4 mg/kg
Sódio - (%) (m/m)	0,37	0,33	0,40	0,41	20 mg/kg
Cádmio - mg/kg	0,30	< 0,2	0,30	< 0,2	0,2 mg/kg
Níquel - mg/kg	15,00	17,00	17,00	16,00	0,4 mg/kg
Cromo - mg/kg	53,00	57,00	60,00	63,00	0,4 mg/kg
Chumbo - mg/kg	17,00	16,00	16,00	15,00	2 mg/kg
Bário - mg/kg	213,00	235,00	242,00	259,00	1 mg/kg
Alumínio - (%) (m/m)	10,00	7,10	9,90	9,40	20 mg/kg
Cobalto - mg/kg	4,00	5,00	5,00	5,00	0,4 mg/kg

Alguns metais de transição, em pequenos teores, são essenciais por desempenhar funções biológicas importante no metabolismo de diversos organismos. Porém em teores elevados, esses metais essenciais acabam sendo tóxicos, por possuírem ação carcinogênica e efeito deletério a diversos organismos vivos, inclusive a espécie humana. Pequenos teores de Fe, Zn, Cu, Ni e Mn atuam como co-fatores enzimáticos em mamíferos, plantas e micro-organismos; já o Cr é essencial aos mamíferos por participarem do metabolismo da glicose, visto que seu uso terapêutico é eficiente no tratamento de algumas doenças cardiovasculares e da depressão em humanos [62].

No estudo realizado por Klein [81], foi analisado a fitotoxicidade do solo contendo o mesmo pró-degradante comercial utilizado neste trabalho, o $d_2w^{\text{®}}$ da RES Brasil. Pelos resultados apresentados através do ensaio de germinação de plantas no solo contendo o pró-degradante notou-se o crescimento sadio durante todo o período do experimento, no qual foi verificado que este aditivo não causou efeitos fitotóxicos no crescimento das plantas.

Os resultados da análise de metais das amostras de solo contendo os pró-degradantes orgânico e comercial (d₂w[®]) indicaram que metais analisados estão dentro dos padrões aceitos pela Organização Mundial da Saúde. Sendo assim, verificou-se a ausência de toxicidade nos solos, ao ser comparado com a amostra de solo puro. Resultados que foram confirmados e observados através da germinação e do crescimento das plantas, que apresentaram desenvolvimento das raízes e crescimento vegetativo sadio durante o período de experimento (48 dias).

6 CONCLUSÕES

Com relação aos objetivos desta Tese de doutorado sobre o desenvolvimento de polímeros termoplásticos ambientalmente degradáveis com agentes aceleradores de degradação, livre de metais de transição, e potencial uso na produção de artefatos ou artigos com vida útil muito curta, pode-se elencar as seguintes conclusões:

- O pró-degradante orgânico, livre de metais de transição (octanoato de potássio e a benzoína) apresentaram boa eficiência na degradação abiótica (intemperismo natural e câmara de radiação UV) e biótica (compostagem e biodegradação em solo e meio aquoso) das amostras de PP;
- O uso dos corpos de prova das amostras de PP1 e PP2 com e sem aditivação (pró-degradante orgânico) na forma de placas e PP1 com e sem modificação (pró-degradante orgânico e comercial) na forma de filme mostraram ser satisfatórias para a avaliação da degradabilidade das amostras estudadas;
- As amostras de polipropileno (PP1 e PP2) com o pró-degradante orgânico na forma de placas, após os processos degradativos por exposição ao intemperismo natural durante 180 dias e por biodegradação em solo por 120 dias (Brasil), apresentaram aumento de cristalinidade devido a redução da massa molar, o que corrobora o processo degradativo das macromoléculas;
- A superfície morfológica das placas, apresentaram fragilidade, coloração marrom-amarelada, superfície áspera e a presença de microporos em toda a extensão das amostras de polipropileno avaliadas após o processo de biodegradação;
- O teor de geração de CO₂ das placas modificadas em ensaio de biodegradação em solo foi considerado satisfatório, ao comparar com o teor de geração de CO₂ da celulose, um material 100% biodegradável. As amostras modificadas com o pró-degradante orgânico apresentam pequenos valores na perda de massa.
- Na avaliação da termodegradação dos filmes PP aditivadas com o pró-degradante orgânico e comercial (d₂w[®]) verificou-se maior nível de degradação, analisado pelo índice de carbonila nas amostras. Notou-se que as amostras de PP modificadas

com o pró-degradante comercial, mostraram ser mais eficiente quanto à degradação térmica do polímero.

- Com relação a influencia do clima, em posições geográficas distintas, porém nas mesmas estações (inverno-primavera), as amostras na forma de filme modificadas com o pró-degradante orgânico e comercial, foram expostas durante 100 dias em condições ambientais de Pisa na Itália e de Porto Alegre no Brasil. Sendo assim, tanto as condições ambientais da Itália quanto do Brasil, promoveram a degradação em ambos os filmes modificados. Entretanto constatou-se que os fatores ambientais do Brasil influenciaram na fragilidade dos filmes, e na maior deterioração da superfície morfológica. Já as condições ambientais da Itália, promoveram maior redução da massa molar viscosimétrica que conseqüentemente apresentaram maiores valores de cristalinidade. Desta forma constatou-se que as amostras contendo o pró-degradante orgânico mostraram-se ser mais sensível a fotodegradação, através do envelhecimento natural, pois mostrou fragilidade, deterioração da superfície, aumento do nível de oxidação, e aumento da cristalinidade.
- No processo de envelhecimento acelerado em câmara de radiação UV, ambos os filmes modificadas apresentaram degradação após exposição à fotodegradação acelerado. Porém os filmes de PP contendo o pró-degradante orgânico apresentaram maior nível de degradação com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, e conseqüentemente maior valores do grau de cristalinidade, contudo ambos os filmes de PP aditivados apresentaram mudanças nas superfícies morfológicas.
- O sistema de compostagem, em que os filmes de PP modificadas com o pró-degradante orgânico e comercial, foram submetidos, influenciam na degradação biótica das amostras contendo o pró-degradante orgânico, pois apresentaram maiores valores no índice de carbonila, grau de cristalinidade e mudanças na superfície morfologia das amostras, com a presença de ondulações e fissuras.
- Os filmes de PP aditivados com o pró-degradante orgânico e comercial após exposição de 270 horas em câmara de radiação UV foram submetidos à

biodegradação em meio aquoso. Após este ensaio combinado, notou-se que os filmes aditivados com o pró-degradante orgânico apresentaram os maiores valores de índice de cristalinidade, nível de degradação, maior geração de dióxido de carbono e a superfície morfológica com saliências e fragmentos.

- O teor de metais das amostras de solo contendo os pró-degradantes orgânico e comercial ($d_2w^{\text{®}}$) indicaram que metais analisados estão dentro dos padrões aceitos pela Organização Mundial da Saúde, uma vez que se observou a germinação e do crescimento das plantas (rabanete, alface e trigo) cultivadas em solo contendo o pró-degradante orgânico e comercial. Essas apresentaram desenvolvimento das raízes e crescimento vegetativo sadio durante o período de experimento (48 dias).
- Os resultados obtidos neste trabalho poderão contribuir na preservação do meio ambiente, pela diminuição do volume de resíduo plástico não biodegradável, já que mostram que amostras de PP, se aditivadas com benzoína/octanoato de potássio, degradam tanto abioticamente como bioticamente se em condições adequadas;
- Os resultados obtidos mostram que há possibilidade de desenvolvimento de materiais poliméricos com vida útil curta, como por exemplo, as fraldas descartáveis e absorventes higiênicos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a degradação abiótica em tempos maiores de exposição ao intemperismo natural das amostras de PP aditivadas com os pró-degradantes, orgânico e comercial, na forma de filme;
- Analisar e identificar os micro-organismos presentes nos filmes estudados, responsáveis de biodegradação do material, estudando a cinética de crescimento desses micro-organismos (fungos e bactérias);
- Avaliar a mudança nas características quanto à cristalinidade das amostras de PP aditivadas com o pró-degradantes, orgânico e comercial, antes e após processos degradativos utilizando a técnica de *hot stage* no microscópio ótico;
- Analisar a biodegradação das amostras de PP aditivadas com os pró-degradantes em ambiente marinho (escala laboratorial e natural) das amostras de PP utilizadas neste trabalho;
- Verificar o nível de degradação das amostras de PP na forma de filme aditivadas com o pró-degradantes, orgânico e comercial, em sistema de compostagem em ambiente natural.

ANEXO I

Metais de transição e suas características [61].

Metais	Problemas/Causas
Níquel	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Os sais de níquel exercem sua ação tóxica principalmente por irritação gastrointestinal; ✓ Concentrações elevadas de níquel em tecidos têm sido associadas com quadros clínicos de infarto do miocárdio, toxemia e câncer; ✓ Os níveis de níquel em alimentos nos países europeus e nos Estados Unidos, geralmente encontram-se entre $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, porém alguns alimentos como, por exemplo, legumes, podem conter mais que $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$.
Alumínio	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Não existem evidências confirmadas de que o alumínio possua alguma função essencial em animais ou seres humanos; ✓ Estudos realizados indicam que as pequenas quantidades absorvidas das dietas normais são excretadas pelos rins de indivíduos saudáveis, de modo que nenhuma acumulação ocorra. No entanto, quando a sua excreção é deficitária, pode acumular-se afetando a formação óssea do esqueleto. Observa-se também que em cérebro de pacientes afetados pelo mal de <i>Alzheimer</i>, as concentrações de alumínio encontradas são de 4 a 6 vezes maiores do que as observadas em indivíduos que não apresentam a doença; ✓ Os aspectos toxicológicos relativos à exposição a alumínio via ora não são bem definidos. A ingestão semanal tolerável de alumínio é de aproximadamente 7 mg.Kg^{-1} de peso corpóreo.
Cobre	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O cobre é amplamente distribuído nos tecidos biológicos, onde pode ser encontrado sob a forma de complexos orgânicos, como as metaloproteínas que possuem atividade enzimática; ✓ Os sintomas de envenenamento agudo por cobre incluem salivação, náusea, vômito e diarreia, todos os quais são provavelmente devido ao efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal. Além disso, o envenenamento pode ser acompanhado por hemólise intravascular severa e icterícia, necrose e insuficiência hepáticas, hemoglobinúria, proteinúria, hipotensão, taquicardia insuficiência renal aguda, colapso vascular e morte; ✓ O conteúdo comum em alimentos pode variar de $3 - 80 \text{ mg.Kg}^{-1}$, é recomendado como dose diária para humanos, 2 mg.dia^{-1}, o Conselho de Alimentos e Nutrição dos Estados Unidos, sugerem a faixa de 1 a $1,5 \text{ mg.dia}^{-1}$ e o Comitê Misto FAO/WHO indica como dose máxima diária aceitável, $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ por peso de corpo, porém o recomendável é estimado em $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso.

Manganês	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elemento provavelmente essencial, que o define como um micronutriente, o manganês tanto é um ativador como um constituinte de várias enzimas. Atua ainda na síntese de lipídios, na síntese de hormônios da tireóide, entre outras funções; ✓ Em concentrações elevadas, decorrentes de exposição via oral, pode causar alucinações e doenças do sistema nervoso central. Os sintomas de intoxicação por manganês são semelhantes aos da doença de Parkinson (tremores e rigidez muscular), perda de apetite, paralisia cerebral, problemas neurológicos, doenças psiquiátricas e perda de memória; ✓ Diferenciação entre a dose diária de Mn, dividindo por faixa etária. Crianças em fase de amamentação: 0,002 mg.Kg⁻¹ de peso corpóreo, crianças entre 3 – 5 anos: 1,4 mg.dia⁻¹, entre 7 – 9 anos: 1,7 mg.dia⁻¹, entre 9 – 13 anos, 2,2 mg.dia⁻¹ e para adultos, a faixa está entre 2 – 9 mg.dia⁻¹.
Crômio	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O crômio é um nutriente essencial que potencializa a ação da insulina e assim influencia o metabolismo de carboidratos, lipídios e proteínas; ✓ Dados sobre os riscos de intoxicação por crômio via ingestão de alimentos, são raros. Na cadeia alimentar, 60% do crômio é encontrado em plantas. Assim, o consumo elevado de vegetais contendo este metal pode constituir uma via de exposição significativa a este elemento; ✓ A ingestão diária de crômio pode variar amplamente dependendo das proporções dos grupos de alimentos na dieta. A dose diária de ingestão de crômio para adultos é de 5 – 200 µg.dia⁻¹.
Cobalto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O cobalto é considerado um micronutriente essencial e sua função está relacionada à composição da vitamina B12; ✓ Não há recomendações para o consumo diário de cobalto, apenas é mencionado o consumo de 5 µg de vitamina B-12 para humanos; ou seja, não existem dados recomendados referentes à ingestão diária para cobalto, nem dados referentes a efeitos adversos à saúde relacionados a este elemento.
Ferro	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O ferro é um nutriente essencial presente em diversos alimentos. De – 70% do ferro total presente em seres humanos encontra-se associado à hemoglobina; ✓ As necessidades nutricionais de ferro dependem da idade e do sexo. A ingestão diária de ferro recomendada está em torno de 10 mg para os homens adultos e para as mulheres após a menopausa e 20 mg para mulheres em idade reprodutiva; ✓ A ingestão de ferro diária de 200 mg pode estar relacionada com efeitos adversos ao organismo e da ordem de 7-35 g pode ser letal.

Cádmio	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, pois pode ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo; ✓ Não é um elemento essencial na alimentação humana; ✓ O cádmio é um veneno cumulativo, pois deposita-se nos tecidos do corpo, e em casos agudos são identificáveis como Cadmiose. Este metal pode ser considerado como um elemento etiológico para vários processos patológicos no homem, incluindo tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arterio-esclerose, doenças crônicas de envelhecimento. ✓ Este metal encontra-se presente em vários tipos de alimentos, tais como: peixes, frutos do mar, frutas, batata, legumes, verduras, milho, trigo, pão, carne bovina, leite, margarina, banha, podem conter quantidades de cádmio que variam entre 0,05 – 5,4 mg.kg⁻¹ de cádmio. ✓ Em crianças a ingestão está tipicamente na faixa de 2 – 25µg Cd.dia⁻¹ e em adultos, entre 10 – 50 µg Cd.dia⁻¹. O Comitê Misto FAO/OMS sobre Aditivos Alimentares recomenda que 7µg de Cd.Kg⁻¹ de peso corpóreo devem ser consideradas provisoriamente como ingestão máxima semanal tolerável para o cádmio. Para um homem de 65 Kg, isto corresponde a uma ingestão da dieta de 65 µg Cd.semana⁻¹ e aproximadamente 9 µg Cd.dia⁻¹.
Chumbo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O chumbo como alguns metais pesados não possui efeitos benéficos ou nutricionais desejáveis. ✓ É um metal tóxico que tende a acumular-se nos tecido do homem. Os efeitos tóxicos envolvem vários órgãos e são as consequências de uma variedade de efeitos bioquímicos. Sua presença no organismo humano pode ser prejudicial à saúde podendo levar a morte. ✓ A concentração máxima diária admitida para crianças de 0 a 5 anos é de 10 µg.kg⁻¹ de peso corpóreo. A ação de doses fracas (de acordo com o limite de ingestão diário: crianças 9 a 278 µg Pb.dia⁻¹, adultos 20 a 282 µg Pb.dia⁻¹), ingeridas regularmente durante um certo tempo, e totalmente absorvidas, constitui o principal perigo do chumbo.

ANEXO II

LAUDO DE ANÁLISE

NOME: LARISSA MONTAGNA**MUN.:** PORTO ALEGRE**EST.:** RS**Data de entrada:** 06/09/13**Data de expedição:** 05/11/13**MATERIAL:** Solo**Nº DE REG.:** R-307/2013

Parâmetros	Solo puro	Metodologia aplicada / Limite de detecção
Potássio - % (m/m)	0,19	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cálcio - % (m/m)	2,1	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Magnésio - % (m/m)	0,20	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cobre - mg/kg	28	EPA 3050/ICP-OES / 0,6 mg/kg
Zinco - mg/kg	86	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Ferro - % (m/m)	2,4	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Manganês - mg/kg	383	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Sódio - % (m/m)	0,37	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cádmio - mg/kg	0,3	EPA 3050/ICP-OES / 0,2 mg/kg
Níquel - mg/kg	15	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Cromo - mg/kg	53	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Chumbo - mg/kg	17	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Bário - mg/kg	213	EPA 3050/ICP-OES / 1 mg/kg
Alumínio - % (m/m)	10	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cobalto - mg/kg	4	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg

OBS.: Resultados expressos no material seco a 45°C.

Eng. Agr. Clesio Gianello
 CREA Ba. Reg. 25.642
 Responsável pelo Laboratório de Análises

LAUDO DE ANÁLISE

NOME: LARISSA MONTAGNA

MUN.: PORTO ALEGRE

EST.: RS

Data de entrada: 03/09/13

Data de expedição: 04/10/13

MATERIAL: Solo

Nº DE REG.: R-298/2013

Parâmetros	Solo puro após 48 horas	Metodologia aplicada / Limite de detecção
Potássio - % (m/m)	0,16	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cálcio - % (m/m)	2,4	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Magnésio - % (m/m)	0,20	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cobre - mg/kg	24	EPA 3050/ICP-OES / 0,6 mg/kg
Zinco - mg/kg	96	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Ferro - % (m/m)	2,7	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Manganês - mg/kg	411	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Sódio - % (m/m)	0,33	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cádmio - mg/kg	< 0,2	EPA 3050/ICP-OES / 0,2 mg/kg
Níquel - mg/kg	17	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Cromo - mg/kg	57	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Chumbo - mg/kg	16	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Bário - mg/kg	235	EPA 3050/ICP-OES / 1 mg/kg
Alumínio - % (m/m)	7,1	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cobalto - mg/kg	5	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg

OBS.: Resultados expressos no material seco a 45°C.

Eng. Agr. Clesio Gianello
CREA 8a. Reg. 25.642
Responsável pelo Laboratório de Análises

LAUDO DE ANÁLISE**NOME:** LARISSA MONTAGNA**MUN.:** PORTO ALEGRE**EST.:** RS**Data de entrada:** 03/09/13**Data de expedição:** 04/10/13**MATERIAL:** Solo**Nº DE REG.:** R-298/2013

Parâmetros	Solo+orgânico	Metodologia aplicada / Limite de detecção
Potássio - % (m/m)	0,26	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cálcio - % (m/m)	2,4	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Magnésio - % (m/m)	0,21	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cobre - mg/kg	24	EPA 3050/ICP-OES / 0,6 mg/kg
Zinco - mg/kg	99	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Ferro - % (m/m)	2,7	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Manganês - mg/kg	413	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Sódio - % (m/m)	0,40	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cádmio - mg/kg	0,3	EPA 3050/ICP-OES / 0,2 mg/kg
Níquel - mg/kg	17	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Cromo - mg/kg	60	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Chumbo - mg/kg	16	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Bário - mg/kg	242	EPA 3050/ICP-OES / 1 mg/kg
Alumínio - % (m/m)	9,9	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cobalto - mg/kg	5	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg

OBS.: Resultados expressos no material seco a 45°C.

Eng. Agr. Clesio Gianello
CREA 8a. Reg. 25.642
Responsável pelo Laboratório de Análises

LAUDO DE ANÁLISE

NOME: LARISSA MONTAGNA

MUN.: PORTO ALEGRE

EST.: RS

Data de entrada: 03/09/13

Data de expedição: 04/10/13

MATERIAL: Solo

Nº DE REG.: R-298/2013

Parâmetros	Solo+comercial	Metodologia aplicada / Limite de detecção
Potássio - % (m/m)	0,16	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cálcio - % (m/m)	2,5	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Magnésio - % (m/m)	0,23	EPA 3050/ICP-OES / 0,02 % (m/m)
Cobre - mg/kg	27	EPA 3050/ICP-OES / 0,6 mg/kg
Zinco - mg/kg	101	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Ferro - % (m/m)	3,0	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Manganês - mg/kg	461	EPA 3050/ICP-OES / 4 mg/kg
Sódio - % (m/m)	0,41	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cádmio - mg/kg	< 0,2	EPA 3050/ICP-OES / 0,2 mg/kg
Níquel - mg/kg	16	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Cromo - mg/kg	63	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg
Chumbo - mg/kg	15	EPA 3050/ICP-OES / 2 mg/kg
Bário - mg/kg	259	EPA 3050/ICP-OES / 1 mg/kg
Alumínio - % (m/m)	9,4	EPA 3050/ICP-OES / 20 mg/kg
Cobalto - mg/kg	5	EPA 3050/ICP-OES / 0,4 mg/kg

OBS.: Resultados expressos no material seco a 45°C.

Eng. Agr. Clesio Gianello

CREA 8a. Reg. 25.642

Responsável pelo Laboratório de Análises

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALVES, Gilmar. Uma abordagem sobre as ações e as tecnologias empregadas no uso de sacolas plásticas descartáveis. Estudo de caso: empresa Facedbox – Ecobags. Monografia (Tecnologia em Produção com Ênfase em Plástico). Faculdade de Tecnologia da Zona Leste - FATEC ZL- São Paulo, Brasil, 2009.
- 2 FRANCHETTI, S. M., MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. Química Nova, vol. 29 no.4, 2006.
- 3 MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1991.
- 4 INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre Polímeros ou Plásticos ambientalmente degradáveis, PADs, 2005.
- 5 KRZAN, A; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, M., CHIELLINI, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. Polymer Degradation and Stability. Vol. 91, p. 2819 – 2833, 2006.
- 6 <http://tamar.org.br/interna.php?cod=316> Acessado em 23 de setembro de 2013.
- 7 http://www.portalodm.com.br/imprime_tela.php?pagina=noticias&id_noticia=686 Acessado em 23 de setembro de 2013.
- 8 Centro de Reabilitação de Animais Silvestres e Marinhos (CERAM) da UFRGS, <http://www.ufrgs.br/ceclimar/ceram> Acessado em 8 de outubro de 2013.
- 9 TOMACHESKI, D., SILVA, P.M., TAVARES, M., SANTANA, R.M.C. Caracterização dos resíduos poliméricos ingeridos por pinguins-de-magalhães (*Spheniscus magellanicus*) no litoral norte e médio do Rio Grande do Sul, Brasil. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013.
- 10 RAMIS, X.; CADENATO, A.; SALLA, J.M.; MORANCHO, J.M.; VALLÉS, A.; CONTAR, L.; RIBES, A. Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. Polymer Degradation and Stability. Vol. 86, p. 483-491, 2004.
- 11 DOTY, L.F.V. Uma breve visão sobre plásticos biodegradáveis. Tradução de Michael Jack Ktisti. OPI – Oxo-biodegradable Plastic Institute, 2005.
- 12 SHAH, P. B., BANDOPADHYAY, S., BELLARE, J. R. Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. Polymer Degradation and Stability. v. 47, p. 165-

173, 1995.

13 RUDNIK, E., BRIASSOULIS, D. Comparative biodegradation in soil behavior of two biodegradable polymers based on renewable resources. *Journal of polymer environmental*, 19, p. 18-39, 2011.

14 HAN, X.; PAN, J. A model for simultaneous crystallisation and biodegradation of biodegradable polymers. *Biomaterials*. Vol. 30, p. 423–430, 2009.

15 LUCAS, N.; BIENAIMEC, C., BELLOY, C., QUENEUDEC, M., SILVESTRE, F., e NAVA-SAUCEDO, J.E. Polymer Biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*. Vol. 73, p. 429-442, 2008.

16 CHANDRA, R., RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, 1302-1304, 1998.

17 SANTOS, A.; AGNELLI, J.; TREVISAN, D.J.; MANRICH, S. Degradation and stabilization of polyolefin from municipal plastics waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 77, p.441-447, 2002.

18 ROSA, D.S.; FILHO, R.P. Biodegradação: um ensaio com polímeros. 1. Ed. Itatiba, SP: Moara Editora, 2003. 112p.

19 CHIELLINI, E., CORTI, A., ANTONE, S.D., BACIU, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 2739-2747, 2006.

20 SINGH, B., SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 93, p.561-584, 2008.

21 GEBURTING, A., WACHTENDORF, V. Determination of the spectral sensitivity and temperature dependence of polypropylene crack formation caused by UV-irradiation. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 95, p.2118-2123, 2010.

22 MAREK, A., KAPRÁLKOVÁ, L., SCHIMIDT, P., PFLEGER, J., HUMLÍČEK, J., POPSPISIL, J., PILAR, J. Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 91, p.444-458, 2006.

23 BERTIN, D.; LEBLANC, M.; MARQUE, S.R.A.; SIRI, D. Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigation. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 95, p. 782-791, 2010.

24 KLUN, U., FRIEDRICH, J., KRZAN, A. Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 79, p.99-104, 2003.

-
- 25 VIEIRA, M.M.G. Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.
- 26 RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber. 2000.
- 27 CARLSSON, D.J., WILES, D.M. The photodegradation of polypropylene films. III. Photolysis of polypropylene hydroperoxides. *Macromolecules*, 2 (6), p. 597–606, 1969.
- 28 WELSH, W.J. Thermal oxidative Stability and Degradation of Polymer In: Physical Properties of Polymers Handbook, Editado por J.E. Mark, A.J.P Press, New York, cap. 43, p.605-614, 1996.
- 29 THORNBERG, S.M.; BERNSTEIN, R.; IRWIN, A. N.; DERZON, D. k.; KLAMO, S.B.; CLOUGH, R.L. The Genesis of CO₂ and CO in the thermooxidative degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 92, p. 94-102, 2007.
- 30 ROSA, D.S., ANGELINI, J.M.G., AGNELLI, J.A.M., MEI, L.H.I. The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing. *Polymer Testing*, Vol. 24, p. 1022-1026, 2005.
- 31 ITO, M., NAGAI, K. Degradation issues of polymer materials used in railway field. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 1723-1735, 2008.
- 32 YAKIMETS, I., LAI, D., GUIGON, M. Effect of photo-oxidation cracks on behavior of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*, 86, p. 59-67, 2004.
- 33 WILES, D.M., SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1581-1592, 2006.
- 34 AGNELLI, J.A.M., CHINELATTO, M.A. Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes avançados em sua estabilização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* jul/set, 1992.
- 35 SHUBHRA, Q.T.H., ALAM, A.K.M.M., KHAN, M.A., SAHA, M., SAHA, D., GAFUR, M.A. Study on the mechanical properties, environmental effect, degradation characteristics and ionizing radiation effect on silk reinforced polypropylene/natural rubber composite. *Composites: Part A*, vol. 41, p.1587-1596, 2010.
- 36 DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. Editora: Artliber, São Paulo, 2008.
- 37 DALMOLIN, E. Avaliação da degradação de Polietileno contendo aditivo pró-degradante. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2007.

-
- 38 RABEK, J.F. Polymer Photodegradation, Chapman & Hall, London, 1995.
- 39 BRANDALISE, R.N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico). 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 40 BORTOLUZZI, J. H. Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros. 2007. 175f. Tese (Doutorado em Química), Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- 41 BORRELLY, Y.D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- 42 GUGUMUS, F. Light stabilizers. In: Gächter, R.; Muller, H. (Ed.). *Plastics additives handbook*. Munique: Hanser. p.129-270, 1990.
- 43 JABARIM, J.A., LOFGREM, E. Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 53, p.411-423, 1994.
- 44 LUCKACHAN, G.E. e PILLAI, C.K.S. Biodegradable Polymers – A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal Polymer Environmental*. Vol. 19, p. 637-673, 2011
- 45 MUTHUKUMAR, T., ARAVINTHAN, A. e MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1988-1993 (2010).
- 46 PHANG, Y.N., CHEE, S.Y., LEE, C.O., TEH, Y.L. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, p. 1163-1661, 2011.
- 47 OJEDA, T. Biodegradabilidade de materiais poliméricos. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 128 o. Porto Alegre, 2008.
- 48 FERNANDES, G.A. Desenvolvimento de espumas semi-rígidas de poliestireno com propriedades oxi-biodegradáveis. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 120 p. Florianópolis, 2009.

-
- 49 MARTINS, F.H.S. O futuro biodegradável. Monografia (curso de Tecnólogo de Polímeros). Da faculdade de Tecnologia de Sorocaba, FATEC–SO, 56 p. Sorocaba, 2011.
- 50 Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C. and Leong, K. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, p. 1015-1049, 2011.
- 51 BOTELHO, G. et al. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 86, p. 493-497, 2004.
- 52 ROSA, D.S. GRILLO, D., BARDI, M.A.G. CALIL, M.R. GUEDES, C.G.F. RAMIRES, E.C., FROLLINI, E. Mechanical, thermal and morphological characterization of polypropylene/biodegradable polyester blends with additives. *Polymer Testing*, Vol. 28, p. 836 – 842, 2009.
- 53 ABRUSCI, C., PABLOS, J.L., CORRALES, T., LÓPEZ-MARÍN, J., MARÍN, I., CATALINA, F. Biodegradation of photo-degrades mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 65, p. 451-459, 2011.
- 54 VOGT, N. B., KLEPPE, E. A. Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, p. 659 – 663, 2009.
- 55 KYRIKOU, I., DEMETRES, B., HISKAKIS, M., BABOU, Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, p. 2237 – 2252, 2011.
- 56 Resbrasil: <http://www.resbrasil.com.br>, Acessado em 27 de outubro de 2013.
- 57 MCMURRY, J. Química orgânica, Vol. 1. Combo: tradução da 7^o edição norte americana. Editora: Ceangage learning. p. 1141, 2011.
- 58 HINO, M., TAKASAKI, S. FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K. Synthesis of a ceramics acid of tungstated stannia more active than aluminosilicates for the esterification of n-octanoic acid with methanol. *Catalysis Communications*, Vol. 7, p. 162–165, 2006.
- 59 RAMALINGA, K., VIJAYALAKSHMI, P., KAIMAL, T. N. B. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine, *Tetrahedron Letters*, Vol. 43, p. 879–882, 2002.
- 60 FERNANDES, R.B.A., LUZ, W.V., FONTES, M.P.F., FONTES, L.E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais.

Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.11, n.1, p.81–93, 2007

61 VENEZUELA, T.C. Determinação de contaminantes metálicos (metal tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo. Dissertação de mestrado em Saúde Pública, da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.

62 BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Tese de doutorado de Ciências do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/Pernambuco, 2010.

63 DALL' AGNESE, T.M.F. Avaliação da concentração de metais pesados em dejetos líquidos de suínos, no município de Capitão, RS, Brasil. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental, da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul, Brasil, 2011.

64 CASADO, E. B. Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 2009.

65 SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 422-426, 2011.

66 Produtos Florestais: BNDES/FINAME/BNDESPAR/ ÁREA DE OPERAÇÕES INDUSTRIAIS 2, Gerência Setorial 1, Fraldas descartáveis, 2002.

67 MARCONATO, J.C., FRANCHETTI, S.M.M. Polímeros Superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. *Química nova na escola*, vol. 15, 2002.

68 JANSEN, J. F. G. A.; GIJSMAN, P. International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT). WO 2008/006492 A1. Process for improving the biodegradability of a polymer. 2008.

69 American Society for Testing Materials, ASTM D1435 - 13 Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.

70 American Society for Testing Materials, ASTM D5208-09 "Standard practice for fluorescent ultraviolet (UV) exposure of photodegradable plastics.

71 American Society for Testing Materials, ASTM D5510-94(2001): Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics.

72 MARTELLI, S.M. Environmentally Compatible Polymeric Blends and Composites Based on Oxo-Biodegradable Polyethylene. 259 p. 2010. Tese (Doutorado em Ciências Biomolecular). Departamento de química e química industrial da Universidade de Pisa, Pisa, Itália, 2010.

73 ISO 20200: Plásticos – determinação do grau de desintegração de materiais plásticos sob condições simuladas de compostagem em escala laboratorial.

74 CHIELLINI, E., CORTI, A. e SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized degradability low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 81, n.2, p. 341-351, 2003.

75 American Society for Testing Materials, ASTM D 5338- 11 - Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastics materials under controlled composting conditions, 2003.

76 American Society for Testing Materials, ASTM D6003-96 – Método padrão para determinar a perda de peso de materiais plásticos expostos a um resíduo sólido municipal (RSM), em condições aeróbias de compostagem.

77 Internacional Organization for Standardiation: ISO 17556:2003: Plastics -- Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved.

78 CORTI, A., SOLARO, R., CHIELLINI, E. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 447-458, 2002.

79 SUDHAKAR, M. Oxo-Biodegradation of Full Carbon Backbone Polymers under Different Environmental Conditions. 285 p. Tese (Química). Universidade de Pisa, Pisa, Itália, 2010.

80 INNOCENTI, F. D. Biodegradation Behaviour of Polymers in the Soil. In: BASTIOLI, C. Handbook of biodegradable polymers. United Kingdon: Rapra Technology Limited, p.57-108, 2005.

81 KLEIN, J.M. “Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição”. 2010. 188f. Dissertação (mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul -RS, 2010.

82 OEDC 208 - Plantas terrestres, teste de crescimento- Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and seedling growth test.

83 MASHRA, A.; CHOUDHURI, M. A. Monitoring of phytotoxicity of lead and Mercury from germination and early seedling growth indices in two rice cultivars. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 114, p. 339-346, 1999.

84 EN 13432-2000 Embalagem – requisitos para embalagens valorizáveis por compostagem e biodegradação – Programa de ensaios e critérios de avaliação para a aceitação final das embalagens.

85 CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; IMAM, S.H.; CHIPELLINI, E. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, p. 1106-1114, 2010.

86 RÄNBY, B.; RABEK, J.F. *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymer*. London: John Wiley & Sons LTD, 1975.

87 FU, Q., BING, N., WANG., ZHANG, Q., DU., R. Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotatic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding. *Polymer*. Vol. 46, p. 3190-3198, 2005.

88 BANDRUPT, J. e IMMEERGUT, E.H. *Polymer Handbook*. Second Edition. Wiley – Interscience publication, New York, 2009.

89 Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), do site: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

90 SALES, A. L. C. Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de Lítio, Sódio e Potássio do Ácido Palmítico e do seu éster etílico. 2006. 88f. Dissertação (mestrado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2006.

91 SIEGBAHN, H. O. G. e SÖDERGREN. S. Structures at liquid surfaces studied by core electron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. Vol. 76, p. 417-420, 1995.

92 SILVERSTEIN, R.M. e WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Editora: LTC, 6° edição, 2000.

93 PAVIA, Donald L. et al. *Introduction to Spectroscopy*, 4th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

94 SHUKLA, N., LIU, C., JONES, P.M. e WELLER, D. FTIR study os surface bonding to FePt nanoparticles. *Jornal of Magnetism and Magnetic*. Vol. 266, p. 178-184, 2003.

95 HAACK, M.S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISSO/IEC 17025. Trabalho de conclusão do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS, 2010.

96 DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Edição do Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS, EDIPUCRS, Porto Alegre-RS, 2007.

97 MAIA, D.R.J., BALBINOT, L., POPI, R.J., De PAOLI, M.-A. Effect of conducting carbon black on the photostabilization of injection molded poly(propylene-co-ethylene)

containing TiO₂ Polymer Degradation and Stability, vol. 82, p. 89-98, 2003.

98 RABELLO, M. e WHITE, J.R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – I Chemi-crystallization. Polymer, vol. 38, p. 6379-6397, 1997.

99 ESPÍ, E., SALMERÓN, A., FONTECHA, A., GARCÍA, Y. e REAL, A.I. The effect of different variables on the accelerated and natural weathering of agricultural films. Polymer Degradation and Stability. Vol. 92, p. 2150 – 2154, 2007.

100 RIVATON, A., GARDETTE, J.L., MAILHOT, B. e THERRLAS, S.M. Basic aspects of polymer degradation. Macromolecular Symposia. Vol. 225, p. 129 – 146, 2005.

101 CANEVAROLO, S.V. Técnicas de caracterização de Polímeros. Editora Artliber, 2007.

102 CÁCERES, C.A.C., CANEVAROLO, S.V. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a degradação termo-mecânica do polipropileno. Polímeros, Vol. 16, n. 4, p. 294-298, 2006.

103 RABELLO, M.S. e WHITE, J.R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo Essencialmente heterogêneo. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Abr/Jun, 1997.

104 LOPEZ, M. C. B., FOURLARIS, G., RAND, B. e RILEY, F. L. Effects on aqueous barium titanate tape properties of passivation of barium ion leaching by using dispersants. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, p. 3747-3752, 2004.

105 LERCHER, J.A., COLOMBIER, C. e NOLLER, H. J. Acid–base properties of alumina–magnesia mixed oxides. Journal of. Chemical Society Faraday Transactions, Vol. 80, p. 949-959, 1984.

106 GABOARDI, F. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró-degradantes. 2007. 141f. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de São Francisco, Itatiba-SP, 2007.

107 WANG, Y., Mo,W., Yao, H., Wu, Q., Chen, J., e Chen, Q. Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate. Polymer Degradation and Stability. Vol. 85, pg. 815-821, 2004.

108 HAMID, S.H.; HUSSAIN, I. Handbook of polymer Degradation. 2. ed. Revised and expanded. Edited by HAMID, S.H. Marcel Dekker, Inc., 800 p., New York, 2000.

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

-
- 110 FECHINE, G.J.M., ROSA, D.S., REZENDE, M.E. DEMARQUETTE, N.R. Effect of UV radiation and pro-oxidant on PP biodegradability. *Polymer Engineering & Science*, vol. 49, p. 123-128, 2009.
- 111 YANG, X., DING, X. Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests. *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 24, p. 103-109, 2006.
- 112 SANTOS, P.A., OLIVEIRA, M.N., PAOLI, M.A., FREITAS, V.G., ROSA, D.S. Avaliação do Efeito Pró-oxidante no PP, em Blendas com PHB. *Polímeros*, vol. 23, n. 3, p. 432-439, 2013.
- 113 GONÇALVES, S. P. C., MARTINS-FRANCHETTI, S. M.M., CHINAGLIA, D. L. Biodegradation of the Films of PP, PHBV and Its Blend in Soil. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol., 17, p. 280-285, 2009.
- 114 ROSA, D.S., PENTEADO, D.F., CALIL, M.R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. *REVISTA DE CIÊNCIA & TECNOLOGIA*, Vol., 15, p. 75-80, 2000.
- 115 WALDMAN, W.R. "Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada com SBS". 2006. 133f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP, 2006.
- 116 CALVERT, P.D. e RYAN, T.G. Reversible secondary crystallization during cooling of polypropylene. *Polymer*, 25, 921-6, 1984.
- 117 BRANDALISE, R.N., MARTINS, J.N., ZENI, M., FORTE, M.M.C. Degradação abiótica da mistura de polietileno de alta densidade pós-consumo com poli(álcool vinílico) por irradiação UV. *Revista Iberoamericana de Polímero*, p. 422-434, 2008.
- 118 CESAR, M. E. F.; MARIANI, P. D. S. C.; MEI L. H. I.; CARDOSO E. J. B. N. Particle size and concentration of Poly(ϵ -caprolactone) and adipate modified starch blend on mineralization in soils with differing textures. *Polymer Testing*, v.28, p.680-687, 2009.
- 119 CESAR, MEF. Biodegradação da blenda poli (ϵ -caprolactona) e amido de milho adapatado, em diferentes granulometrias, incubada em dois solos. 2007. Dissertação (Agronomia). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". 55 p. Piracicaba-SP, 2007.
- 120 MARIANI, P.D.S.C. Estudo da biodegradação da blenda poli (ϵ -caprolactona/amido modificado/proteína isolada de soja em diferentes solos: caracterização dos produtos formados e avaliação da toxicidade. Tese de doutorado de Engenharia Química da Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas/São Paulo, 2010.