

FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

GABRIELA MESSIAS MIRANDA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DE BLENDAS DE PEBD COM
ADITIVO PEPZYME™**

Porto Alegre
2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DE
BLENDAS DE PEBD COM ADITIVO PEPZYME™**

GABRIELA MESSIAS MIRANDA

ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Novembro, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AValiação DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DE BLENDa DE PEBD COM ADITIVO PEPZYME™

GABRIEA MESSIAS MIRANDA

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ROSANE ANGÉLICA LIGABUE

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). JEANE ESTELA AYRES DE LIMA

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Brasilata

**Porto Alegre
Novembro, 2017**

Ficha Catalográfica

M672 Miranda, Gabriela Messias

Avaliação do Comportamento de Degradação de Blenda de PEBD
com Aditivo PEPZYME (TM) / Gabriela Messias Miranda . – 2017.
94 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue.

Co-orientadora: Profa. Dra. Jeane Estela Ayres de Lima.

1. PEBD. 2. aditivo comercial. 3. PEPZYME (TM). 4. envelhecimento
acelerado. I. Ligabue, Rosane Angélica. II. Lima, Jeane Estela Ayres
de. III. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DE BLENDAS DE PEBD COM ADITIVO PEPZYME(TM).

CANDIDATA: GABRIELA MESSIAS MIRANDA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO - DA FACULDADE DE QUÍMICA - PUCRS

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

“A ciência é uma empresa cooperativa que abrange gerações. É a passagem de uma tocha do professor para o aluno, para o professor. É uma comunidade de mentes que remonta à Antiguidade e se dirige às estrelas”.

(Neil Tyson)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, principalmente minha mãe e minha avó, e a todos os meus amigos que de alguma forma fizeram parte da minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Às professoras e minhas orientadoras Rosane Ligabue e Jeane Lima pela orientação, colaboração e principalmente pela confiança e incentivo no meu trabalho e crescimento profissional.

À minha mãe, Simone Fagundes Messias, pelo incentivo, apoio, compreensão, e mais ainda pelo amor durante a minha caminhada.

Ao meu pai, Ademir Silva de Miranda, que mesmo não estando mais entre nós, com certeza estaria orgulhoso e teria dado apoio incondicional para este meu crescimento profissional.

Aos meus irmãos, Matheus Messias e Ana Clara Messias, por sempre se espelharem na pessoa e profissional que eu sou, me fazendo querer crescer ainda mais. A minha vó, Maria Elizabeth, pelo apoio e amor durante minha caminhada.

Aos meus amigos Letícia Feliciani, Sarah Pereira, Cristhiane Valente, Manoela Prado, Leonardo dos Santos, Julius Maas, Thuany Maraschin, Caroline Baum, Stéfani Karine, Isadora Liposki, Patrícia dos Santos, Fernando Diz, Juliana Holz, Marcelo Holz, Nattália Luvizon, Fabiana Gonçalves, Marisol Fernández, Rafael Duczinski, Luisa Alban, Gabriela Lagranha e Flávia Fraga (minhas estagiárias), Cristina Lorenski, Bárbara Polesso e Jéssica Pires por terem participado desta grande etapa da minha vida, pelo apoio prestado e principalmente pela amizade durante esta caminhada.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR), ao pessoal do almoxarifado, o seu Nelson (vidreiro), aos colegas da Microscopia (Gustavo e Leandro), ao pessoal da FAQUI e ao pessoal do PGETEMA pela ajuda com análises, materiais e estrutura.

À empresa Brasilata pela bolsa concedida através do projeto com a PUCRS e a equipe participante do projeto.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES.....	13
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Polietileno	21
3.1.1. Aplicações do Polietileno	23
3.1.2. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	24
3.2. Pós-Descarte de Materiais Plásticos	24
3.2.1. Reciclagem	24
3.2.2. Biodegradação	26
3.3. Processo de Envelhecimento Acelerado	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. Preparação da blenda PEBD/aditivo comercial	36
4.2. Ensaio de Envelhecimento Acelerado.....	37
4.3. Caracterização dos Materiais	38
4.3.1. Aspecto Visual e Físico.....	38
4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
4.3.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	39
4.3.4. Ensaio de Tração	39
4.3.5. Análise Dinâmica Mecânica	39
4.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA).....	40
4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)40	

4.3.8. Microscopia de Força Atômica (AFM)	40
4.3.9. Difração de Raios X (DRX)	40
4.3.10. Análise Elementar	41
4.4. Biodegradação em Solo Compostado	41
4.5. Análise Estatística	42
4.6. Biodegradação aeróbia (Quantificação de CO₂)	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Aspecto Físico e Visual	44
5.2. Características Estruturais	45
5.3. Propriedades Térmicas	54
5.4. Comportamento Mecânico	58
5.6. Propriedades dinâmico- mecânicas	61
5.7. Propriedades Morfológicas	63
5.8. Biodegradação em Solo Compostado	66
5.9. Biodegradação Aeróbia (Quantificação de CO₂)	79
6. CONCLUSÕES	82
7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
ANEXOS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de Formação do Polietileno (Adaptado de Kurtz, 2015).	21
Figura 3.2. Diferenças Estruturais entre o PEAD, PELBD e PEBD (Adaptado de Peacock, 2000).	22
Figura 3.3. Classificação dos processos de reciclagem (Adaptado de Cruz et al., 2011).	25
Figura 3.4. Imagens de MEV das superfícies dos filmes de PE oxidados após 180 dias de incubação com <i>R. rhodochrous</i> . (a) Filme de PEBD + aditivo P1 (5000 X); (b) Filme de PEAD + aditivo P1 (1000 X); (c) Filme de PELBD + aditivo P1 (1000 X); (d) Filme de PEBD + aditivo P2 (1000 X); (e) Filme de PEAD contendo o aditivo P3 (1000 X); (f) Filme de PEBD contendo o aditivo P1 incubado na ausência de <i>R. rhodochrous</i> (1000 X). Fonte: Fontanella et al., 2010.	29
Figura 3.5. Imagens de MEV dos filmes após 225 dias de biodegradação nos diferentes solos, onde controle é a amostra de PEBD não exposta ao solo e (a) Filme 0 -100 % PEBD; (b) Filme 1 – 70 % PEBD e 30 % Bionelle®; (c) Filme 2 – Bionelle ®. Fonte: Nowak et al., 2011	30
Figura 3.6. Degradação dos polímeros no meio ambiente (Adaptado de Arutchelvi et al., 2008).	32
Figura 3.7. Processo de reações envolvidas na fotodegradação dos polímeros (Adaptado de Adelhafidi et al., 2015).	33
Figura 3.8. Degradação abiótica do PE, onde P =polímero e R=H (Adaptado de Gewert et al., 2015).	34
Figura 4.1. Dimensões das amostras utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado: a) modelo de amostra nas dimensões para o ensaio; b) amostra de PE0 e c) amostra de PE8 utilizadas no ensaio.	37
Figura 4.2. Sistema utilizado no ensaio de biodegradação.	42
Figura 5.1. Imagens digitais do aspecto físico e visual das amostras de PE0 após o ensaio de envelhecimento.	45
45	
Figura 5.2. Imagens digitais das amostras de PE8 apresentando seu aspecto físico e visual após o ensaio de envelhecimento.	45

Figura 5.3. Espectros de FTIR para as amostras de PE0: A) intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} ; b) intervalo de número de onda de 2000 a 650 cm^{-1} .	46
Figura 5.4. Espectros de FTIR para as amostras de PE8: A) intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} ; b) intervalo de número de onda de 2000 a 650 cm^{-1} .	48
Figura 5.5. Índice de Carbonila (IC) x Tempo de exposição (h) para as amostras de PE0 e PE8 (os pontos sem barra de erro, não apresentaram desvio padrão > 0,01).	49
Figura 5.6 Curvas de DRX para as amostras de PE0.	52
Figura 5.7. Curvas de DRX para as amostras de PE8.	52
Figura 5.8. Gráficos de T_m (A) e T_c (B) em relação ao tempo para as amostras de PE0 e PE8, onde * é pouco significativo e ** é muito significativo.	55
Figura 5.9. Gráfico do grau de cristalinidade em relação ao tempo para as amostras de PE0 e PE8.	56
Figura 5.10. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para as amostras de PE0, PE0-600 e PE0-1000.	56
Figura 5.11. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para as amostras de PE8, PE8-600 e PE8-1000.	57
Figura 5.12. Curvas tensão x deformação para as amostras de PE0.	58
Figura 5.13. Curvas tensão x deformação para as amostras de PE8.	58
Figura 5.14. Gráfico do Módulo de Young em relação ao tempo para as amostras de PE0 e PE8 onde ** é muito significativo e * é pouco significativo	60
Figura 5.15. Gráficos das propriedades dinâmico-mecânicas em relação a temperatura para as amostras de PE0 e PE8: (a) Módulo de Armazenamento de Energia E' (Mpa); (b) Módulo de Perda de Energia E'' (MPa); (c) $\text{Tan } \delta$.	62
Figura 5.16. Imagens de MEV-FEG (escala de 50 μm) e AFM (5 μm x 5 μm) para as amostras de PE0 e PE8 (0, 200 e 400 h).	64
Figura 5.17. Imagens de MEV-FEG (escala de 50 μm) e AFM (5 μm x 5 μm) para as amostras de PE0 e PE8 (600, 800 e 1000 h).	64

Figura 5.18. Imagens de MEV-FEG para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após a exposição ao solo (15, 30, 45 e 60 dias).	67
Figura 5.19. Imagens de MEV-FEG para as amostras de PE0 após 30 dias de exposição ao solo.....	68
Figura 5.20. Imagens de MEV-FEG para as amostras de PE8 após 30 dias de exposição ao solo.....	69
Figura 5.21. Espectros de FTIR para as amostras de PE0 e PE8 antes e após 60 dias de exposição ao solo.	70
Figura 5.22. Espectros de FTIR para as amostras de PE0-600 e PE8-600 antes e após 60 dias de exposição ao solo.	71
Figura 5.23. Espectros de FTIR para as amostras de PE0-1000 e PE8-1000 antes e após 60 dias de exposição ao solo.	72
Figura 5.24. Curvas de TGA (a) e DTG (b) para as amostras de PE0 (0,600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo.....	75
Figura 5.25. Curvas de TGA (a) e DTG (b) para as amostras de PE8 (0,600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo.....	75
Figura 5.26. Gráfico do grau de cristalinidade (%) para as amostras de PE0 e PE8 (0,600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo.....	76
Figura 5.27. Gráfico da Razão C/N para as amostras de Branco (solo), solo+ PE0 ou PE8 (0, 600 ou 1000 h) antes e após 60 dias de exposição.	78
Figura 5.28. Curvas de biodegradação (%) x tempo (dias) para o Branco, Amido de Milho, PE8 e PE8-800	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Algumas propriedades e características estruturais dos tipos de PE (Adaptado de Coutinho et al., 2003).....	22
Tabela 3.2. Exemplos de aplicações dos polietilenos (Adaptado de Coutinho et al., 2003, Peacock, 2000 e Sen e Raut, 2015).....	23
Tabela 4.1. Materiais utilizados na preparação da blenda PEBD/aditivo comercial. .	36
Tabela 4.2. Nomenclatura das amostras após o ensaio de envelhecimento.	38
Tabela 5.1. Teores médios de C e H para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h).....	50
Tabela 5.2. Valores médios de T_m , T_c , ΔH_m e X% para as amostras de PE0 e PE8 antes e após o envelhecimento.....	54
Tabela 5.3. Valores de Temperatura inicial e final de degradação e % de perda de massa no intervalo das temperaturas de degradação para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h).....	57
Tabela 5.4. Valores do Módulo de Young, Tensão e Deformação na Ruptura para o PE0 e PE8 antes e após o envelhecimento.	59
Tabela 5.5. Valores de R_a (nm) para as amostras de PE0 e PE8 antes e após o envelhecimento.	65
Tabela 5.6. Índice de Carbonila e Teores médio de C, H e N para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) após 60 dias de exposição ao solo.....	73
Tabela 5.7. Valores de Temperatura inicial e final de degradação para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição.....	76
Tabela 5.8. Porcentagem e Massa de Carbono provida ao sistema e Massa de CO_2 teórico para cada amostra.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES

°C	Temperatura (graus Celsius)
°C/min	Taxa de aquecimento/resfriamento (graus Celsius por minuto)
θ	Ângulo de incidência (°)
AFM	Microscopia de Força Atômica (do inglês, <i>Atomic Force Microscopy</i>)
ASTM	<i>American Society for Test and Materials</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
cm ⁻¹	Número de Onda (1/ centímetros)
cm ³	Volume (centímetros cúbicos)
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (do inglês, <i>Dynamics Mechanical Thermal Analysis</i>)
DMLU	Departamento Municipal de Lixo Urbano
DOP	Diocetil Ftalato (do inglês, <i>Diocetyl Phtalate</i>)
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Termogravimetria Derivada (do inglês, <i>Derivate Thermogravimetric</i>)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
E'	Módulo de Armazenamento de Energia (MPa)
E''	Módulo de Perda de Energia (MPa)
g	Massa (grama)
g/cm ³	Densidade (grama/ centímetro cúbico)
g/mol	Massa Molar (grama/ mol)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>)
<i>h</i> v	energia de um fóton de luz
Hz	Frequência (Hertz)
IC	Índice de Carbonila
ISO	<i>International Standard Organization</i>
J/g	Entalpia Específica (Joule/ grama)
kHz	Frequência (Quilohertz)
kV	Tensão Elétrica (Quilovolts)

M	Concentração Molar (mol/litro)
mA	Corrente Elétrica (Miliampère)
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG do inglês, <i>Field Emission Guns</i>)
MFI	Índice de Fluidez (do inglês, <i>Melt Flow Index</i>)
mm	Comprimento, Largura ou Espessura (Milímetros)
MOs	Microrganismos
MPa	Módulos de Young, Armazenamento e Perda de Energia e Tensão (Mega Pascal)
N/m	Constante Elástica Newton/metro
N/min	Taxa de força (Newton/ minuto)
nm	Comprimento, Largura ou Espessura (Nanômetros)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
phr	partes por cem partes de resina (do inglês, <i>parts for hundred parts of resin</i>)
PP	Polipropileno
R _a	Rugosidade Média Aritmética (nm)
SDT	Análise Térmica Diferencial Simultânea (do inglês, <i>Simultaneous Differential Thermal Analysis</i>)
T _c	Temperatura de Cristalização (°C)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
T _m	Temperatura de fusão (°C)
Tan δ	Fator de amortecimento
ton	Toneladas
UATR	Refletância Total Atenuada Universal (do inglês, <i>Universal Attenuated Total Reflectance</i>)
UV	Radiação Ultravioleta
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVB	Radiação Ultravioleta B
X%	Grau de cristalinidade
W/g	Taxa de Calor (Watts/grama)

W/m^2	Irradiância (Watts/metro ao quadrado)
$\Delta H_{m,c}$	Entalpia de Fusão de referência (J/g)
ΔH_m	Entalpia de Fusão (J/g)
μL	Volume (Microlitro)
μm	Comprimento, Largura ou Espessura (Micrometro)

RESUMO

MIRANDA, Gabriela Messias. **Avaliação do Comportamento de Degradação de Blenda de PEBD com Aditivo PEPZYME™**. Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Polietileno de baixa densidade (PEBD) foi misturado com o aditivo comercial PEPZYME™ a fim de preparar uma blenda com comportamento de biodegradação, para tanto foi adicionado 8% do aditivo comercial (PE8), uma vez que o PE é um material de alta resistência a degradação. Devido a esta propriedade, processabilidade e seu baixo custo, o PEBD é um plástico muito utilizado em diversas aplicações, principalmente em embalagens. Além da biodegradação, é importante avaliar à sua degradação abiótica. Para isso foi realizado um ensaio de envelhecimento acelerado durante 1000 h com ciclos de 8 h de radiação UVA a 60 °C e de 4 h de condensação a 50 °C, para avaliar o comportamento deste material frente ao intemperismo. Após, as amostras de PE puro (PE0) e com aditivo, foram retiradas a cada 200 h e caracterizadas, a fim de identificar as alterações nas propriedades químicas, físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas, causadas pelo efeito do aditivo bem como pelo efeito do intemperismo. Os resultados deste estudo mostraram que o envelhecimento provoca alterações nas características estruturais (inserção de grupos funcionais) e nas propriedades morfológicas (aparecimento de microfissuras e aumento da rugosidade), mecânicas (aumento da rigidez e perda de plasticidade) e térmicas (aumento da cristalinidade e do intervalo de degradação térmica), sendo estas alterações muito atraentes para os microrganismos quando os materiais expostos são colocados em contato com o solo. A presença do aditivo na matriz de PE ajudou no processo de envelhecimento, uma vez que foram adicionados grupos funcionais na estrutura química do PEBD. Os Teores de C, N, H e os índices de carbonila das amostras estavam de acordo com os espectros de FTIR. A razão C/N de PE8 e PE8/env apresentou o comportamento esperado na literatura (redução deste valor) para ocorrência do processo de decomposição.

Palavras-Chaves: PEBD; aditivo comercial; PEPZYME™; envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

MIRANDA, Gabriela Messias. **Evaluation of degradation behavior of LDPE blend with PEPZYME™**. Porto Alegre. 2017. Master/PhD Thesis. Graduate Program in Materials Technology and Engineering, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Low density polyethylene (LDPE) was mixed with the PEPZYME™ commercial additive in order to prepare a blend with biodegradation behavior, therefore was added 8% of the commercial additive (PE8), once that the PE is a material of high resistance to degradation. Due to this property, processability and low cost, LDPE is a plastic very used in various applications, mostly in packaging. Beside biodegradation, it is important evaluate your abiotic degradation. For that, it was realized a accelerated aging assay for 1000 h with cycles of 8h of UVA radiation in 60 °C and cycles of 4 h of condensation in 50 °C, to evaluate the behavior of this material front weathering. After the pure PE samples (PE0) and with additive were removed to each 200h and characterized, in order to identify the changes in the chemical properties, physical, mechanical, thermal and morphological, caused through the additive effect as well as weathering effect. The results of this study showed that the aging provoke changes in the structural characteristics (insertion of functional groups) and morphological (appearance of microcracks and increase of th roughness), mechanical (increase of the stiffness and loss of plasticity) and thermal (increase of the crystallinity degree and of the range of thermal degradation) properties; being this changes very attractive for the microorganisms when the exposed materials were put in contact with the soil. The presence of the additive in the PE matrix helped in the aging process, once that functional groups were added in the chemical structure of LDPE. The C, H, N contents and carbonyl indexes of the samples were of according with the FTIR spectrums. The C:N ratios of PE8 and PE8/env presented the expected behavior in the literature (decrease of this value) for the occurrence of decomposition process.

Key-words: LDPE; commercial additive; PEPZYME™; accelerated aging.

1. INTRODUÇÃO

A conscientização mundial sobre os problemas ambientais vem crescendo nas últimas décadas, devido à utilização excessiva de recursos não renováveis e à poluição de seus resíduos quando estes são descartados no meio ambiente (Costa et al., 2015). No Brasil, os plásticos são um dos principais grupos de resíduos derivados destas fontes e correspondem a aproximadamente 13,5% dos principais materiais descartados (Silva e Neto, 2015; Abiplast, 2015). O consumo brasileiro de plásticos foi estimado em aproximadamente 35 kg per capita em 2015. Este grupo é representado em sua grande maioria pelas resinas termoplásticas, uma vez que são materiais atraentes para as indústrias de transformação devido a sua boa processabilidade e versatilidade (Abiplast, 2015).

Em 2015, foram produzidas 6,3 milhões de toneladas de resinas termoplásticas no Brasil. Os polietilenos representam aproximadamente 42,4% das resinas termoplásticas mais utilizadas pelos brasileiros (Abiplast, 2015). O polietileno (PE) é um polímero atóxico e normalmente tem aplicações no mercado de embalagens alimentícias, produtos farmacêuticos, entre outras (Santo et al., 2013). Além disso, é um dos plásticos mais utilizados em todo o mundo, uma vez que apresenta menor preço e é utilizado para diversas opções de embalagens devido a sua resistência e flexibilidade. No entanto, a degradação deste material é muito problemática por apresentar cadeias lineares que provocam alta resistência à degradação (Peixoto et al., 2017). Além disso, ocupam muito espaço no meio ambiente quando descartados e o processo de reciclagem deste material não é economicamente viável (Martínez-Romo et al., 2015).

Nas últimas décadas tem-se buscado diferentes processos para transformar este plástico em um material facilmente degradável, ou ainda, biodegradável no meio ambiente, por meio da incorporação de aditivos na matriz de PE, como

substâncias naturais (amido, celulose ou quitosana), aditivos pró-oxidantes (organometálicos), microrganismos, enzimas, etc. (Ojeda et al, 2009; Ammala et al., 2011; Restrepo-Flórez et al, 2014; Sen e Raut, 2015; Costa et al., 2015).

Alguns estudos reportam que a biodegradação de PE pode ser facilitada quando este é pré-tratado quimicamente, termicamente ou por foto-oxidação, pois estes processos são capazes de diminuir a hidrofobicidade e a massa molar do PE, tornando possível a sua degradação pela ação dos microrganismos (Ojeda et al., 2009; Ojeda et al., 2011; Yang et al., 2014). Outro aspecto importante a ser considerado é a sua resistência ao intemperismo, uma vez que o PE se degrada lentamente em ambiente natural, levando muitos anos para se decompor. Como consequência tem-se a poluição destes produtos em todo meio ambiente (Costa et al., 2015; Martínez-Romo et al.,2015).

Dentro deste contexto, este trabalho visa preparar uma blenda de polietileno de baixa densidade (PEBD) com um aditivo comercial derivado de peptídios/biomassa (PEPZYME™) e avaliar seu comportamento de degradação e biodegradação em condições que simulam o intemperismo e em solo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é preparar uma blenda de polietileno de baixa densidade (PEBD) com um aditivo comercial derivado de biomassa (PEPZYME™) e avaliar o seu comportamento de degradação.

2.1. Objetivos Específicos

No contexto deste trabalho, os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito da adição do aditivo comercial sobre as propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas do PEBD;
- Avaliar o efeito do processo de envelhecimento acelerado nas propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas da blenda de PEBD/aditivo comercial;
- Correlacionar os resultados do processo de envelhecimento acelerado com o processo de biodegradação da blenda em solo.
- Avaliação da biodegradação pela evolução do CO₂ produzido pelas amostras aditivadas e envelhecidas;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polietileno

O Polietileno (PE) é um polímero formado a partir do etileno (C_2H_4) e apresenta fórmula química genérica $-(C_2H_4)_n-$, onde n é o grau de polimerização (Kurtz, 2015). A reação de formação do polietileno está apresentada na Figura 3.1.

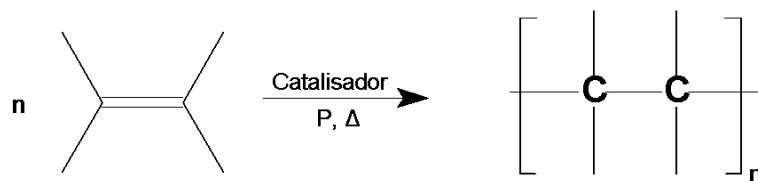


Figura 3.1. Reação de Formação do Polietileno (Adaptado de Kurtz, 2015).

Existem diversos tipos de PE que podem ser sintetizados, podendo apresentar diferentes massas molares e configurações de cadeia. Os tipos mais conhecidos de PE são o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), o Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) e o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) (Kurtz, 2015; Coutinho et al., 2003). A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades e características estruturais dos tipos de PE. O PEBD é menos cristalino que o PELBD, apresentando temperatura de fusão e densidade menores. Entre os tipos apresentados, o PEAD é o tipo que apresenta maior cristalinidade devido a sua cadeia linear organizada (Coutinho et al., 2003). Normalmente, o PELBD e o PEBD são encontrados com uma massa molar menor que 50.000 g/mol. O PEAD apresenta cadeia polimérica linear com uma massa molar de aproximadamente 200.000 g/mol e o PEUAPM apresenta maior massa molar, aproximadamente 6.000.000 g/mol. O PEAD é classificado como alta densidade, pois suas cadeias apresentam orientação,

alinhamento e empacotamento mais eficientes, permitindo uma maior interação intermolecular (Kurtz, 2015; Coutinho et al., 2003).

Tabela 3.1. Algumas propriedades e características estruturais dos tipos de PE (Adaptado de Coutinho et al., 2003).

	PEBD	PELBD	PEAD	PEUAPM
Densidade (g/cm³)	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97	0,93-0,94
T_m (°C)	110-115	120-130	>130	135
Cristalinidade (%)	50-60	60-90	90	45
Características	2 tipos de ramificações: longas (≈cadeia principal) e curtas (n-butila; etila e n-hexila).	Baixo teor de ramificações curtas e ausência de ramificações longas	Cadeia essencialmente linear e ausência de ramificações	Longa cadeia molecular, alta densidade e ausência de ramificações

A Figura 3.2 apresenta esquematicamente as diferenças estruturais entre o PEAD, PELBD e o PEBD.

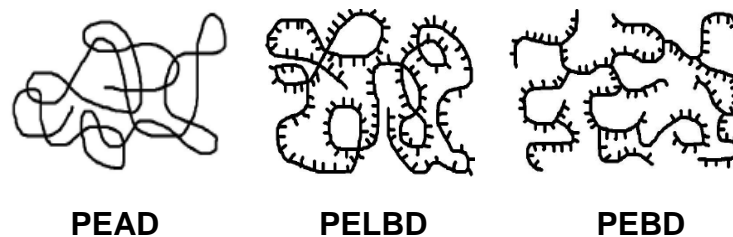


Figura 3.2. Diferenças Estruturais entre o PEAD, PELBD e PEBD (Adaptado de Peacock, 2000).

Na Figura 3.2 é possível observar o que foi citado na Tabela 3.1. As cadeias do PEAD são mais organizadas e nota-se a ausência de ramificações. O PELBD apresenta uma estrutura organizada como o PEAD, no entanto é possível notar a presença de ramificações em sua cadeia, ainda que apresente baixo teor de ramificações curtas. Já o PEBD não tem uma estrutura bem organizada como os demais e apresenta uma quantidade significativa de ramificações curtas, além da presença de ramificações longas em sua cadeia polimérica (Peacock, 2000).

3.1.1. Aplicações do Polietileno

Em geral, o PE é utilizado como embalagens por apresentar resistência, flexibilidade e não toxicidade. No entanto, as aplicações dos tipos de PE são diferentes entre si, ou seja, cada um deles é utilizado para determinada função (Coutinho et al., 2003). A Tabela 3.2 apresenta alguns exemplos de aplicações dos polietilenos.

Tabela 3.2. Exemplos de aplicações dos polietilenos (Adaptado de Coutinho et al., 2003, Peacock, 2000 e Sen e Raut, 2015).

	Aplicações
PEBD	Embalagens e Filmes (alimentos- líquidos e sólidos; produtos farmacêuticos; produtos hospitalares; filmes industriais agrícolas; filme laminado- alimentos); Revestimentos (fios, cabos, mangueiras); Utilidades domésticas; Brinquedos.
PELBD	Revestimentos (fios, cabos); Lonas em geral; Fraldas e Absorventes; Embalagens; Filmes (uso industrial e agrícola); Utilidades domésticas (recipientes); Embalagens (aves, pão, gêneros de primeira necessidade); Plástico Bolha; Brinquedos.
PEAD	Embalagens (detergentes; cosméticos; defensivos agrícolas); Brinquedos; Tampas (réguas; perfis; tampas de caixas de sucção); Tambores; Revestimentos (tubulações); Raias de Piscina; Utilidades domésticas (recipientes; sacos-lixo; balde; bacias; sacolas – supermercado; banheira infantil; barbante de costura, bandeja); Tanques; Bombonas; Tanques (fluido de freio); Fitas Decorativas; Assento Sanitário.
PEUAPM	Mineração (revestimentos; misturadores; raspadores; mancais; tubos); Papel e Celulose (garrafas; potes; engradado); Indústria Química (tubos; bombas; válvulas; filtros; gaxetas; misturadores; revestimentos de tanques – metálico e concreto); Indústria Têxtil (tacos; guias; mancais; redutores de ruído); Outras Aplicações (galvanoplastia; transportadores industriais; artigos: esportivos, ortopédicos e cirúrgicos);

O PEBD apresenta diversas funções, principalmente se comercialmente existe a necessidade de produtos feitos a partir de uma resina mais flexível e transparente, o PEBD é recomendado (Coutinho et al., 2003 e Peacock, 2000). Observa-se também que o PEAD e o PEUAPM apresentam inúmeras aplicações quando comparados com o PEBD e PELBD; ainda que estes tenham demandas de mercado próximas as do PEAD. Geralmente, quando alguns produtos precisam ser fabricados a partir de uma resina mais dura e resistente, o PEAD é o mais utilizado.

O PEAD também é muito utilizado quando há a necessidade de produtos com maior resistência ao aparecimento de fissuras sob tensão (Coutinho et al., 2003 e Peacock, 2000).

3.1.2. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Originalmente, o PEBD é preparado por meio da polimerização do etileno a alta pressão. Não é quimicamente reativo a temperatura ambiente, ainda que possa ser atacado lentamente por agentes oxidantes fortes e alguns solventes, ocasionando seu amaciamento ou inchamento. Seu grau de cristalinidade faz com que apresente propriedades como opacidade, resistência à tração, resistência ao rompimento (rasgamento), rigidez e resistência química (Sen e Raut, 2015). Além disso, o PEBD é um material que apresenta alta resistência à degradação, e devido a isto, uma longa durabilidade (Gulmine et al., 2003). Os filmes produzidos a partir de PEBD são atrativos para a indústria por apresentarem facilidade de uso, leveza e baixo custo. Eles apresentam transparência, boa ductibilidade, baixa permeabilidade à água e capacidade de vedação a quente. Além de serem livres de odor e toxicidade, o que permite seu grande uso como embalagens alimentícias (Adelhafidi et al., 2015 e Sen e Raut, 2015).

3.2. Pós-Descarte de Materiais Plásticos

A reciclagem e a biodegradação podem ser consideradas os principais processos utilizados para lidar com os materiais plásticos após seu descarte (Scott, 2000; Ojeda et al., 2009; Martínez-Romo et al., 2015). Para tanto é necessário entender como funcionam.

3.2.1. Reciclagem

Na década de 1970, o reprocessamento de resíduos de indústrias de materiais tradicionais (como por exemplo, metais ou vidro) impulsionou pesquisadores a desenvolver procedimentos para a reciclagem de resíduos poliméricos. Porém, os pesquisadores não consideraram que os polímeros são materiais diferentes dos metais e do vidro, e que os produtos finais dos mesmos

após a reciclagem não apresentavam características semelhantes ao material polimérico primário. Os polímeros quando reprocessados, perdem suas propriedades físicas e mecânicas pela peroxidação (Martínez-Romo et al., 2015; Ojeda et al., 2009; Scott, 2000). Atualmente, os procedimentos para a reciclagem de resíduos poliméricos consistem em quatro tipos de processos de reciclagem (Cruz et al., 2011), conforme observa-se na Figura 3.3. A grande maioria das empresas brasileiras utilizam o processo de reciclagem mecânica, uma vez que o investimento para instalação da planta de reciclagem é baixo, assim como o custo de mão-de-obra é interessante (Cruz et al., 2011).

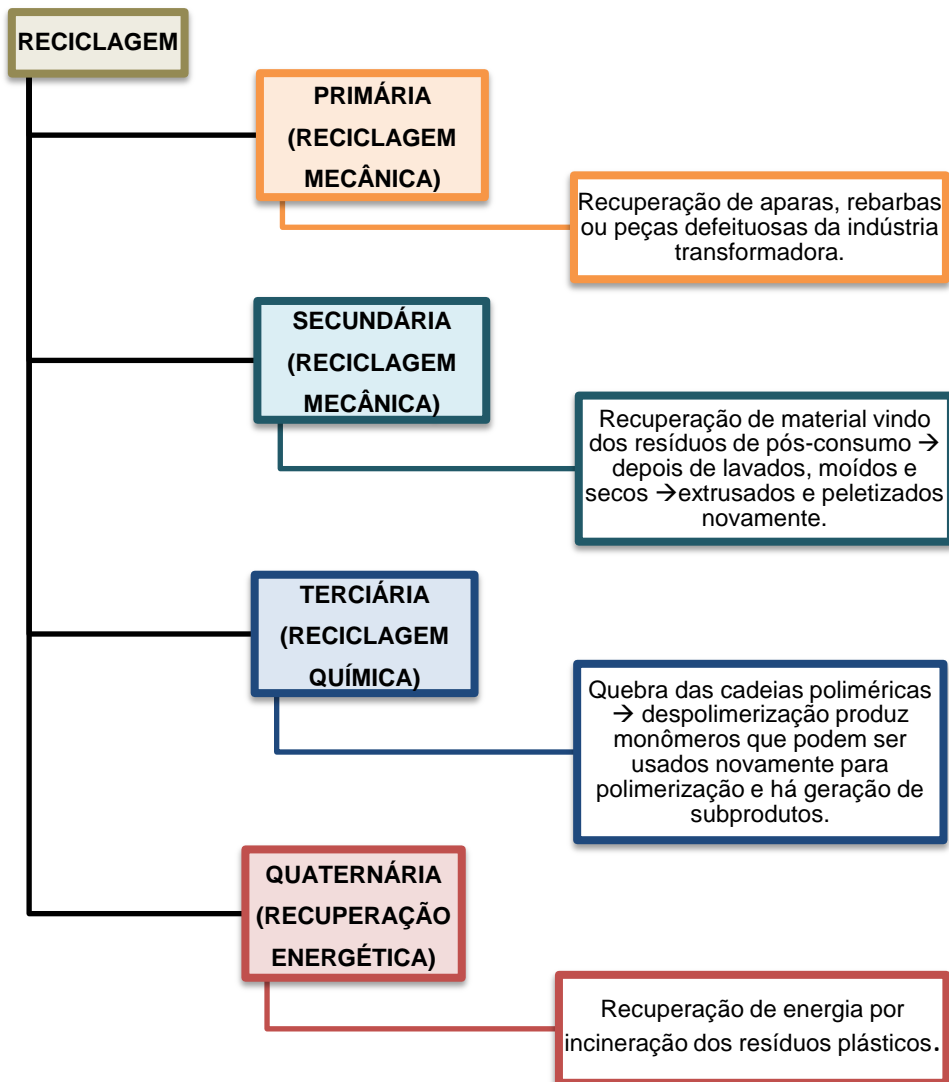


Figura 3.3. Classificação dos processos de reciclagem (Adaptado de Cruz et al., 2011).

Teoricamente, todos os plásticos podem ser reciclados mecanicamente, no entanto os que normalmente são reciclados são previamente selecionados. Esta seleção é baseada no valor econômico da reciclagem assim como no volume de material disponível para realizar este processo. Porém, existe uma grande preocupação sobre a reciclagem mecânica em relação a qualidade do produto obtido, uma vez que há a perda de propriedades quando se compara produtos de primeira geração com os de segunda geração. Além disso, essa preocupação envolve também questões técnicas e econômicas (Coltro e Duarte, 2013). Apesar do desenvolvimento de processos alternativos (por exemplo, a incineração), a reciclagem não é ambientalmente e economicamente viável. Sendo assim, uma das soluções para a redução do acúmulo e poluição visual de materiais poliméricos no meio ambiente é torná-los biodegradáveis (Scott, 2000; Ojeda et al., 2009; Martínez-Romo et al., 2015).

3.2.2. Biodegradação

Biodegradação é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática (ABNT NB 15448-1, 2008). É um processo que ocorre em condições favoráveis de pH, umidade, oxigênio e temperatura. Além disso, por meio dele é realizada a nutrição dos microrganismos com a finalidade de propiciar o crescimento microbiano (Franchetti e Marconato, 2006). A biodegradação do polietileno tem sido reportada em uma série de estudos publicados nos últimos 30 anos. No entanto, há um consenso geral no qual o processo de biodegradação dentro das condições normais é extremamente lento, uma vez que a atuação de microrganismos é fisicamente limitada por sua solubilidade em meios aquosos, pois o PE apresenta alto peso molar e a ausência de grupos funcionais e ramificações em sua estrutura (Gu, 2003; Hakkarainen e Albertsson, 2004; Koutny et al., 2006; Arutchelvi et al., 2008; Eubeler et al., 2010; Restrepo-Flórez et al., 2014, Peixoto et al., 2017).

No processo de biodegradação do PE pode ocorrer um consumo mais rápido do material pelos microorganismos quando este está na forma de pequenos fragmentos. No entanto, uma indicação de que o processo de biodegradação está ocorrendo é pelo acompanhamento de alterações na massa molar do PE (Sivan,

2011). Para facilitar a biodegradação de poliolefinas, a utilização de irradiação ultravioleta pode ser uma saída, uma vez que provoca efeitos oxidativos durante a degradação destes materiais (Sivan, 2011).

A biodegradação de PEBD com e sem exposição à radiação UV previamente, foi estudada por Esmielli e colaboradores (2013). Neste estudo foram utilizados microrganismos selecionados (*Lysinibacillus xylanilyticus* – bactéria e *Aspergillus niger* -fungo) para aumentar a eficiência do processo de biodegradação. Foi observado que as amostras irradiadas com UV mostraram maior grau de biodegradação quando comparadas com as amostras não irradiadas. A biodegradação de filmes de copolímeros de PEBD e PP isotático pré-tratados com radiação UV também foi estudada por Shah e colaboradores (2008), expondo estes materiais a microrganismos (MOs) em um meio de cultura. Os pesquisadores observaram que com o aumento do tempo de irradiação, a taxa de degradação do material pelos MOs foi aumentada, uma vez que este processo foi facilitado pelas modificações estruturais provocadas pela exposição a radiação UV. No entanto, após 6 meses de incubação, eles observaram que a degradação das amostras de PEBD não estava completa.

O PE também pode ser encontrado misturado com aditivos, tais como pró-oxidantes, amido, enzimas, etc., os quais podem ser aplicados para melhorar a biodegradabilidade do polímero. A presença destes aditivos pode afetar os tipos de microrganismos que colonizam as superfícies destes polímeros (Eubeler et al., 2010; Nowak et al., 2011; Sivan, 2011; Martínez-Romo et al., 2015). Polímeros resistentes como as poliolefinas podem estar sujeitos a biodegradação, ainda que lenta, e enzimas microbianas isoladas desempenham papel fundamental durante este processo (Mueller, 2006; Tokiwa e Calabia, 2007; Peixoto et al., 2017). Devido a isto, a utilização de aditivos para conferir biodegradabilidade ou para a compostagem de resíduos sólidos plásticos tem crescido. Estes aditivos podem ser misturas de diferentes quantidades de microrganismos, nutrientes minerais ou formas prontamente disponíveis de carbono (como aminoácidos livres, ácidos orgânicos e açúcares) e enzimas para aumentar a atividade microbiana (Gabhane et al., 2012).

Sudhakar e colaboradores (2008) estudaram a biodegradação de uma blenda de PEBD com 12-15% de amido por meio da sua exposição a bactéria *B. sphericus* durante 1 ano e observaram que a blenda exibe uma maior perda de massa quando comparado ao PEBD puro. No entanto, eles também observaram que o amido é degradado primeiro pelo microorganismo e, devido a isto voltaram ao mesmo problema que era a pouca degradabilidade do PEBD, uma vez que o microorganismo ainda tinha que degradar os 85-88% da blenda.

Fontanella e colaboradores (2010) avaliaram o processo de biodegradação de PEAD, PEBD e PELBD com aditivos pró-oxidantes (organometálicos tipo Co^{2+} e Mn^{2+} termo-induzidos) por meio da atividade metabólica dos microrganismos. Estes polímeros foram expostos a degradação térmica e oxidativa, as quais correspondem a três anos de intemperismo natural. Após foram expostos a células da bactéria *Rhodococcus rhodochrous* em um meio de cultura mineral. Além disso, algumas amostras foram expostas ao solo. Pela análise de MEV, foi observada a formação de biofilme nas amostras de PEBD e PELBD (Figura 3.4). No entanto, as amostras com aditivo pró-oxidante foram biodegradadas mais facilmente, tanto no meio de cultura quanto no solo, quando comparadas com as amostras sem aditivo. Os pesquisadores concluíram que a biodegradabilidade do PE é controlada pela natureza dos aditivos pró-oxidantes. Mesmo com a presença destes aditivos, a taxa de biodegradação foi mais lenta quando comparada com a taxa rápida de fragmentação que as amostras oxidadas apresentaram.

A utilização de aditivos biodegradantes é descrita na literatura. Nowak e colaboradores (2011) incorporaram 30% em massa de um aditivo biodegradante (Bionelle® - Poliéster alifático sintético) em PEBD e testaram este material em diferentes amostras de solos (foram coletados em uma floresta em Preczów na Polônia; Resíduo de Carvão em Rybnik na Polônia; e do topo da cratera de um vulcão extinto chamado “Montanha Holly Anne”) em condições laboratoriais durante 75, 150 e 225 dias de biodegradação. Os diferentes tipos de solo foram testados com o objetivo de isolar os microrganismos degradadores provenientes destes solos que formaram biofilme nas amostras.

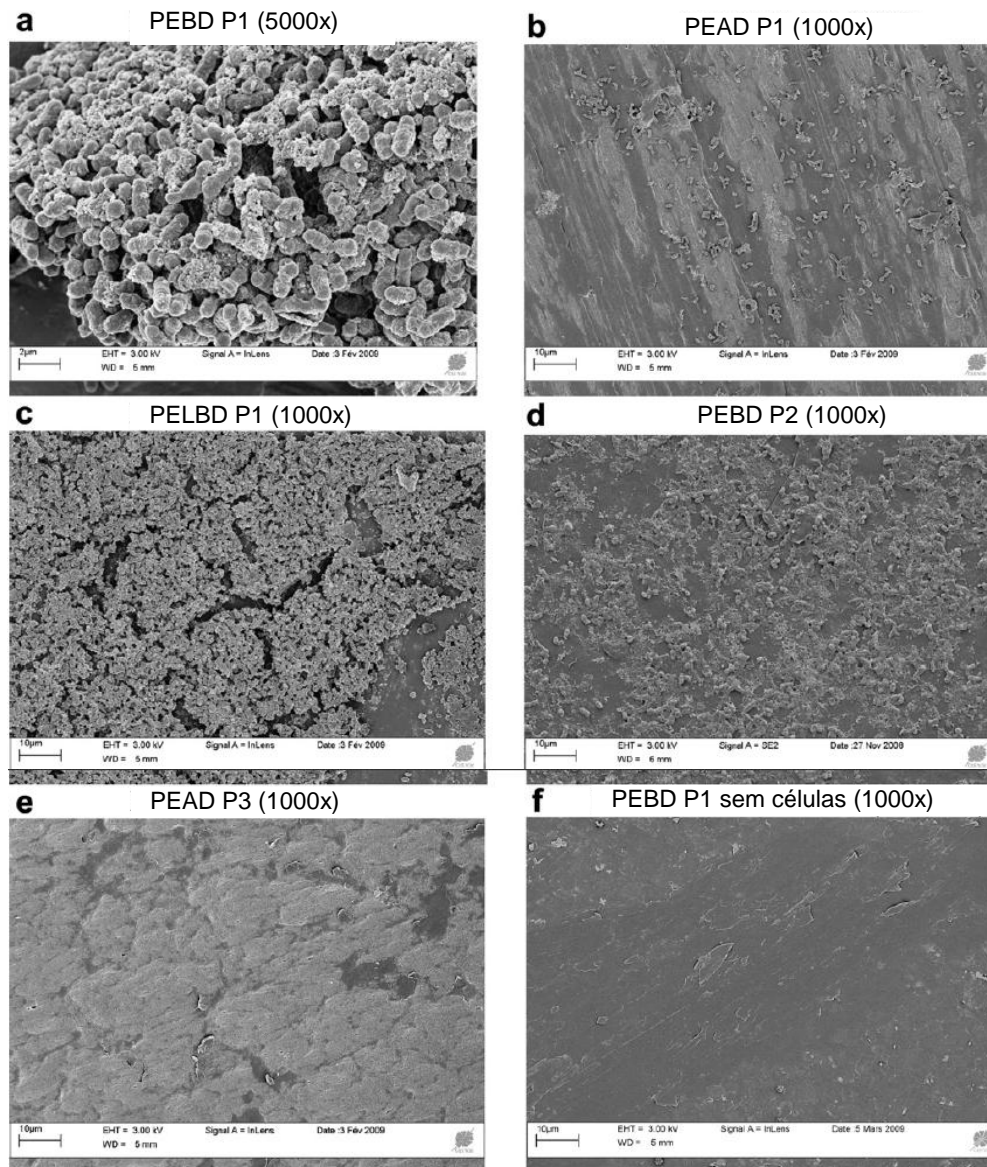


Figura 3.4. Imagens de MEV das superfícies dos filmes de PE oxidados após 180 dias de incubação com *R. rhodochrous*. (a) Filme de PEBD + aditivo P1 (5000 X); (b) Filme de PEAD + aditivo P1 (1000 X); (c) Filme de PELBD + aditivo P1 (1000 X); (d) Filme de PEBD + aditivo P2 (1000 X); (e) Filme de PEAD contendo o aditivo P3 (1000 X); (f) Filme de PEBD contendo o aditivo P1 incubado na ausência de *R. rhodochrous* (1000 X). Fonte: Fontanella et al., 2010.

Eles observaram alterações significativas nas propriedades mecânicas, aproximadamente 98% de perda, as quais foram provocadas pela redução da massa molar e por modificações na estrutura química que ocorreram durante a biodegradação. A avaliação da biodegradação foi feita por meio da quantificação de perda de massa das amostras antes e após os tempos de exposição. As imagens de MEV mostraram que após 225 dias de exposição, a presença do aditivo facilitou o

ataque microbiano nos três tipos de solos (Figura 3.5). Para identificação das bactérias aderidas ao material eles utilizaram Coloração de Gram e a caracterização completa destas bactérias foi feita com base no perfil de ácidos graxos celulares pelo Sistema de Identificação Microbiana. Para os fungos esta identificação consistiu nas características fisiológicas e culturais do micélio, como diâmetro e cor, e por MEV as características morfológicas e estruturais, como estruturas portadoras de esporos. As bactérias identificadas eram pertencentes as seguintes cepas: *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Arthrobactéria*, *Rahnella*, *Pseudomonas* e *Acinetobactérias*. Os fungos identificados eram pertencentes as seguintes cepas: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Gliocladium*, *Cunninghamella*, *Acremonium*, *Chaetomium*, *Mucor*, *Fusarium* e *Mortierella* (Nowak et al., 2011)

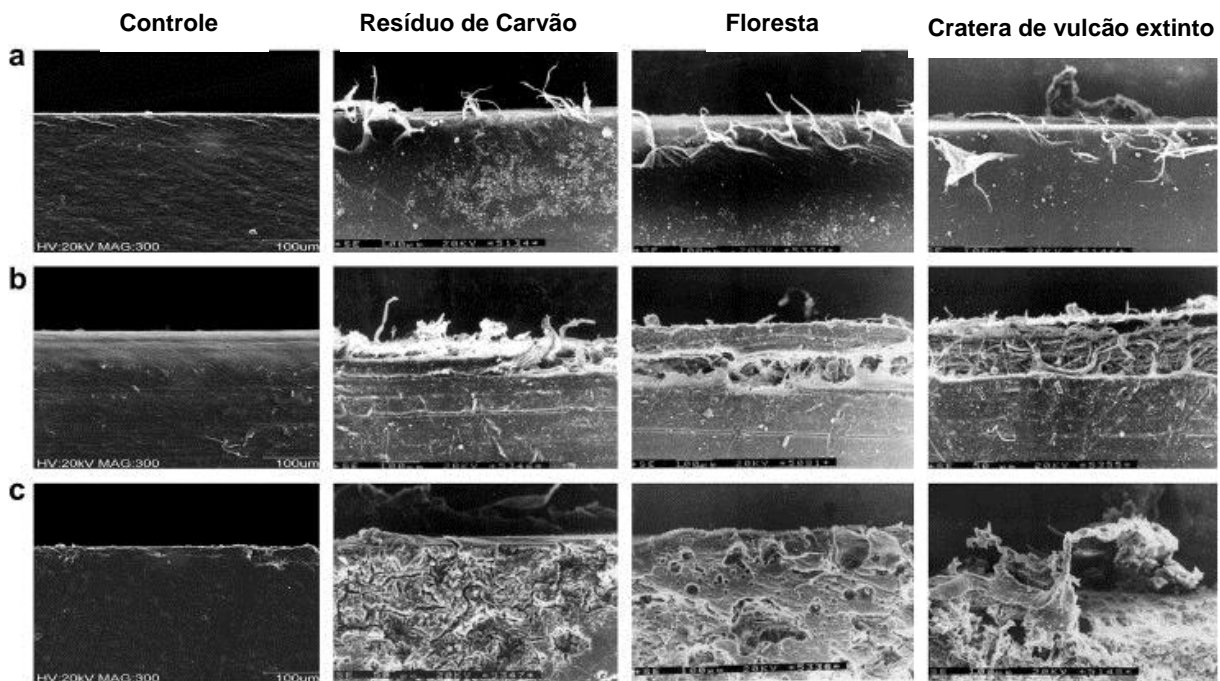


Figura 3.5. Imagens de MEV dos filmes após 225 dias de biodegradação nos diferentes solos, onde controle é a amostra de PEBD não exposta ao solo e (a) Filme 0 -100 % PEBD; (b) Filme 1 – 70 % PEBD e 30 % Bionelle®; (c) Filme 2 – Bionelle ®. Fonte: Nowak et al., 2011

No ano de 2011, a empresa britânica *Enzymoplast®* desenvolveu e comercializou aditivos enzimáticos (*ENZO0900™*), cuja função era de conferir biodegradabilidade ou compostabilidade ao PE. Estes aditivos eram compostos de proteínas e enzimas capazes de auxiliar na decomposição natural do PE, podendo

ser incorporados a ele facilmente durante o processo de fabricação de suas embalagens, como a injeção por exemplo. A decomposição começa lentamente no momento em que o plástico entra em contato com os microrganismos, os quais se alimentam das proteínas. Simultaneamente, as enzimas catalisam e aceleram a biodegradação, permanecendo, então, somente água e dióxido de carbono (Pipe and Profile Extrusion, 2013).

O desenvolvimento de materiais bio-híbridos com biomoléculas, como enzimas, tem sido estudado, uma vez que a natureza pode prover muitos tipos de enzimas capazes de serem aplicadas na ciência dos materiais. Enzimas podem catalisar muitos processos e aceitar múltiplos substratos. Além disso, podem ajudar na biodegradação de materiais quando combinadas com eles, levando a formação de materiais avançados, e esta combinação ocorre, por exemplo, pela imobilização destas enzimas ou pela integração direta delas nestes materiais (Richter et al., 2015).

3.3. Processo de Envelhecimento Acelerado

A degradação dos polímeros pode ocorrer de forma abiótica e biótica. Normalmente a abiótica ocorre antes da biodegradação, e pode iniciar tanto termicamente, hidroliticamente ou pela exposição à radiação ultravioleta (UV-fotodegradação), sendo degradada, primeiramente, a superfície do material, ficando exposta e disponível ao ataque químico e/ou enzimático (Gewert et al., 2015). Intemperismo natural consiste em exposição à radiação solar, a umidade, ao vento e condições de temperatura ambiente. Devido a esta exposição, é possível a formação de radicais livres que podem combinar-se com o oxigênio na superfície do material, gerando compostos como peróxidos e hidróxi-peróxidos, seguido de degradação oxidativa (Ojeda et al., 2011). A Figura 3.6 apresenta um esquema da degradação dos polímeros quando estes estão presentes no meio ambiente.

O mecanismo básico das reações que ocorrem durante a fotodegradação de materiais poliméricos já foi descrito na literatura e apresenta as fases de iniciação, propagação e terminação (Adelhafidi et al., 2015). A Figura 3.7 apresenta o

processo de reações envolvidas na fotodegradação dos polímeros, onde $h\nu$ é a energia do fóton de luz iniciando o processo.

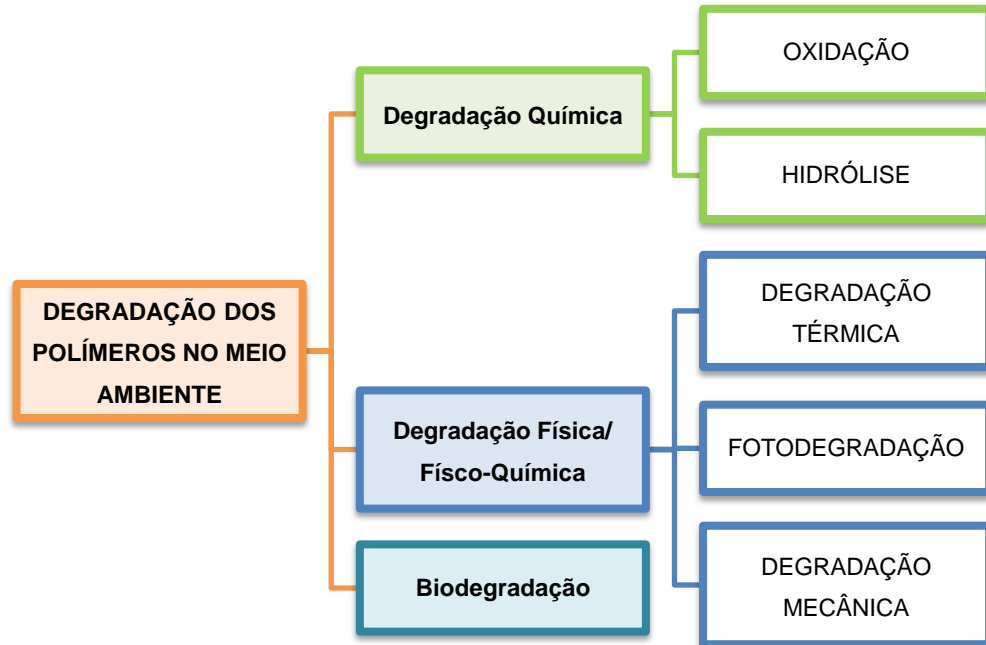


Figura 3.6. Degradação dos polímeros no meio ambiente (Adaptado de Arutchelvi et al., 2008).

A fase de iniciação é facilitada pela presença de defeitos estruturais do material, o que leva a formação de radicais livres, enquanto na fase de propagação observa-se a formação de macrorradicais de peroxilas. Na fase de terminação estão apresentados três diferentes tipos de combinações, sendo elas entre: duas peroxilas; duas alquilas ou uma alquila e uma peroxila. Este processo demonstra bem que a fotodegradação é uma competição entre as reações de cisão de cadeia e *crosslinking* (reticulação) (Adelhafidi et al., 2015). Na literatura, a fase de propagação da oxidação abiótica do PE exposto à radiação ultravioleta é caracterizada pela formação de fragmentos oxigenados de baixa massa molar, como por exemplo, ácidos carboxílicos saturados, álcoois, aldeídos e cetonas. A presença de oxigênio é essencial durante este processo. As cisões de cadeias randômicas e reações de *crosslinking* provocam alterações na massa molar, diminuindo-a e aumentando-a, respectivamente. São formados muitos produtos conhecidos durante esta fase, como propano, propeno, etano, eteno, buteno e hexeno. Devido a isto, o material começa a apresentar comportamento frágil e se torna sujeito a fragmentação.

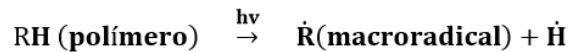
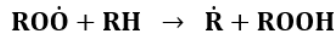
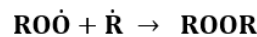
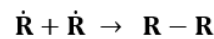
Fase de Iniciação:**Fase de Propagação:****Fase de Terminação:**

Figura 3.7. Processo de reações envolvidas na fotodegradação dos polímeros (Adaptado de Adelhafidi et al., 2015).

A Figura 3.9 apresenta as *vias* de degradação abiótica do PE após iniciação por cisão fotocatalítica da ligação C-H na estrutura do polímero (Gewert et al., 2015). Devido ao processo de degradação abiótica, o ataque microbiano é facilitado quando há a presença do grupo metila na cadeia, tornando assim o processo de biodegradação mais rápido para produtos de massas molares menores que 500 g/mol, produzindo assim compostos como ácidos e ésteres. Por fim, ocorre a ação enzimática gerando CO₂ e H₂O como produtos finais (Gewert et al., 2015). Na literatura também é proposto que os mecanismos de fotodegradação são descritos pelas Reações de Norrish tipo I e II. Na reação de Norrish tipo I, há a cisão homolítica do esqueleto de carbono do PE oxidado (R-(CH=O)-R), produzindo macroradicaís como carbonilas (C=O) e alquilas (ex: CH₃). Uma das técnicas utilizadas para caracterização dos produtos envolvidos na fotodegradação é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Ainda que o FTIR não consiga detectar estes macroradicaís, estes podem se estabilizar como grupos funcionais, possibilitando sua detecção pela técnica (Peixoto et al., 2017).

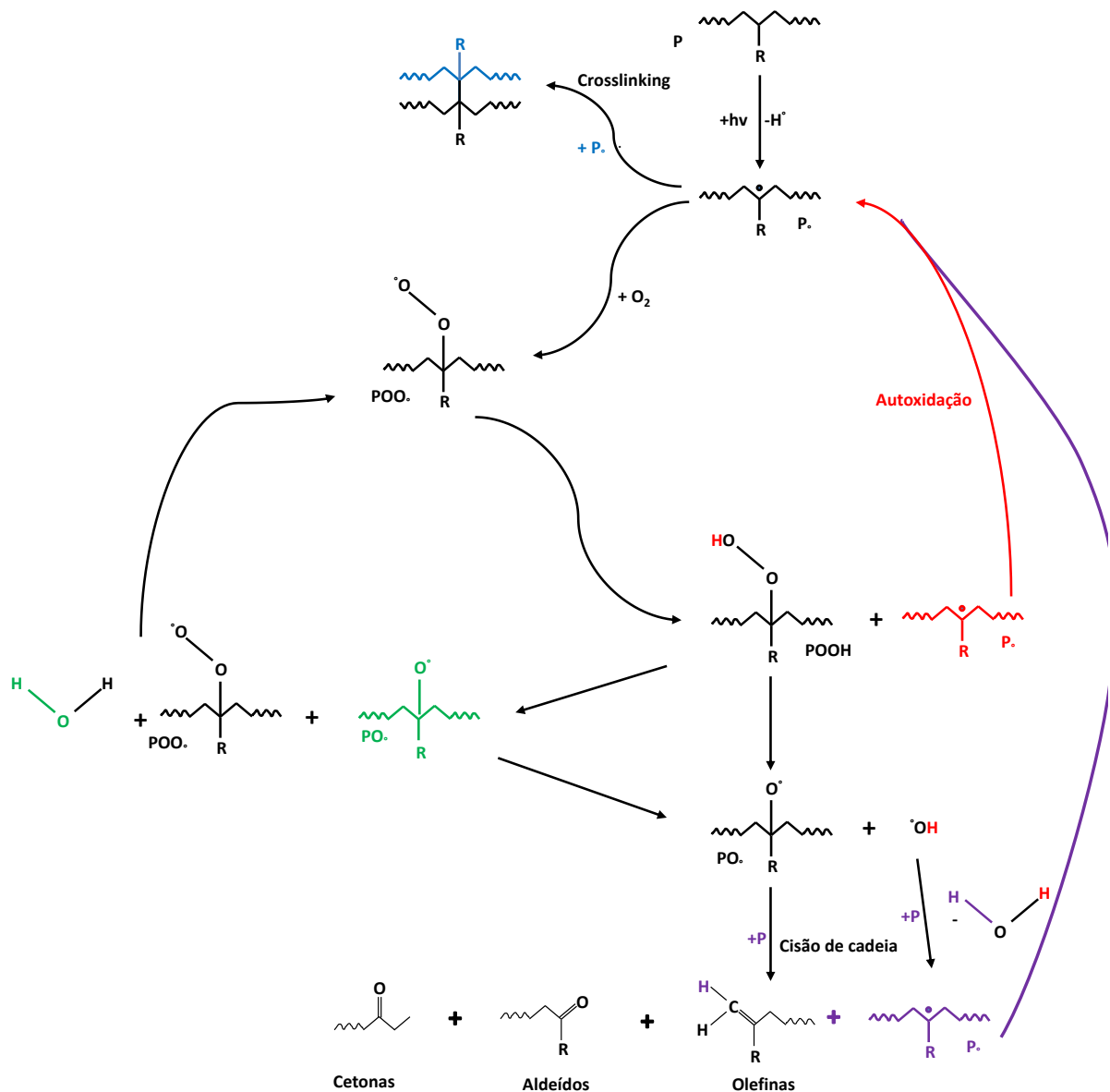


Figura 3.8. Degradação abiótica do PE, onde P =polímero e R=H (Adaptado de Gewert et al., 2015).

A carbonila pode aparecer como ácido carboxílico, sendo identificada no espectro do FTIR em aproximadamente 1715 cm^{-1} . Além disso, ocorre a formação de alcoóis (C-O) devido às interações com o grupo -OH vindo das moléculas de água, as quais estão presentes durante o processo de fotodegradação, podendo ser visualizado no intervalo de $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Já as alquilas podem ser convertidas em grupos vinílicos ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), os quais são assinalados no espectro pela banda em aproximadamente 905 cm^{-1} . Na reação de Norrish tipo II, ocorre a formação simultânea de carbonilas e vinilas por meio da cisão heterolítica do PE. Adicionais mecanismos químicos são esperados em amostras de PE envelhecido, uma vez que

no processo de envelhecimento não há somente a exposição à irradiação ultravioleta, há a presença de outros componentes como umidade, temperatura, desgaste mecânico e água (Peixoto et al., 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a preparação da blenda de PEBD com aditivo comercial estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Materiais utilizados na preparação da blenda PEBD/aditivo comercial.

Material	Fornecedor	Código Fornecedor	Características
Polietileno de Baixa Densidade	Braskem	PB608	Densidade: 0,915 g/cm ³ MFI: 30g/10 min (190 °C – 2,16 kg)
Aditivo Comercial	PEP Lisensing Limited	Pepzyme™	95% Polietileno Linear de Baixa Densidade 5% composto de peptídeo/biomassa

4.1. Preparação da blenda PEBD/aditivo comercial

A blenda de PEBD com aditivo Pepzyme™ foi preparada adicionando-se 8% em massa do aditivo comercial ao PEBD, na qual a quantidade do princípio ativo (peptídeo/biomassa) passou a equivaler 0,4% em massa e não mais 5% em massa. A mistura foi realizada em uma injetora da marca Battenfield, localizada no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros em São Leopoldo/RS, de tonelage máxima de 110 ton e capacidade de injeção de 106 cm³, com um perfil de temperatura por zonas ao longo da máquina. Para a injeção da blenda foi utilizada as seguintes temperaturas nas três zonas de aquecimento da máquina: 175 °C na primeira zona, 170 °C na segunda zona, 165 °C na última zona e 80 °C no bico.

Filmes de PE puro e da blenda de PEBD/aditivo (descrição de preparação acima) foram obtidos em uma prensa hidráulica da marca Marconi, com capacidade de 15 ton, localizada na Faculdade de Química da PUCRS. Os filmes com

aproximadamente 0,2 mm de espessura foram obtidos por prensagem entre placas de aço, na temperatura de 110 °C e uma carga de 3 ton por 2 minutos. As amostras de filmes foram nomeadas como PE0 para o PEBD puro (sem adição de aditivo) e PE8 para a amostra de blenda de PEBD com 8% m/m do aditivo Pepzyme™ para serem utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado.

4.2. Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara de envelhecimento QUV/Spray/240 da QLAB nas condições do Ciclo 1 da norma ASTM G154-12^a (8 h a 60 °C de radiação UVA, lâmpada de radiação UV de 340 nm e 4 h a 40 °C de condensação com água potável – 50 % de umidade relativa) em um tempo total de 1000 h de exposição e com radiação incidente de 90°. Os corpos de prova das amostras de PE0 e PE8 foram removidos a cada 200 h de exposição (aproximadamente 8 dias) da câmara para posterior avaliação. A Figura 4.1 apresenta um modelo e as amostras nas dimensões utilizadas no ensaio.

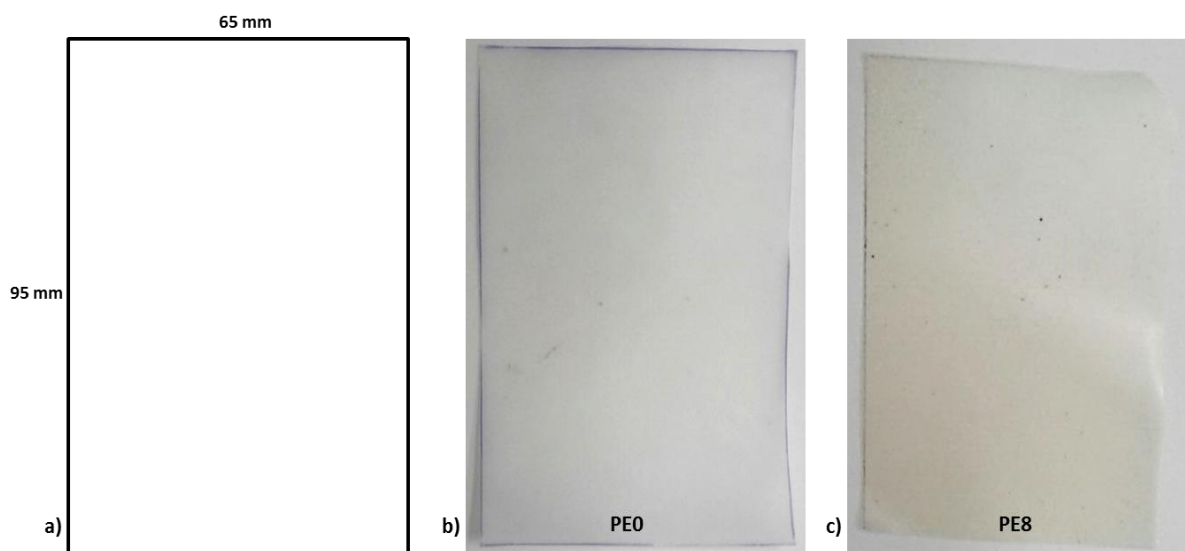


Figura 4.1. Dimensões das amostras utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado: a) modelo de amostra nas dimensões para o ensaio; b) amostra de PE0 e c) amostra de PE8 utilizadas no ensaio.

As amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento foram nomeadas conforme descrição apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Nomenclatura das amostras após o ensaio de envelhecimento.

Tempo de exposição (h)	Nomenclatura	
0	PE0	PE8
200	PE0-200	PE8-200
400	PE0-400	PE8-400
600	PE0-600	PE8-600
800	PE0-800	PE8-800
1000	PE0-1000	PE8-1000

4.3. Caracterização dos Materiais

As amostras de PE0 e PE8 foram caracterizadas antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado a fim de avaliar seu comportamento.

4.3.1. Aspecto Visual e Físico

O aspecto visual das amostras foi avaliado considerando-se a cor que apresentavam antes e depois do ensaio de envelhecimento e o aspecto físico, observando se os filmes haviam rasgado e/ou desintegrado. Foram feitas imagens digitais das amostras após serem retiradas da câmara de envelhecimento com uma câmara digital da *Samsung* modelo ES90.

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi avaliado em um calorímetro, modelo Q20 (*TA Instruments*), entre -90 °C e 200 °C, com taxa de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio. As temperaturas de fusão e cristalização foram determinadas a partir do segundo aquecimento. Foi utilizado cerca de 22 mg de cada amostra em cada análise. Para o cálculo do grau de cristalinidade conforme a Equação 4.1, foi considerado como valor de referência, a entalpia de fusão para PE 100% cristalino ($\Delta H_{m,c}$) sendo aproximadamente 286,6 J/g (Dartora et al., 2015) e ΔH_m sendo a entalpia de fusão da amostra. Esta análise foi feita em triplicata.

$$X\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.3.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho das amostras (filmes) foram realizadas em equipamento *Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer* e a aquisição do espectro foi feita com o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal) no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} . Além disso, foi calculado o índice de carbonila (IC) segundo método descrito na literatura (Barbeş, Rădulescu e Stih, 2014), para as amostras antes e após o ensaio de envelhecimento. O IC foi calculado pela equação 4.2,

$$IC = \frac{A_{1715}}{A_{2870}} \quad (4.2)$$

Onde A_{1715} é a intensidade de absorção do grupo carbonila (-CO-) e A_{2870} é a intensidade de absorção do grupo metileno (-CH₂-).

4.3.4. Ensaio de Tração

O comportamento mecânico das amostras foi avaliado por meio do ensaio de tração uniaxial em equipamento de DMTA, modelo Q800 (*TA Instruments*) no modo *Tension Film* com uma taxa de 3 N/min. Os corpos de prova utilizados nesta análise apresentavam dimensões de 7 mm x 30 mm e cada amostra foi analisada em triplicata.

4.3.5. Análise Dinâmica Mecânica

As propriedades dinâmico mecânicas das amostras PE0 e PE8 (7 mm x 3 mm x 0,2 mm) foram investigadas utilizando-se um equipamento DMTA (*TA Instruments*, modelo Q800) no modo *Multi-Frequency*. As amostras foram aquecidas de -80 a 90 °C na taxa de 3 °C/min sob frequência oscilatória constante de 1 Hz. Esta análise foi feita em duplicata e foram analisadas as amostras não envelhecidas e após 400 e 800 h de exposição.

4.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica das amostras foi realizada em equipamento SDT, modelo Q600 (*TA Instruments*) utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C sob atmosfera de gás nitrogênio. A análise foi feita em triplicata e foram analisadas as amostras não envelhecidas e após 600 e 1000 h de exposição.

4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As imagens de MEV- FEG foram obtidas em equipamento *FEI Inspect F50* no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram metalizadas com ouro.

4.3.8. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A rugosidade das amostras antes e após o ensaio de envelhecimento foi avaliada por Microscopia de Força Atômica. As imagens de AFM das amostras foram obtidas no modo *Peak Force* utilizando um *Bruker Dimension Icon PT* equipado com uma sonda TAP 150A (Bruker, com Frequência de Ressonância de 150 kHz e constante de mola 5 N/m) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Para algumas amostras, devido ao ensaio de envelhecimento acelerado, também foi utilizado uma sonda NTESPA 300 (Bruker, Frequência de Ressonância de 300 kHz e constante de mola 40 N/m). O equipamento foi calibrado antes das medições. A área digitalizada das imagens foi de 5µm x 5µm com uma resolução de 512 linhas.

4.3.9. Difração de Raios X (DRX)

Difração de Raios X das amostras foi medida com um Difratorômetro de Raio-X (Shimadzu XRD 7000) com radiação CuK α e varredura em 2θ de 2° a 40°, passo de 0,02° e tempo de contagem 2,0 s. Uma corrente de 30 mA e uma voltagem de 40 kV foi utilizada, a temperatura ambiente e sob condições operacionais constantes.

4.3.10. Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para as amostras não envelhecidas e após 600 e 1000 h de exposição foram determinados em um analisador elementar TruSpec CHNS (LECO) equipado com detectores de infravermelho e condutividade térmica, localizado no Instituto do Petróleo e Recursos Naturais (IPR) da PUCRS. Estas amostras foram queimadas em atmosfera de oxigênio até a temperatura de 950 °C. Foram analisadas os % de C, H e N para amostras não envelhecidas e envelhecidas de PE0 e PE8 e %, C, H, N e S para uma amostra do aditivo comercial.

4.4. Biodegradação em Solo Compostado

A formação de biofilme na superfície das amostras (não envelhecida e após 600 e 1000 h de irradiação UV) foi avaliada. A exposição ao solo foi realizada nas condições da norma ISO 14855-1 durante 60 dias (58 °C; estufa microbiológica, 50% de umidade) e o ensaio foi realizado em triplicata. O solo compostado utilizado (pH= 8,03; 37,7 % de umidade em base seca; capacidade de retenção de água de 59,3 %; razão C/N de 14,9) era proveniente do Departamento Municipal de Lixo Urbano (DMLU) de Porto Alegre. Foram utilizados erlenmeyers de 50 ml e a proporção de amostra:solo foi de 1: 60 (0,5 g amostra/ 30 g solo).

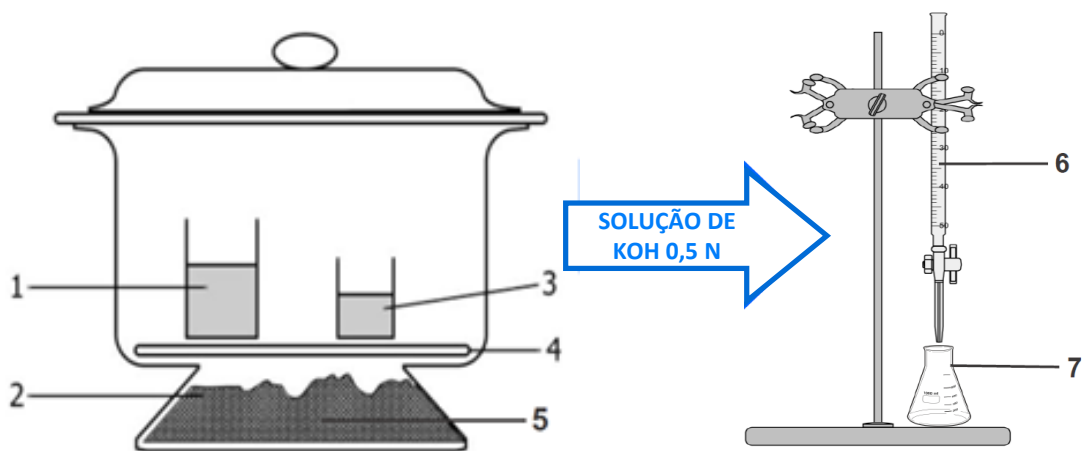
Para a análise de MEV-FEG foi necessária uma preparação da amostra para observar a formação do biofilme. As amostras foram fixadas durante 24 h em solução de glutaraldeído 25% em água/solução tampão de 0,2 M. Após isso, foram imersas em OsO₄ a 2% em solução tampão 0,2 M com pH 7 durante 30 minutos e, sequencialmente desidratadas, aumentando as concentrações de acetona por 30 minutos cada. As amostras foram deixadas por 1 h em acetona a 100% e depois secas ao ar a temperatura ambiente. Nestas amostras também foi feita análise de FTIR para avaliar as modificações da estrutura química, análise elementar para avaliar os teores de C, H e N; análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial para avaliar o comportamento térmico após esta exposição.

4.5. Análise Estatística

A análise estatística dos dados obtidos a partir das análises de DSC (em triplicata), pelo ensaio de tração (em triplicata) e pelas imagens de AFM (rugosidade, em duplicata) foi realizada utilizando-se ANOVA de duas vias seguida do pós-teste de Bonferroni no software GraphPad® (San Diego, CA, EUA, versão 5.0). Para os índices de carbonila (em duplicata) também foi realizada análise estatística em relação ao processo de envelhecimento.

4.6. Biodegradação aeróbia (Quantificação de CO₂)

A avaliação da biodegradação de PE8-800 foi realizada sob as condições da norma ASTM D5988-03 durante 140 dias, utilizando-se soluções de KOH 0,5 N e HCl 0,25 N, e a proporção de 500 g de solo para 1 g de amostra. O esquema do ensaio está apresentado na Figura 4.2. Foi necessário um sistema com um material de referência (amido de milho) e um de PE8 para fins de avaliação da qualidade do solo e comparação, respectivamente. A análise elementar dos respectivos materiais foi realizada a fim de quantificar o carbono de cada um e calcular o CO₂ teórico por meio da estequiometria das reações. O solo utilizado era um composto orgânico proveniente de um aterro do DMLU/Porto Alegre, e apresentou um pH de 8,03, umidade de 37,7 % (base seca) e razão C/N de 14,9.



1 – 50 mL Água Destilada; 2 – Solo DMLU; 3 – 20 mL Hidróxido de Potássio 0,5 N; 4 – Prato de porcelana;
5 – Amostra ou Referência; 6 – HCl 0,25N; 7 – KOH 0,5N+ Fenolftaleína

Figura 4.2. Sistema utilizado no ensaio de biodegradação.

Por meio das reações químicas (4.3 e 4.4) envolvidas no ensaio de biodegradação aeróbia do sistema obteve-se as equações 4.5 e 4.6, para calcular massa de CO₂ produzida e a % de biodegradação, respectivamente. Durante 20 dias, as amostras eram retiradas a cada 3 ou 4 dias para serem tituladas e uma nova solução de KOH era repostada. Após 20 dias de ensaio, as amostras foram sendo retiradas para titulação a cada 7 dias.



$$\text{ mg de CO}_2 = \frac{(0,05N) \times \text{ ml HCl} \times 44}{2} \quad (4.5)$$

$$\% \text{ Biodegradação} = \frac{\text{ mg CO}_2 \text{ produzido}}{\text{ mg CO}_2 \text{ teórico}} \quad (4.6)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados referentes as caracterizações realizadas com as amostras de PE0 e da blenda PE8, antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado, bem como os resultados após a exposição ao solo.

5.1. Aspecto Físico e Visual

Por meio do aspecto físico e visual, é possível observar se há amarelamento das amostras devido a exposição ao envelhecimento acelerado e se pode ser se há desintegração das amostras, cujos sinais são rupturas dos filmes poliméricos. O aspecto visual das amostras de PE0 retiradas da câmara de envelhecimento após o tempo de exposição (Figura 5.1) indica que o aumento do tempo de exposição das amostras promoveu uma modificação física perceptível. Após 400h de exposição as amostras apresentaram cor amarelada, e a partir de 800 h iniciaram um processo de desintegração mostrando-se mais frágeis (rupturas). Com 1000 h de exposição ao envelhecimento, a remoção das amostras foi dificultada devido a grande quantidade de rupturas presentes nos filmes.

Para as amostras da blenda PEBD/aditivo (Figura 5.2), após seu preparo, as mesmas já apresentavam coloração marrom devido à presença do aditivo PEPZYME™. Estas amostras primeiramente perderam esta coloração (após 200 h), e posteriormente com o aumento do tempo de exposição (PE8-600) passaram a apresentar cor amarelada. Assim como PE0, foi possível observar que a partir de 800 h de exposição elas estavam degradando, uma vez que também havia rupturas nos filmes, o que foi intensificado em 1000 h dificultando a remoção das mesmas. Esta análise visual permitiu verificar que o envelhecimento acelerado levou a uma maior e mais rápida modificação no filme da blenda PE8, a partir de 600h quando comparada com o PE0 que iniciou em 800h.

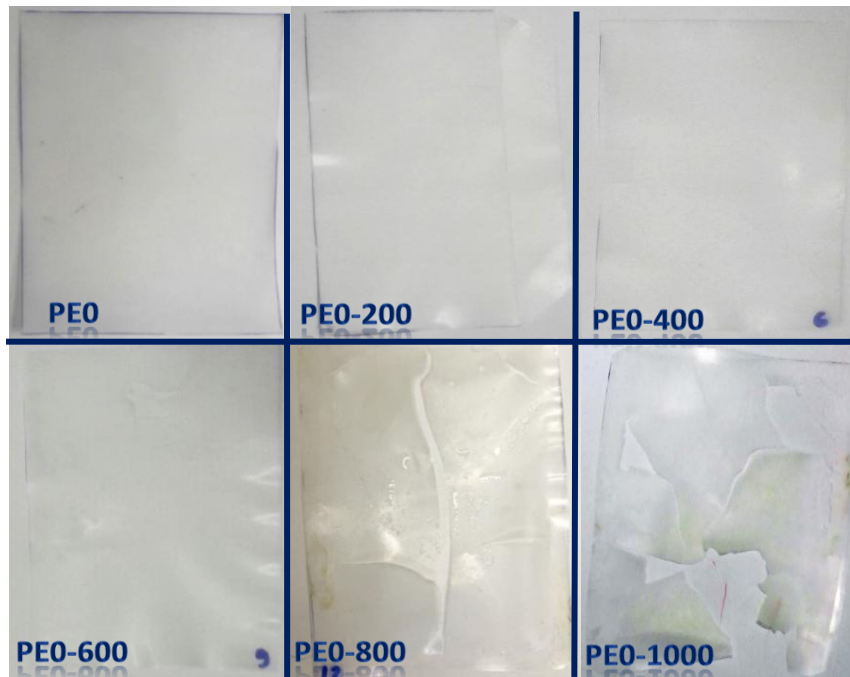


Figura 5.1. Imagens digitais do aspecto físico e visual das amostras de PE0 após o ensaio de envelhecimento.

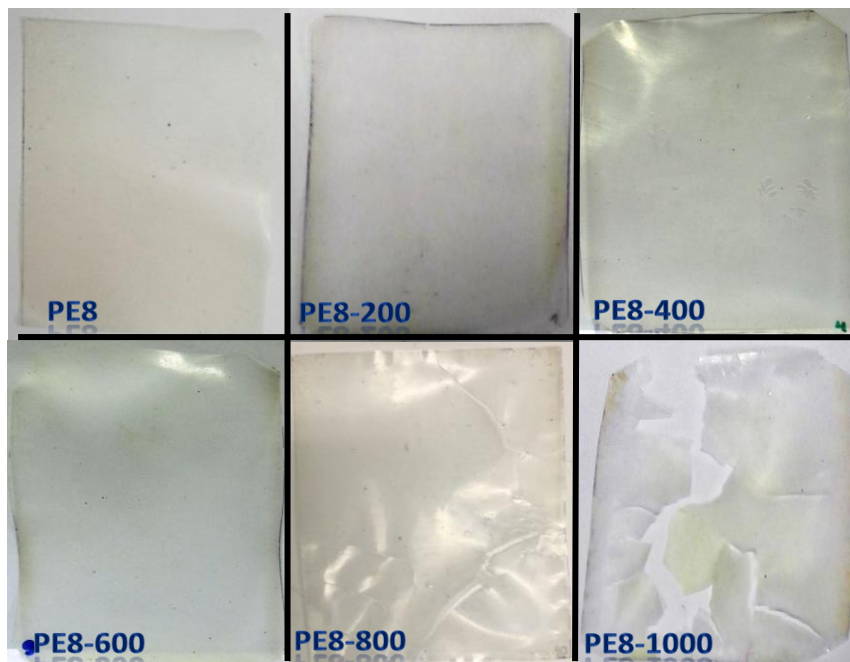


Figura 5.2. Imagens digitais das amostras de PE8 apresentando seu aspecto físico e visual após o ensaio de envelhecimento.

5.2. Características Estruturais

A partir da análise de FTIR das amostras de PE0 e PE8 envelhecidas foi possível avaliar as alterações na estrutura química do polímero. A Figura 5.3

apresenta os espectros de infravermelho, em absorvância, para as amostras de PE0 no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , ao longo do ensaio de envelhecimento acelerado (0 a 1000 h).

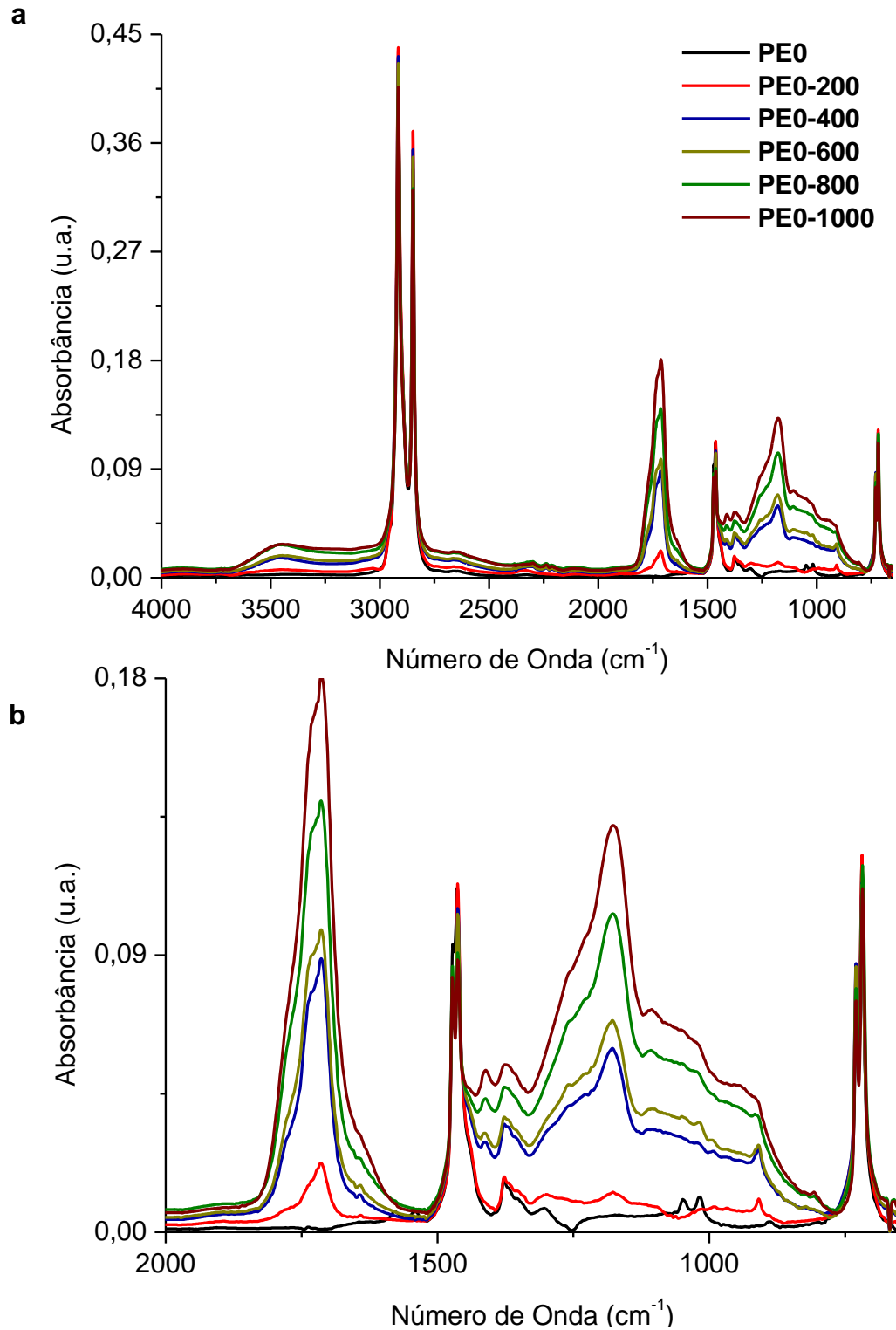


Figura 5.3. Espectros de FTIR para as amostras de PE0: A) intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} ; b) intervalo de número de onda de 2000 a 650 cm^{-1} .

Conforme observado na Figura 5.3a, com o aumento do tempo de exposição há o aumento da intensidade da banda localizada em 3463 cm^{-1} correspondente a deformação axial do grupo -OH. A Figura 5.3b mostra uma ampliação da região entre $2000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ onde ocorreram as maiores mudanças nos espectros de FTIR das amostras de PE0. O aparecimento e aumento das bandas em 1714 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , $1018\text{-}1176\text{ cm}^{-1}$ e 910 cm^{-1} , atribuídas a presença de carbonila (-C=O) de ácidos carboxílicos, a grupos alquila (CH_3), a ligação -C-O de álcoois e a presença de do grupo vinila (-HC=CH₂), respectivamente de compostos insaturados formados durante o processo de envelhecimento. O aumento significativo nas intensidades destas bandas ocorre a partir de 400h de exposição indicando um aumento no processo de fotodegradação do polímero PEBD.

A amostra de PE0-200 apresenta um espectro de FTIR muito similar ao da amostra PE0. Há o desaparecimento da banda aproximadamente 1540 cm^{-1} correspondente a ligação C=C de anel aromático a partir de 200h de exposição. Esta ligação pode ser atribuída a aditivos utilizados pelo fornecedor durante a pelletização do polímero. Um dos aditivos possivelmente utilizados são os plastificantes, como o dioctil ftalato (DOP, do inglês *dioctyl-phthalate*), que é muito utilizado durante a produção/peletização do PEBD (Gupta et al., 2014; Wypych, 2017). A partir de 400 h, também foi observado o aparecimento da banda de média intensidade em 1408 cm^{-1} correspondente a ligação -C-O-H de ácidos carboxílicos (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

Segundo Peixoto et al. (2017), que realizou ensaio de envelhecimento acelerado em PEUAPM, as alterações nas mesmas bandas mostradas na figura 5.3, são atribuídas ao processo de fotodegradação, sendo então explicadas pelas reações de Norrish tipo I e II. A Figura 5.4 apresenta os espectros de FTIR, em absorbância, para as amostras de PE8 no intervalo de número de onda de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$, ao longo do ensaio de envelhecimento acelerado (0 a 1000 h). Assim como visto nas amostras de PE0, com o aumento do tempo de envelhecimento há um aumento na intensidade de absorção da banda em 3444 cm^{-1} atribuído ao grupo OH (Figura 5.4a).

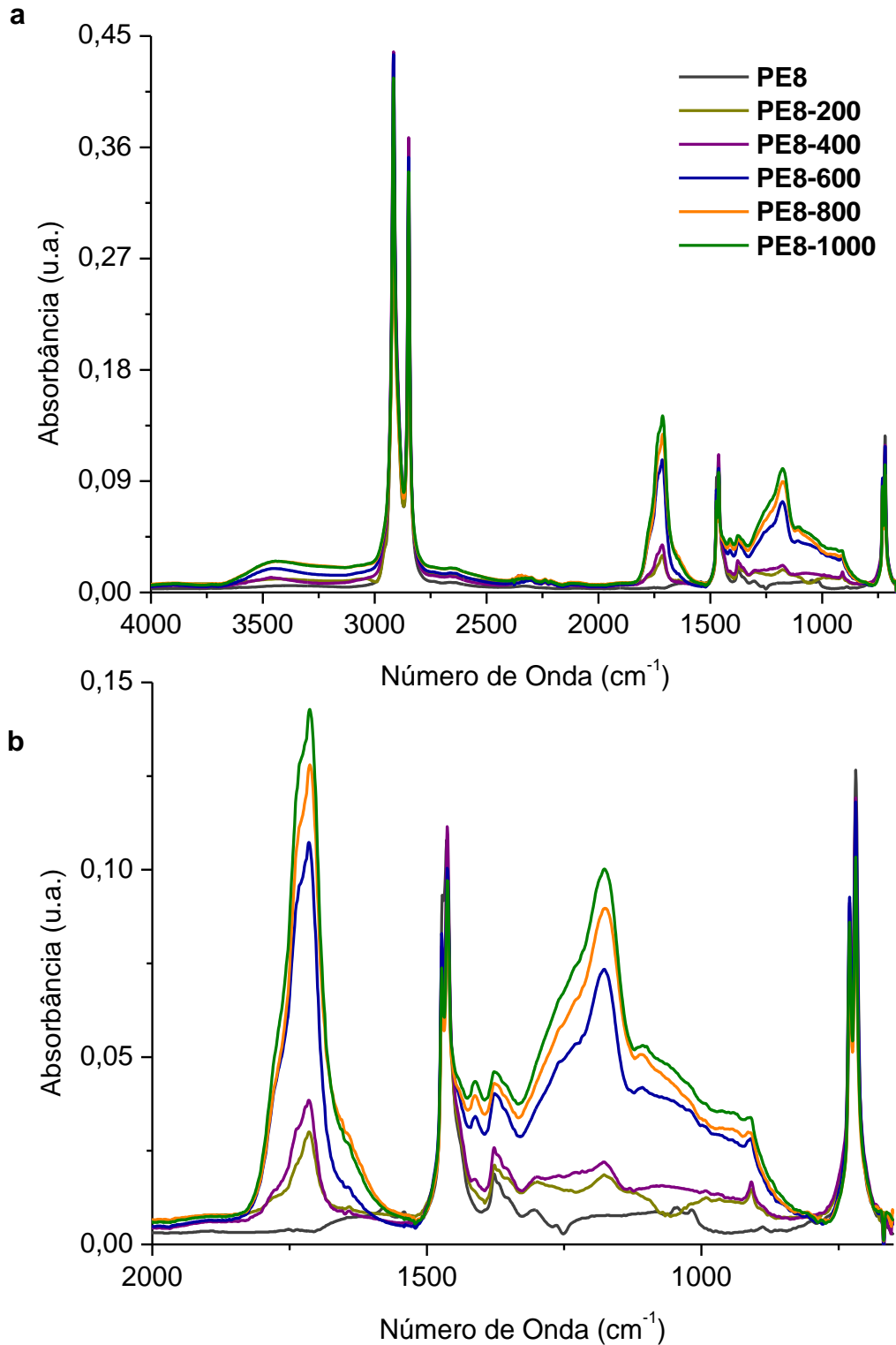


Figura 5.4. Espectros de FTIR para as amostras de PE8: A) intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} ; b) intervalo de número de onda de 2000 a 650 cm^{-1} .

De acordo com a Figura 5.4b, nas amostras de PE8, da mesma forma que para as amostras de PE0, a partir de 200h notou-se o aparecimento das bandas 1713 cm^{-1} , correspondente a presença de carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos,

1408 cm^{-1} (C-O-H de ácidos carboxílicos), 1176 cm^{-1} , correspondente a ligação C-O de álcoois, e 910 cm^{-1} , correspondente a presença de grupo vinila ($-\text{HC}=\text{CH}_2$). Com o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado, a absorção destas bandas se intensificou, assim como a absorção de bandas que estavam presentes na amostra de PE8 antes do envelhecimento. Assim como para PE0-200, a partir da amostra PE8-200 há o desaparecimento da banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} , atribuída a presença de aditivos usados na produção do PEBD. O índice de carbonila (IC) para as amostras de PE0 e PE8 está apresentado na Figura 5.5. Para este parâmetro foi realizada análise estatística.

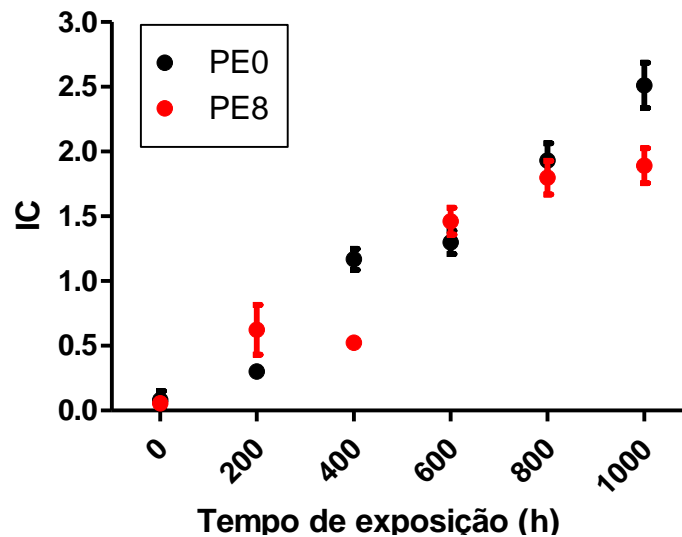


Figura 5.5. Índice de Carbonila (IC) x Tempo de exposição (h) para as amostras de PE0 e PE8 (os pontos sem barra de erro, não apresentaram desvio padrão > 0,01).

Devido à incorporação do aditivo comercial na matriz de PE, houve uma pequena alteração no valor do índice de carbonila da amostra de PE8 no tempo zero, no entanto, a análise estatística indicou que esta variação não era significativa. Ao longo do tempo de exposição, foi possível observar que os índices de carbonila foram aumentados para ambas as amostras (PE0 e PE8). Este comportamento da banda carbonila também pode ser observado nos espectros de infravermelho e isto é um indicativo que o processo de fotodegradação está acontecendo. Além disso, o tempo de exposição é fator muito significativo para este parâmetro ($p < 0,001$). No entanto, quando os ICs das amostras de PE0 e PE8 são comparados ao longo do tempo de exposição, é possível notar que a partir de 400 h este índice parece

aumentar no PE0, o que pode indicar que o envelhecimento acelerado é mais agressivo para o material sem a presença do aditivo comercial. Neste tempo, a diferença entre os ICs de PE0 e PE8 é significativa ($p < 0,01$). Além disso, após 600 h parece que IC no PE8 tende a se estabilizar. Em 1000 h a diferença entre os IC's de PE0 e PE8 é pouco significativo ($p < 0,05$).

Assim como qualquer aditivo que possa ser usado em materiais poliméricos, o aditivo comercial pode levar a alterações de algumas propriedades, como o comportamento da superfície, por exemplo. O aumento do índice de carbonila já foi descrito na literatura para PEBD exposto ao envelhecimento acelerado ou à degradação térmica (Tavares et al., 2003; Gulmine et al., 2003; Ndlovu, Van Reenen e Luyt, 2013). Os valores apresentados para esse parâmetro em ambos os estudos foram menores que os obtidos após o envelhecimento acelerado (Fig. 5.5). Após 7 semanas de degradação térmica a 80 °C foi obtido um valor de IC igual 0,9 (Ndlovu, Van Reenen e Luyt, 2013). Após 800 h de envelhecimento acelerado em uma câmara QUV equipado com lâmpada UVB com 0,60 W/m² de irradiância, nas mesmas condições utilizadas neste estudo (Ciclo 1 da ASTM G154), foi obtido, aproximadamente, um valor de 1,0 para IC (Tavares et al., 2003; Gulmine et al., 2003). A exposição aos fatores abióticos promove a oxidação da cadeia polimérica levando a formação de grupos carbonila, e devido a isto tem-se o aumento do índice de carbonila (Esmielli et al, 2013). O processo de envelhecimento realizado neste estudo foi eficiente, visto que houve aumento significativo do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição. Os teores médios de C e H (duplicata) para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Teores médios de C e H para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h).

Tempo de exposição (h)	%C		%H	
	PE0	PE8	PE0	PE8
0	94,70 ± 1,2	90,62 ± 1,4	14,81 ± 0,2	14,17 ± 0,4
600	86,26 ± 1,2	85,51 ± 0,4	14,03 ± 0,0	13,91 ± 0,1
1000	84,72 ± 0,1	83,81 ± 0,4	13,31 ± 0,0	13,20 ± 0,2

Comparando-se PE0 e PE8, nota-se que o teor de C para a amostra de PE8 é menor e que os teores de H são muito próximos. Como a quantidade do princípio

ativo era muito pequena na blenda, resolve-se realizar análise elementar de uma amostra de aditivo contemplando C, H, N e S, a fim de avaliar a composição do aditivo. Esta análise revelou os seguintes teores: 86,60 %C; 11,92 %H; 1,23 %N; e 0,11 %S. Não foi possível à época avaliar o teor de S para as outras amostras, por problemas técnicos no detector do equipamento. Além disso, não foi possível obter o teor de N proveniente do aditivo nas amostras aditivadas, visto que a incorporação do mesmo na matriz de PE ocasiona a redução destes teores como dito anteriormente (0,4% do princípio ativo na blenda), de forma a estar abaixo do limite de detecção do equipamento.

Com o aumento do tempo de exposição, nota-se uma redução dos teores de C e H para ambas as amostras (PE0 e PE8), sendo esta alteração mais visível em relação a C. Como dito anteriormente, no PEBD pode-se ter a presença de plastificantes, como por exemplo, o DOP, e na análise elementar são detectados C e H de todos os compostos presentes. Além disso, pelo espectro de infravermelho das amostras de PE0, observou-se o desaparecimento da banda que pode ser correspondente a uma das ligações presentes em plastificantes a partir de 400 h. Sendo assim, a redução do teor de C nas primeiras 600 h de envelhecimento pode estar relacionada a fotodegradação deste aditivo de processamento, que se encontra principalmente na superfície dos filmes.

Na literatura, já foi estudado o envelhecimento acelerado de PVC (Policloreto de vinila), polímero no qual é muito utilizado DOP como plastificante, para utilização do mesmo na área biomédica. Posteriormente, foi estudada a toxicidade do material irradiado, uma vez que os plastificantes usuais são compostos tóxicos. Foi visto que os filmes envelhecidos em condições mais severas de radiação UV, não eram citotóxicas, concluindo-se que a exposição à radiação UV/umidade leva a degradação deste composto. Além disso, os pesquisadores observaram por meio da espectroscopia de FTIR que havia o alargamento de algumas bandas referentes ao DOP, e por meio da espectroscopia de XPS, a redução da %C da superfície em relação ao aumento de %O (oxigênio), a qual foi atribuída tanto ao DOP quanto ao processo de envelhecimento (Haishima et al., 2013; Wypych, 2015).

Por meio da análise de DRX é possível saber informações sobre estrutura cristalina do material. De acordo com a literatura, a região que representa a fase amorfa (espalhamento difuso) do PE encontra-se em torno de $2\Theta=19,5^\circ$ e os picos referentes a fase cristalina ocorrem em $2\Theta=21,4^\circ$ (110) e $2\Theta=23,7^\circ$ (200). Estes picos da fase cristalina normalmente são dois picos de forte intensidade (Murray *et al.*, 2013; Orden *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016). As curvas de DRX para as amostras de PE0 e PE8 estão apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7.

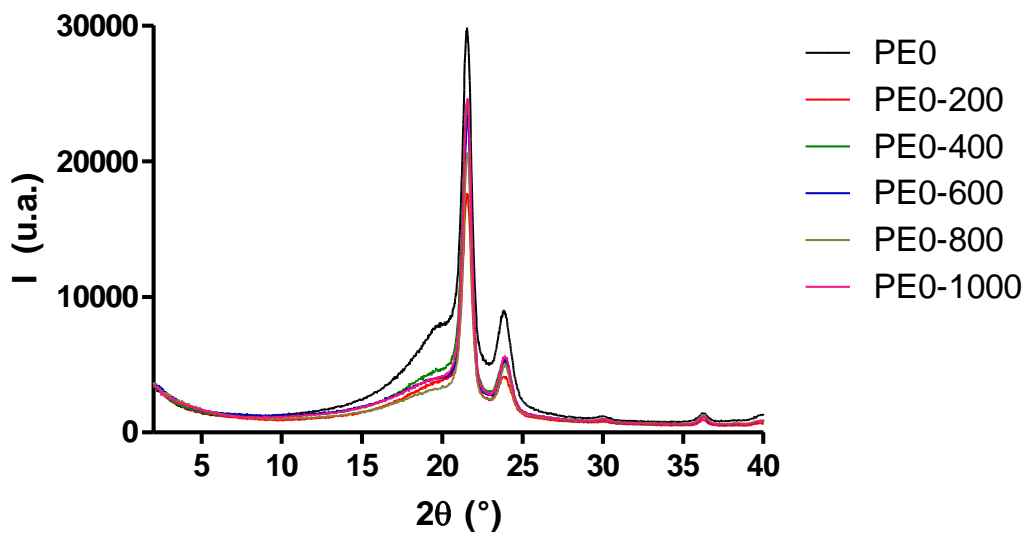


Figura 5.6 Curvas de DRX para as amostras de PE0.

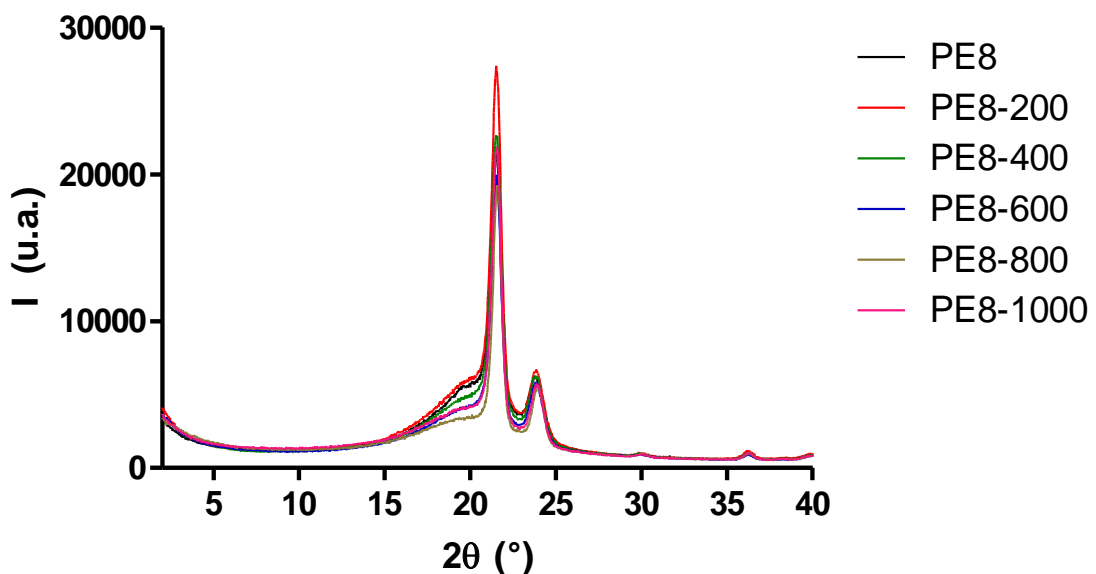


Figura 5.7. Curvas de DRX para as amostras de PE8.

Por meio da Figura 5.6, é possível observar que os picos em $2\theta = 21,4^\circ$ (110) e em $2\theta = 23,7^\circ$ (200) são mais intensos para a amostra de PE0, embora o ombro em $2\theta = 19,5^\circ$ da fase amorfa também seja mais intenso para esta mesma amostra. Com o aumento do tempo de exposição, a intensidade deste ombro (fase amorfa) reduziu consideravelmente. Além disso, a intensidade dos picos da fase cristalina (estrutura ortorrômbica) também foi reduzida e uma tendência de afinamento destes picos também pode ser observada indicando uma tendência de aumento na cristalinidade do polímero.

Quando se compara o comportamento de PE0 e PE8, nota-se que os picos da fase cristalina são mais intensos para PE0. Para as amostras de PE8, observa-se na Figura 5.7, que em 200 h de exposição a intensidade do pico da fase cristalina em $2\theta = 21,4^\circ$ (110) aumenta, porém, após este tempo, esta intensidade foi reduzida. Esta redução também ocorreu na intensidade do pico da fase amorfa em $2\theta = 19,5^\circ$ com o aumento do tempo de exposição (até 800 h). Após 800 h, a intensidade deste pico aumentou. Isto pode indicar que para PE8 o processo de envelhecimento ataca primeiramente a fase amorfa, e após 200 h passa a atacar a fase cristalina.

Hamouya, Mahir e Idrissi (2014) estudaram o comportamento de dois tipos de PEBD (estabilizado e não estabilizado – com e sem aditivo estabilizante de radiação UV) frente a 2 anos de envelhecimento natural (no meio ambiente). Eles observaram que ao longo do tempo de exposição houve aumento de intensidade dos picos da fase cristalina e aumento do ombro da fase amorfa para o PEBD estabilizado. Já para o não estabilizado, houve aumento de intensidade dos picos da fase cristalina e redução do ombro da fase amorfa. Em relação ao grau de cristalinidade eles observaram que para PEBD estabilizado houve aumento deste parâmetro após 1 ano de exposição e redução após 2 anos de exposição, e para PEBD não estabilizado houve redução deste parâmetro após 1 ano de exposição e aumento após 2 anos de exposição. Os pesquisadores concluíram que a oxidação preferencial da região amorfa em relação a região cristalina ocorre devido a alta difusão do oxigênio dentro da região amorfa.

5.3. Propriedades Térmicas

O comportamento térmico das amostras PE0 e PE8 não envelhecidas e envelhecidas foi analisado pelas técnicas de DSC e TGA. As curvas de DSC para as amostras de PE0 e PE8 estão apresentadas no Anexo 1. Por meio das curvas de DSC foi possível determinar as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e entalpia de fusão (ΔH_m). A Tabela 5.2 apresenta os valores médios (triplicata) para T_m , T_c , entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalinidade (X%) para as amostras de PE0 e PE8 antes e após o ensaio de envelhecimento.

Tabela 5.2. Valores médios de T_m , T_c , ΔH_m e X% para as amostras de PE0 e PE8 antes e após o envelhecimento.

Tempo de exposição (h)	T_m (°C)		T_c (°C)		ΔH_m (J/g)		X%	
	PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8
0	104,2	104,3	88,9	90,9	100,6	92,8	35,1	32,4
200	104,3	104,2	88,2	90,9	102,5	113,8	35,6	39,7
400	104,3	105,5	90,3	93,1	109,9	115,2	38,3	40,2
600	104,6	106,7	89,2	93,5	113,0	116,0	39,4	40,5
800	106,1	109,0	91,9	96,0	106,6	116,3	37,2	40,6
1000	106,4	107,6	92,4	96,5	108,7	116,7	37,9	40,7

Uma pequena alteração nas T_m e T_c foi observado para ambas as amostras a medida que o tempo de envelhecimento aumentou. Para a melhor avaliação destes dados, foi necessária a utilização de análise estatística (ANOVA). Os gráficos referentes a T_m e T_c das amostras de PE0 e PE8 em relação ao tempo estão apresentados na Figura 5.8. A análise estatística apontou que para T_m e T_c em relação ao tempo, não há variação significativa quando analisa-se isoladamente cada grupo de amostras (PE0 ou PE8). No entanto, quando comparados os dois grupos observou-se para a T_m uma variação significativa ($p < 0,001$) em 600 h (PE0 x PE8). Em relação a T_c , há variação significativa entre os valores de PE0 e PE8 para os tempos de 600 h ($p < 0,001$ – muito significativo) e 800h ($p < 0,01$ – pouco significativo).

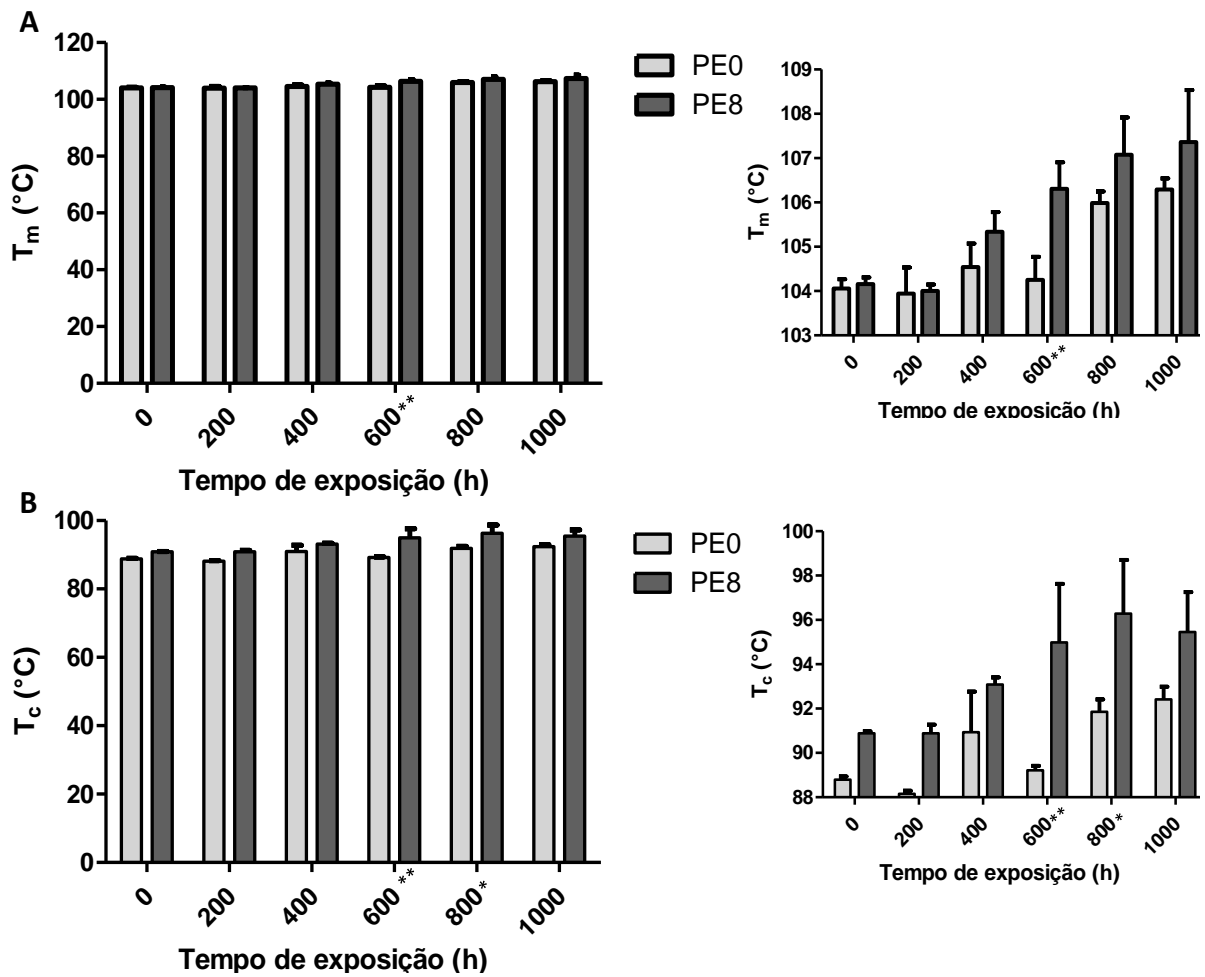


Figura 5.8. Gráficos de T_m (A) e T_c (B) em relação ao tempo para as amostras de PE0 e PE8, onde * é pouco significativo e ** é muito significativo.

A Figura 5.9 apresenta o gráfico de cristalinidade x tempo de exposição para as amostras de PE0 e PE8. A análise estatística indicou que PE0 e PE8 apresentam variação pouco significativa ao longo do tempo ($p < 0,01$), demonstrando a influência do envelhecimento na cristalinidade. Para o PE0 esta variação ocorre mais gradativamente quando comparado com PE8, que varia sua cristalinidade nas primeiras 200 h de exposição e após não ocorre mais variação significativa. Quando os grupos são comparados, não apresentam diferença significativa em nenhum dos tempos. Desta forma, pode-se concluir que o tempo de exposição ao envelhecimento acelerado altera a cristalinidade dos materiais, porém, a inserção do aditivo parece não alterar a cristalinidade.

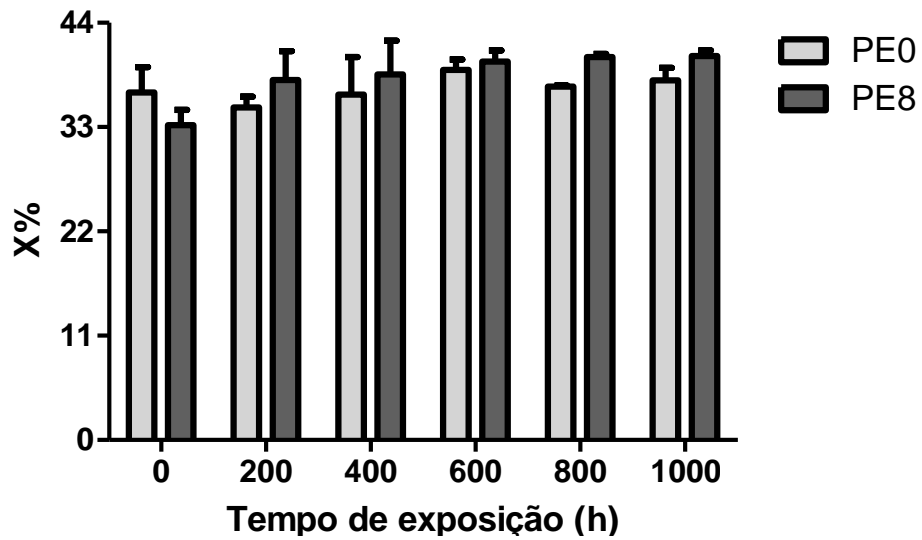


Figura 5.9. Gráfico do grau de cristalinidade em relação ao tempo para as amostras de PE0 e PE8.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam as curvas da TGA para as amostras antes e após o envelhecimento nos tempos de 600 e 1000 h. É possível observar que as amostras de PE0 (Fig. 5.10a e 5.10b) e PE8 (Fig. 5.11a e 5.11b) não envelhecidas apresentaram comportamento térmico similar com apenas um estágio no processo de degradação, o qual ocorre no intervalo de 345 a 508 °C.

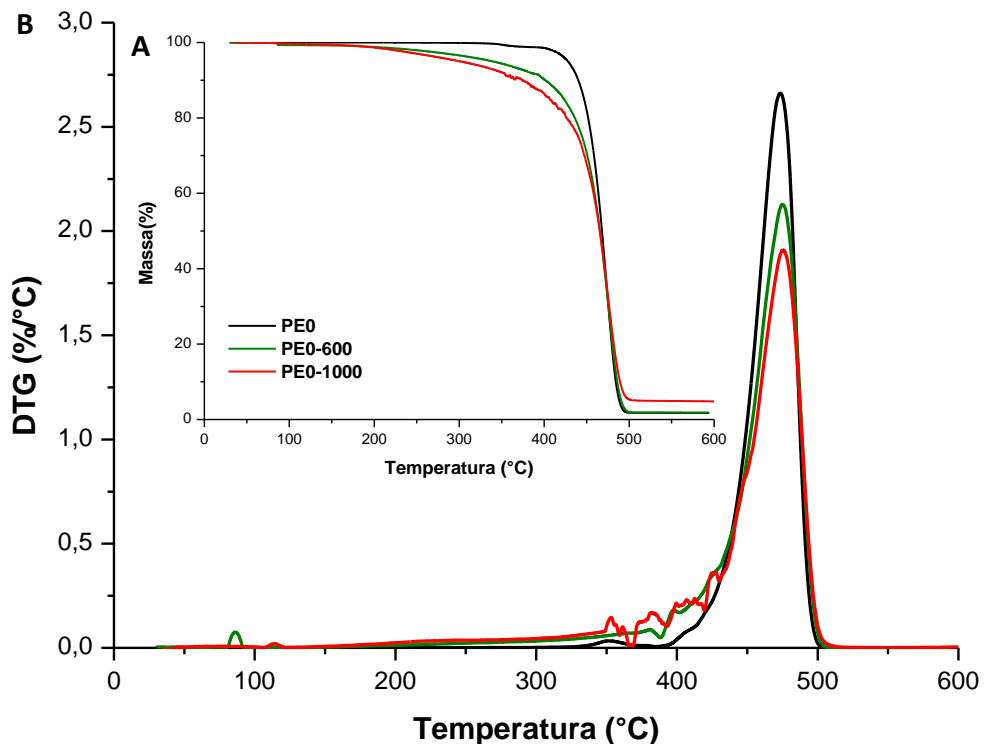


Figura 5.10. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para as amostras de PE0, PE0-600 e PE0-1000.

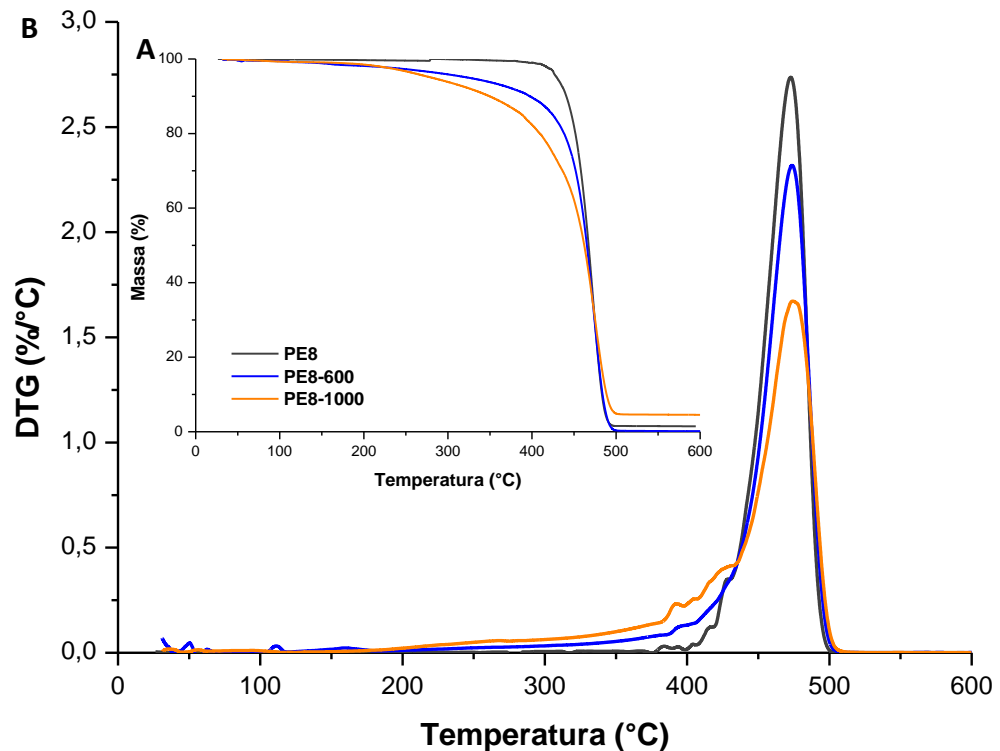


Figura 5.11. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para as amostras de PE8, PE8-600 e PE8-1000.

Entretanto, nas amostras envelhecidas apresentaram uma diminuição na temperatura inicial de degradação (≈ 208 °C), bem como o aparecimento de uma etapa inicial entre 350 a 450°C, cuja a intensidade do pico DTG aumenta com o tempo de exposição ao envelhecimento em ambas as amostras. A Tabela 5.3 apresenta os valores de temperatura inicial e final de degradação e a perda de massa neste intervalo para as amostras de PE0 e PE8.

Tabela 5.3. Valores de Temperatura inicial e final de degradação e % de perda de massa no intervalo das temperaturas de degradação para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h).

Tempo de exposição (h)	$T_{inicial}$		T_{final}		% Perda de Massa	
	PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8
0	345	350	508	507	100	100
600	206	210	512	520	96,8	97,8
1000	190	197	530	521	94,0	94,0

Estas alterações no comportamento térmico das amostras envelhecidas podem ser atribuídas ao envelhecimento acelerado, uma vez que o processo de fotodegradação provoca modificações nas características estruturais como o

aparecimento do grupo carbonila pela formação de alguns compostos, os quais durante o processo de degradação podem formar substâncias voláteis reduzindo o intervalo de temperaturas de degradação. Na literatura, é assumido que a degradação oxidativa de materiais como o PE, ocorre devido às cisões de cadeias por radicais livres, os quais podem resultar em compostos de cadeia curta. E a maioria destes compostos são hidro-peróxidos, os quais mais tarde iniciam e facilitam outros tipos de degradação (Ndlovu, Van Reenen e Luyt, 2013).

5.4. Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico das amostras PE0 e PE8 não envelhecidas e envelhecidas foi avaliado através do ensaio de tração. Conforme observado nas Figuras 5.1 e 5.2 (aspecto visual), as amostras com 1000 h de exposição ao ensaio, não apresentam mais integridade física para a realização desta análise. Portanto, foram utilizados os filmes de PE0 de e PE8 de 0 a 800h para confecção dos corpos de prova. As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as curvas de tensão x deformação para as amostras de PE0 e PE8.

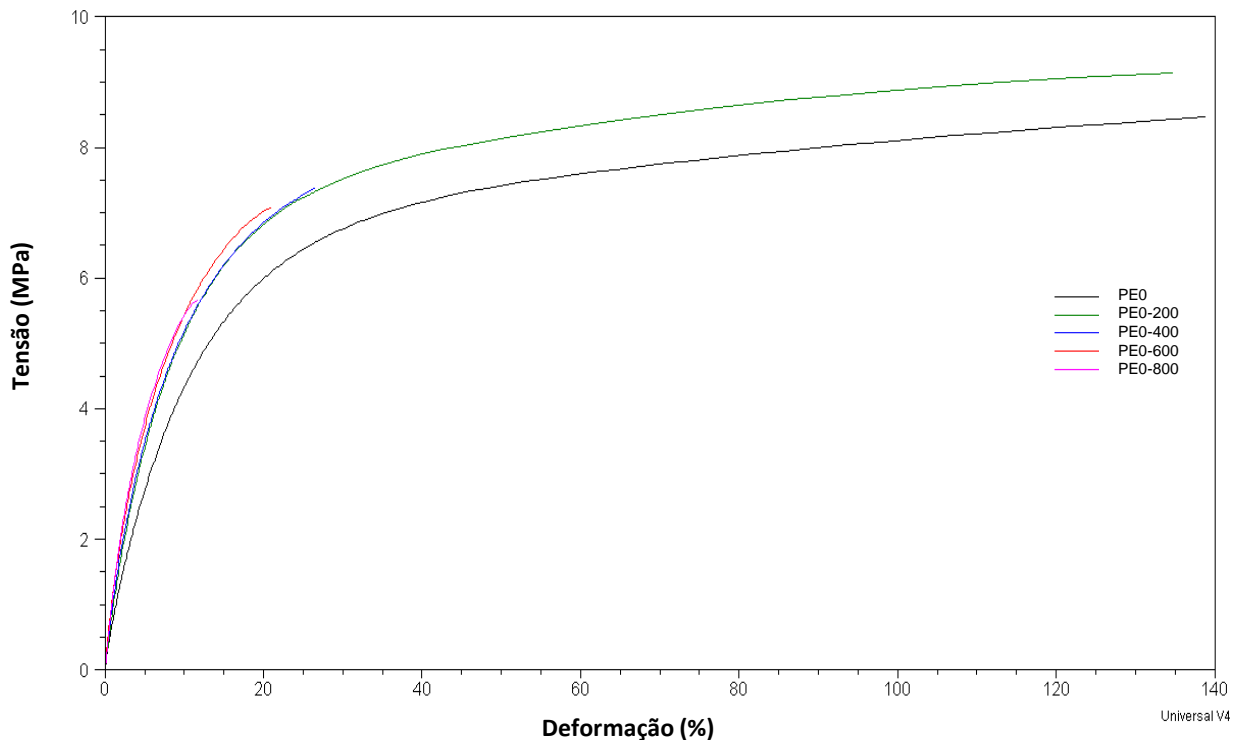


Figura 5.12. Curvas tensão x deformação para as amostras de PE0.

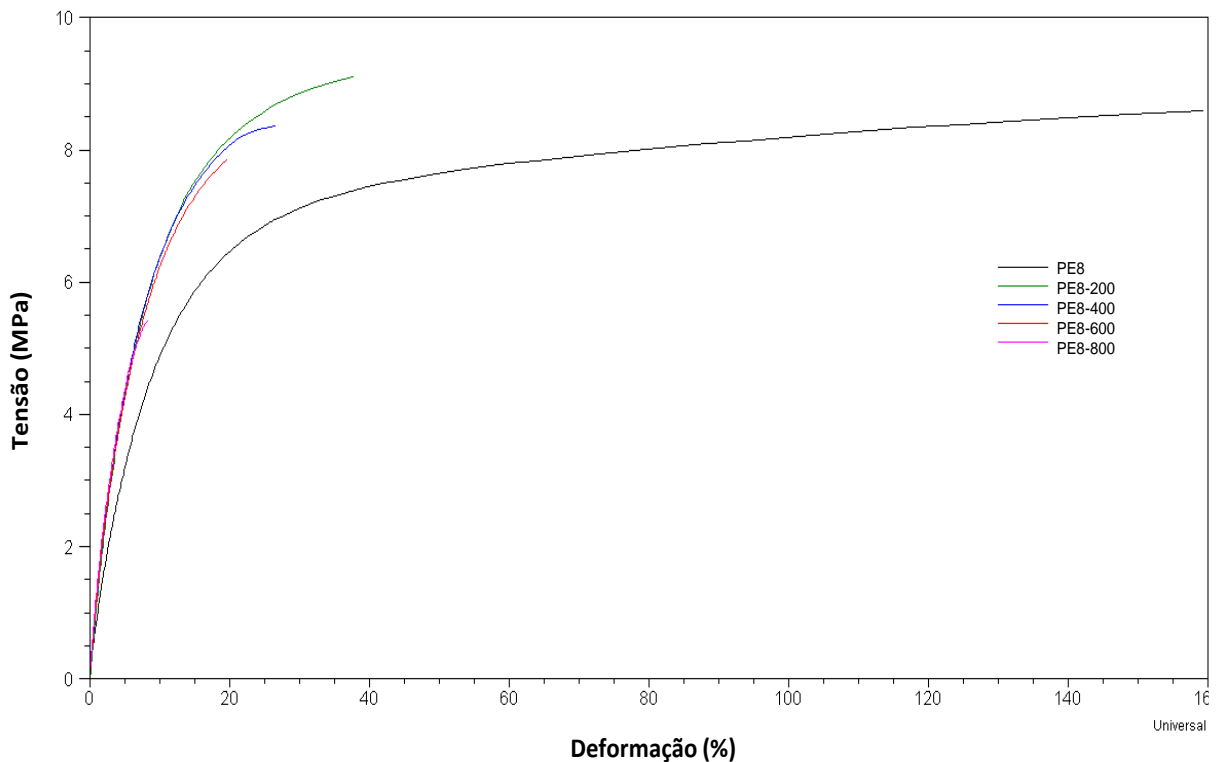


Figura 5.13. Curva Tensão x Deformação para as amostras de PE8.

A partir das curvas de Tensão-Deformação foi possível determinar os valores para o Módulo de *Young*, Tensão e Deformação na Ruptura. Estas propriedades são importantes para avaliar se o material está mais rígido ou flexível com o aumento do tempo de exposição de envelhecimento e com a própria inserção do aditivo. A Tabela 5.4 apresenta valores destas propriedades para as amostras de PE0 e PE8.

Tabela 5.4. Valores do Módulo de Young, Tensão e Deformação na Ruptura para o PE0 e PE8 antes e após o envelhecimento.

Tempo de Exposição (h)	Módulo de Young (MPa)		Tensão na Ruptura (MPa)		Deformação na Ruptura (%)	
	PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8
0	58,8 ± 1,0	67,1 ± 0,5	8,5 ± 0,1	8,6 ± 0,1	138,7 ± 1,2	159,2 ± 0,7
200	79,2 ± 1,0	110,0 ± 3,1	9,1 ± 0,1	9,1 ± 0,3	134,4 ± 1,2	37,6 ± 3,5
400	99,8 ± 2,0	118,8 ± 2,4	7,4 ± 0,2	8,4 ± 0,2	26,3 ± 2,3	26,5 ± 2,7
600	112,3 ± 1,7	120,8 ± 3,9	7,1 ± 0,2	7,9 ± 0,4	20,7 ± 2,0	19,6 ± 4,4
800	121,9 ± 1,8	136,7 ± 1,9	5,7 ± 0,2	5,4 ± 0,2	11,7 ± 2,1	8,3 ± 2,2

Para ambas as amostras o módulo de Young aumentou significativamente com o tempo de exposição ao envelhecimento, demonstrando que este processo leva

a um aumento na rigidez do material. Além disso, ocorreu uma diminuição similar na tensão e na deformação na ruptura destas amostras indicando que os filmes se tornaram frágeis com o tempo de exposição ao ensaio de envelhecimento, ou seja, perderam plasticidade. Uma diferença foi observada entre as amostras PE0 e PE8 em 200h de exposição, onde a amostra PE0-200 manteve ainda sua deformação até a ruptura, enquanto a amostra PE8-200 teve uma redução drástica na deformação até ruptura indicando que o aditivo pode ter contribuído favorecendo a fotodegradação do polímero. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado na cristalinidade, sendo a alteração da propriedade após 200 h para PE0 e entre 0 e 200 h para PE8.

A Figura 5.14 apresenta o gráfico para os valores de Módulo de Young em relação ao tempo de exposição das amostras de PE0 e PE8. A análise estatística foi realizada somente para os valores de Módulo de Young, e apontou que, quando avaliados isoladamente, os valores das amostras de PE0 e PE8, apresentam diferença significativa em relação ao tempo, demonstrando que o tempo de envelhecimento é significativo na alteração desta propriedade, confirmando-se assim o que foi observado nos dados.

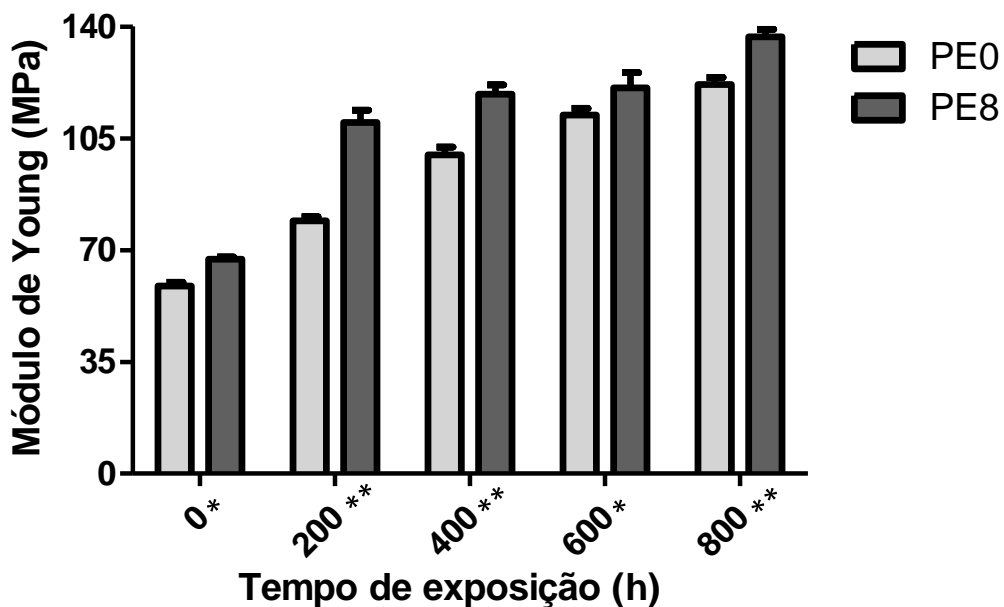


Figura 5.14. Gráfico do Módulo de Young em relação ao tempo para as amostras de PE0 e PE8 onde ** é muito significativo e * é pouco significativo

Quando foram comparados (PE0 x PE8) em relação ao tempo, a análise informou que para as amostras referentes aos tempos 0 e 600 h, a diferença é pouco significativa ($p < 0,01$), enquanto que para as amostras referentes aos tempos de 200, 400 e 800 h, a diferença é muito significativa ($p < 0,001$). A presença do aditivo tem grande influência no alteração comportamento mecânico da blenda com o processo de envelhecimento acelerado. Este comportamento foi possível de ser analisado pelas curvas de tensão e deformação, assim como pelos dados obtidos das mesmas.

5.6. Propriedades dinâmico- mecânicas

As propriedades dinâmico-mecânicas foram avaliadas para as amostras de PE0 e PE8 antes (0 h) e após o envelhecimento (400 e 800 h). A Figura 5.15 apresenta as curvas do módulo de armazenamento de energia (MPa), módulo de perda de energia (MPa) e $\tan \delta$ em função da temperatura para as amostras de PE0 e PE8.

Observou-se uma diminuição acentuada na intensidade do módulo de armazenamento (E') da amostra de PE0 em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado (Figura 5.15a) indicando uma diminuição da elasticidade/flexibilidade do polímero. Este resultado é corroborado pelo comportamento mecânico obtido no ensaio de tração. Comportamento similar ocorreu com o módulo de perda (E'') para a amostra PE0, onde pode-se observar um deslocamento do pico de E'' para temperaturas maiores com o aumento do tempo de envelhecimento acelerado (Figura 5.15b).

A partir da curva da $\tan \delta$ de PE0 (Figura 5.15c) foi possível observar dois picos, primeiramente em aproximadamente $-20,2$ °C (fraco) e após em $64,6$ °C. Estes picos correspondem, respectivamente, a β -relaxação (relaxação das ramificações) em aproximadamente $-10,0$ °C, e α -transição (associada ao movimento molecular e deslizamento lamelar da fase cristalina) em aproximadamente $70,0$ °C (Pedroso e Rosa, 2005; Ndlovu, Van Reenen e Luyt, 2013).

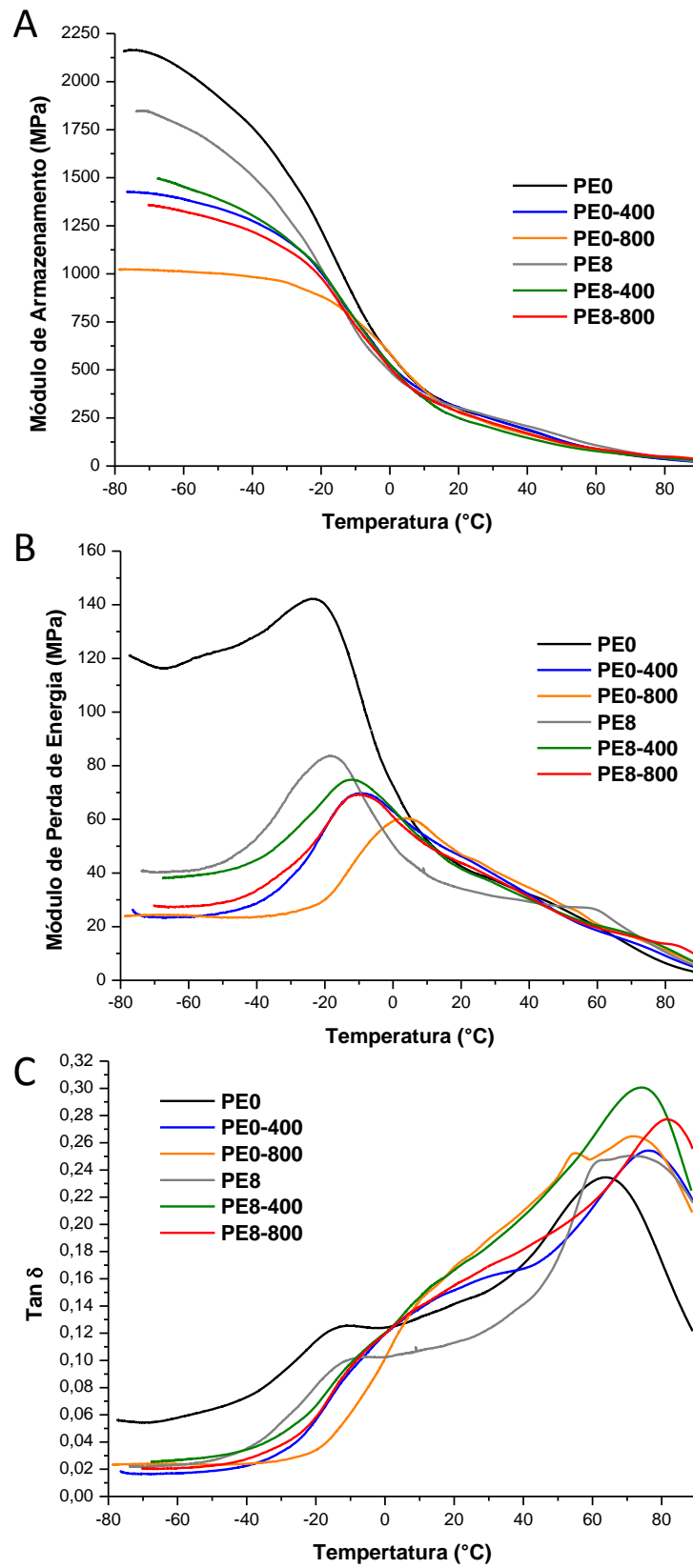


Figura 5.15. Gráficos das propriedades dinâmico-mecânicas em relação a temperatura para as amostras de PE0 e PE8: (a) Módulo de Armazenamento de Energia E' (MPa); (b) Módulo de Perda de Energia E'' (MPa); (c) $\text{Tan } \delta$.

Estes picos para as amostras envelhecidas de PE0 foram deslocados para temperaturas maiores, o que mostra a influência do processo de envelhecimento da diminuição da mobilidade das cadeias de PE0. Para PE0-400, as temperaturas destes picos foram 7,7 °C e 76,7 °C; e para PE0-800 foram 9,7 °C e 72,8 °C. O aumento da temperatura correspondente a β -relaxação para ambas as amostras envelhecidas de PE0, significa que está ocorrendo alterações na fase amorfa do material (Lucas, Soares e Monteiro, 2001). A redução da temperatura da α -transição para a amostra de PE0-800 pode ser associada a redução do grau de cristalinidade (Tabela 5.2), uma vez que este acontecimento é associado a relaxação das moléculas restritas de mobilidade reduzida, as quais são próximas dos cristalitos

No caso das amostras envelhecidas de PE8 (PE8-400 e PE8-800) comparadas a não envelhecida (PE8-0), também houve alteração do módulo E'' e $\tan \delta$ para temperaturas maiores, mas não ocorreu mudança significativa com relação ao tempo de envelhecimento, isto é, entre PE8-400 e PE8-800. Para β -relaxação as temperaturas foram de -12,3 °C (PE8-400) e -10,1 °C (PE8-800) e para α -transição as temperaturas foram de 74,4 °C (PE8-400) e 81,9 °C (PE8-800).

Quando se comparam as curvas de PE0 e PE8, nota-se que a temperatura associada a β -relaxação praticamente não alterou o seu valor, uma vez que para PE8 o valor deste parâmetro foi de -18,7 °C. Além disso, o valor da temperatura da α -transição de PE8 também era similar ao de PE0, em aproximadamente 62,8 °C. Isto pode indicar que aparentemente não há influência do aditivo na movimentação da cadeia polimérica da fase cristalina do PE (Ndlovu, Van Reenen e Luyt, 2013). As amostras envelhecidas de PE0 e PE8 apresentaram comportamento similar.

5.7. Propriedades Morfológicas

Para avaliar as propriedades morfológicas foram realizadas as análises de MEV-FEG e AFM (Figuras 5.16 e 5.17) para as amostras de PE0 e PE8. Por meio das imagens de MEV-FEG da Figura 5.16 e 5.17, é possível observar que para as amostras de PE0 e PE8, a partir de 200 h a superfície dos filmes começa a mudar, mas esta alteração é mais evidente após 800 h do processo de envelhecimento acelerado.

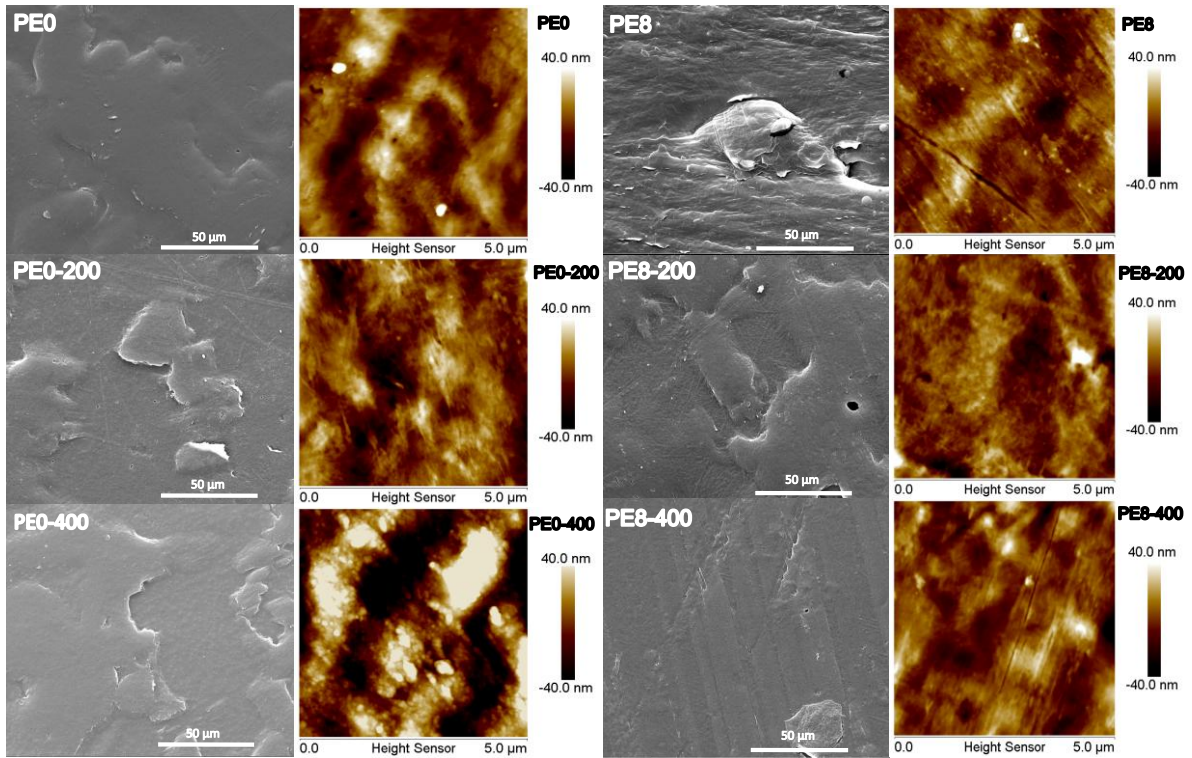


Figura 5.16. Imagens de MEV-FEG (escala de 50 µm) e AFM (5 µm x 5 µm) para as amostras de PE0 e PE8 (0, 200 e 400 h).

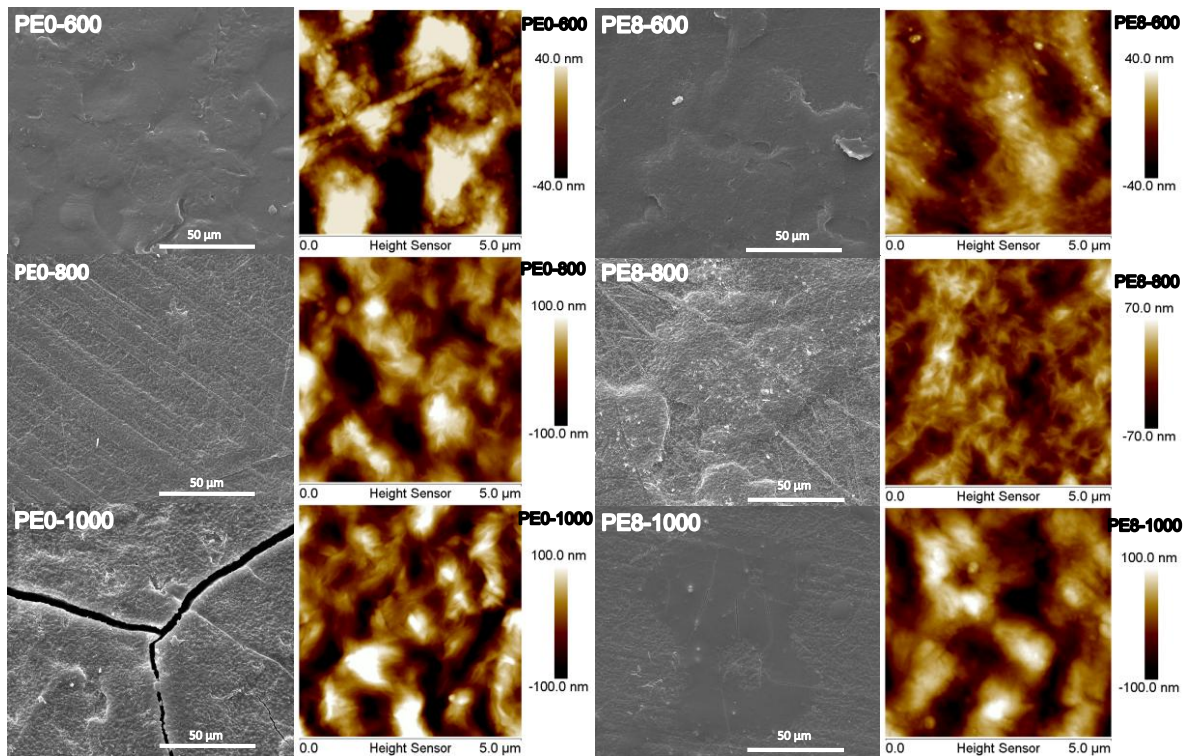


Figura 5.17. Imagens de MEV-FEG (escala de 50 µm) e AFM (5 µm x 5 µm) para as amostras de PE0 e PE8 (600, 800 e 1000 h).

Além disso, a superfície das amostras PE0-1000 e PE8-1000 apresentam microfissuras. O tamanho destas microfissuras variou de 3 a 6 μm . Isto indica que após 1000 h de exposição, PE0 e PE8 tornam-se mais frágeis. Este tipo de comportamento da superfície já foi descrito na literatura para amostras de PEBD, sem inserção de qualquer tipo de aditivo ou carga, exposto a 800 horas de exposição ao ensaio de envelhecimento acelerado também realizado em uma Câmara QUV da QLAB (Tavares et al., 2003; Gulmine et al., 2003). A partir das imagens de AFM foram obtidos os valores de Rugosidade Média Aritimética- R_a (nm) para todas as amostras. A Tabela 5.5 apresenta os valores de R_a (nm) para as amostras de PE0 e PE8.

Tabela 5.5. Valores de R_a (nm) para as amostras de PE0 e PE8 antes e após o envelhecimento.

Tempo de exposição (h)	R_a (nm)	
	PE0	PE8
0	10,7 \pm 0,0	8,4 \pm 0,6
200	10,1 \pm 0,4	10,6 \pm 1,1
400	26,5 \pm 0,7	15,2 \pm 4,3
600	24,3 \pm 1,3	18,6 \pm 3,7
800	39,4 \pm 8,3	12,8 \pm 5,7
1000	36,0 \pm 4,2	42,3 \pm 5,9

Pelos valores apresentados na Tabela 5.5, foi observado que as amostras de PE0 começaram a alterar sua superfície a partir de 400 h de exposição, e após 800 h a rugosidade aumentou cerca de 4x mais que na amostra inicial. Entretanto, para as amostras PE0-800 observou-se um pequeno aumento na rugosidade comparado a amostra inicial. Para as amostras de PE8, foi observado somente em 1000 h de exposição alteração na rugosidade em relação a amostra PE8. A análise estatística para os valores de rugosidade apontou que em relação ao tempo, somente apresentava diferença significativa de 200 para 400 h e de 600 para 800 h para a amostra de PE0, e de 800 para 1000 h para a amostra de PE8. Quando os grupos (PE0 x PE8) foram avaliados em relação ao tempo, a análise apontou que existia diferença muito significativa em 800 h de exposição ($p < 0,001$). Isto indicou que, apenas em 1000 h de exposição, a superfície do material aditivado apresenta

aumento na rugosidade, diferente das amostras de PE0, que apresenta alterações deste parâmetro em 800 h de exposição.

5.8. Biodegradação em Solo Compostado

Após as amostras serem expostas durante 60 dias ao solo, foram avaliados os seguintes itens: formação de biofilme por MEV-FEG; alterações nas características estruturais por FTIR; comportamento térmico por DSC e TGA; teores de C, H, N por Análise Elementar e razão C/N. A Figura 5.18 apresenta as imagens de MEV-FEG para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após a exposição ao solo (30 e 60 dias).

As imagens de MEV-FEG das amostras de PE0 e PE8 apresentadas na Figura 5.18 foram feitas para avaliar a formação de biofilme após 30 e 60 dias de exposição ao solo. Após 30 dias foi possível observar a presença de microrganismos em todas as amostras (0, 600 e 1000 h). Com o aumento do tempo de exposição ao solo, as microfissuras presentes parecem ter se tornado regiões apropriadas para a comunidade microbiana, uma vez que os microrganismos começaram a se infiltrar nestas microfissuras presentes nos filmes envelhecidos.

Conforme Nowak et al (2011) é possível realizar a identificação de fungos por MEV, uma vez que estes apresentam morfologia característica (como filamentos e estruturas portadoras de esporos). Nas amostras envelhecidas de PE0, notou-se que os microrganismos fixados nas superfícies eram diferentes dos que estavam na superfície de PE0. A Figura 5.19 apresenta as imagens de MEV-FEG das amostras de PE0 após 30 dias em solo, na qual está evidenciada a morfologia de fungos (hifas e esporos) nas amostras envelhecidas. Isto demonstra que o processo de envelhecimento torna este material mais atraente para a fixação e crescimento de fungos. A Figura 5.20 apresenta as imagens de MEV-FEG das PE8 após 30 dias em solo, também sendo evidenciada a presença de fungos nas amostras envelhecidas. Na amostra de PE8 houve a presença de outros microrganismos quando comparado com as amostras de PE0 e amostras envelhecidas de PE8.

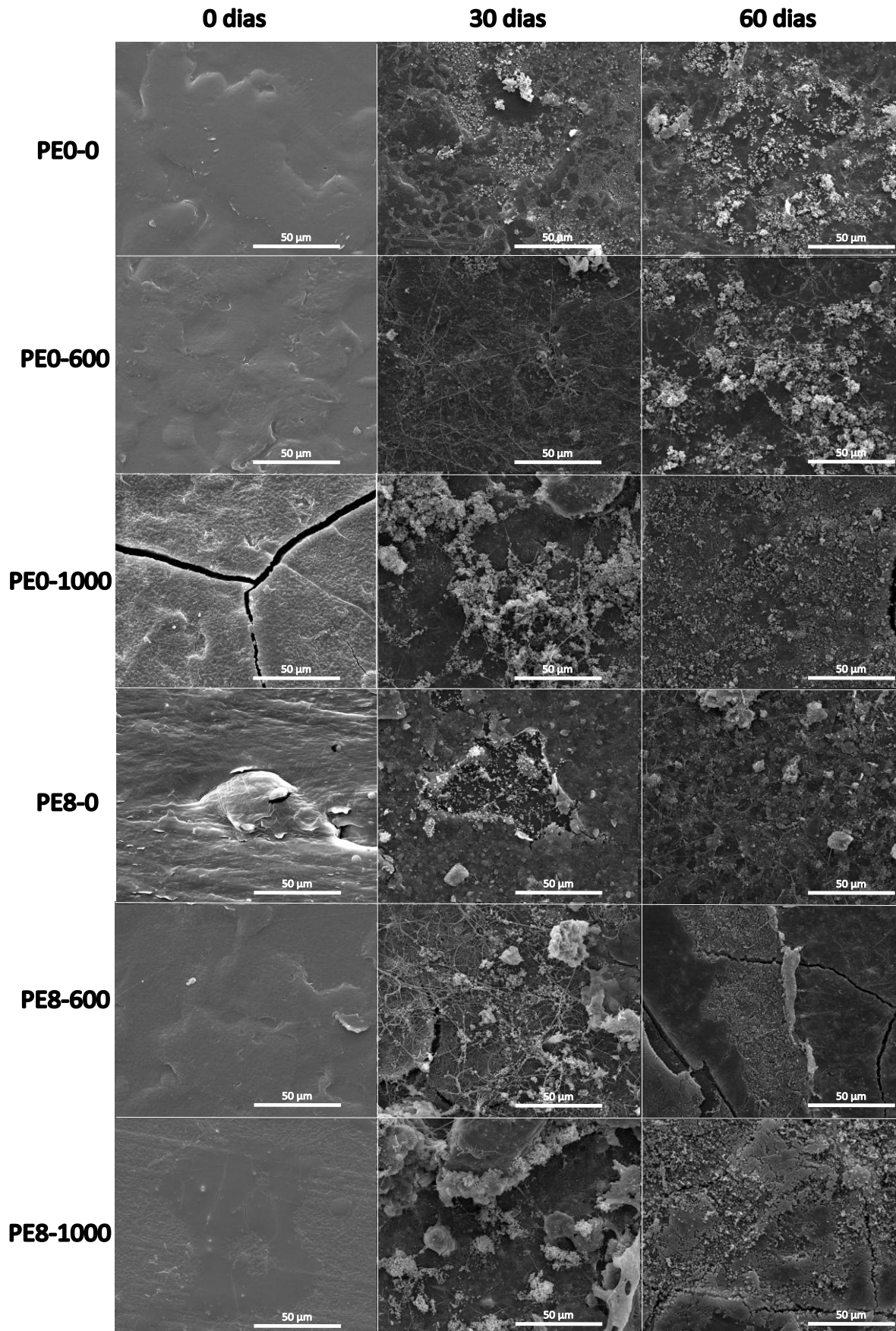


Figura 5.18. Imagens de MEV-FEG para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após a exposição ao solo (15, 30, 45 e 60 dias).

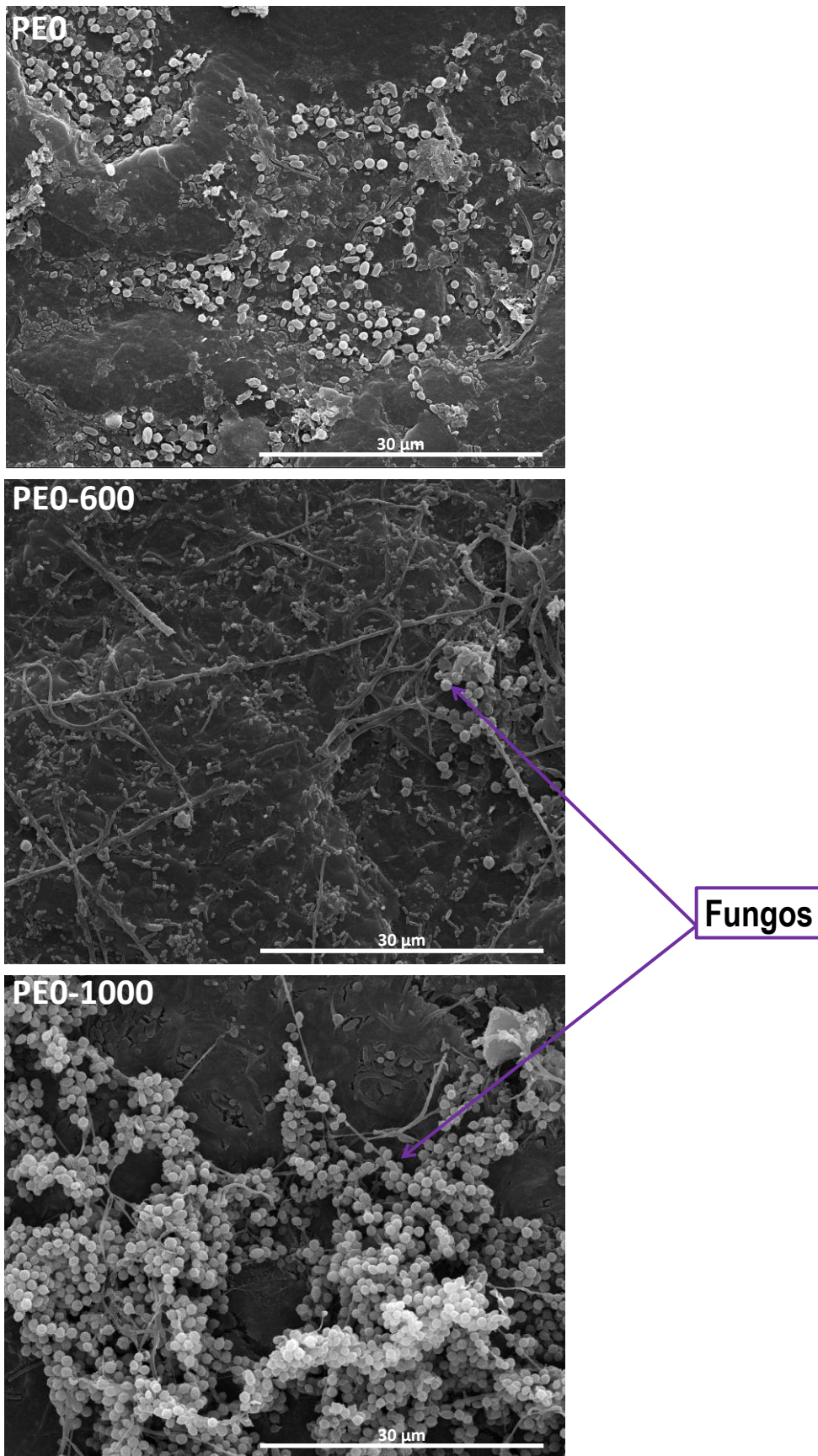


Figura 5.19. Imagens de MEV-FEG para as amostras de PE0 após 30 dias de exposição ao solo.

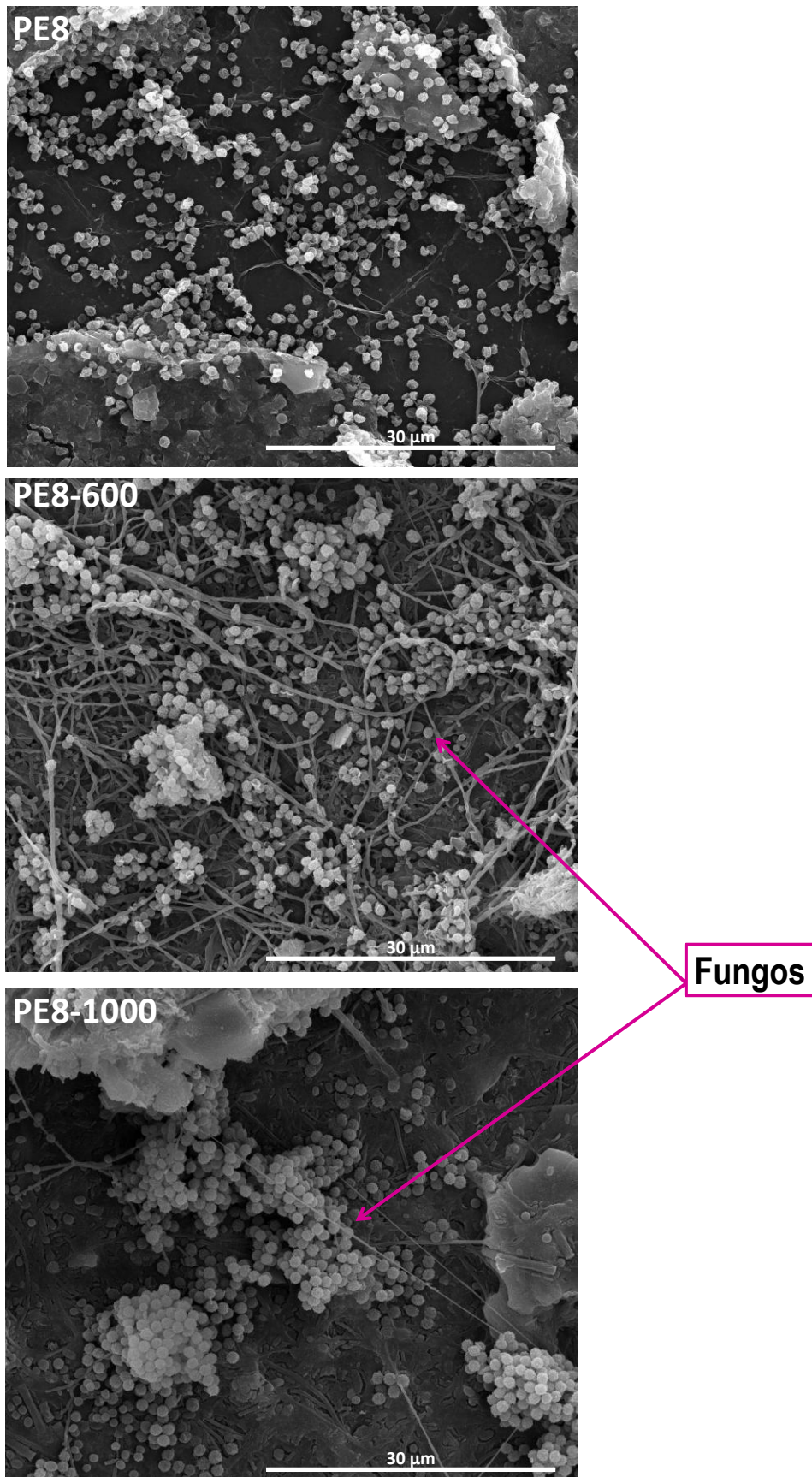


Figura 5.20. Imagens de MEV-FEG para as amostras de PE8 após 30 dias de exposição ao solo.

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam os espectros de FTIR antes e após a exposição ao solo (60 dias) para as amostras de PE0/PE8, PE0-600/PE8-600 e PE0-1000/PE8-1000, respectivamente.

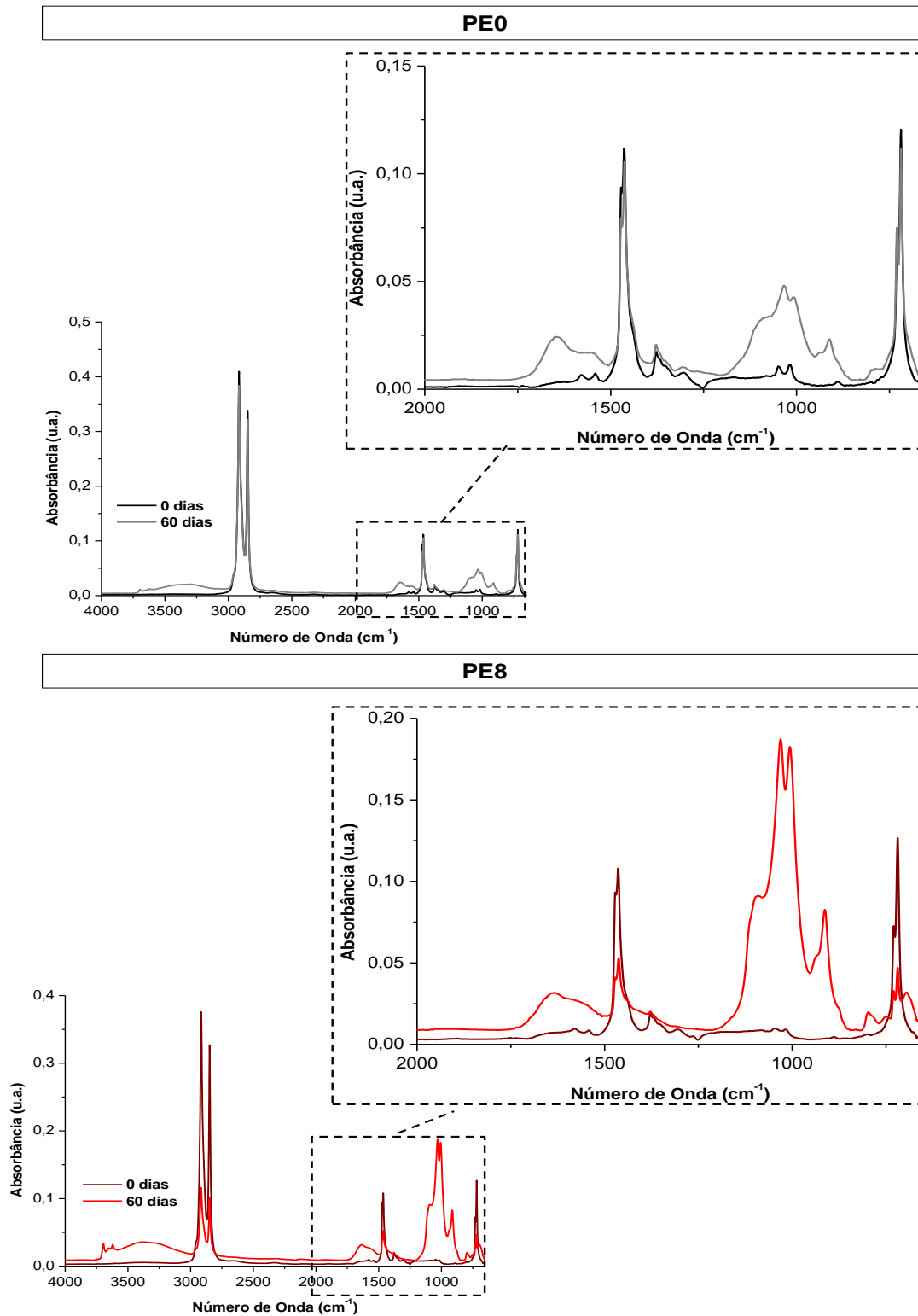


Figura 5.21. Espectros de FTIR para as amostras de PE0 e PE8 antes e após 60 dias de exposição ao solo.

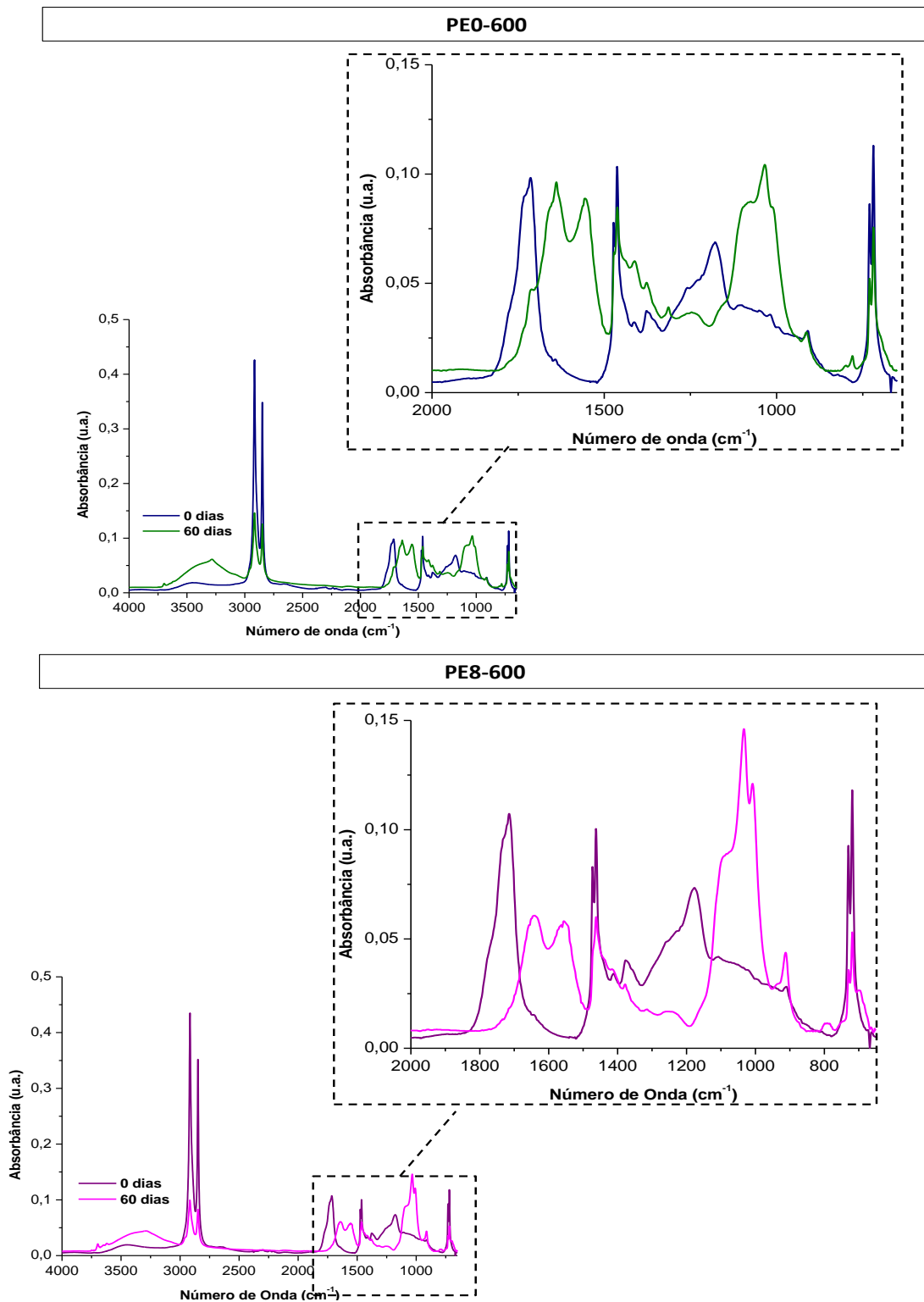


Figura 5.22. Espectros de FTIR para as amostras de PE0-600 e PE8-600 antes e após 60 dias de exposição ao solo.

As amostras de PE0 mostraram o aparecimento das seguintes bandas: 3697-3290 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo OH, 1641 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação de C=O de amidas secundárias, 1556 cm^{-1}

correspondente a N-H ligado a amidas secundárias e $1100-1007\text{ cm}^{-1}$ correspondente a ligação de C-O e ao estiramento da ligação N-O (Peixoto et al, 2017).

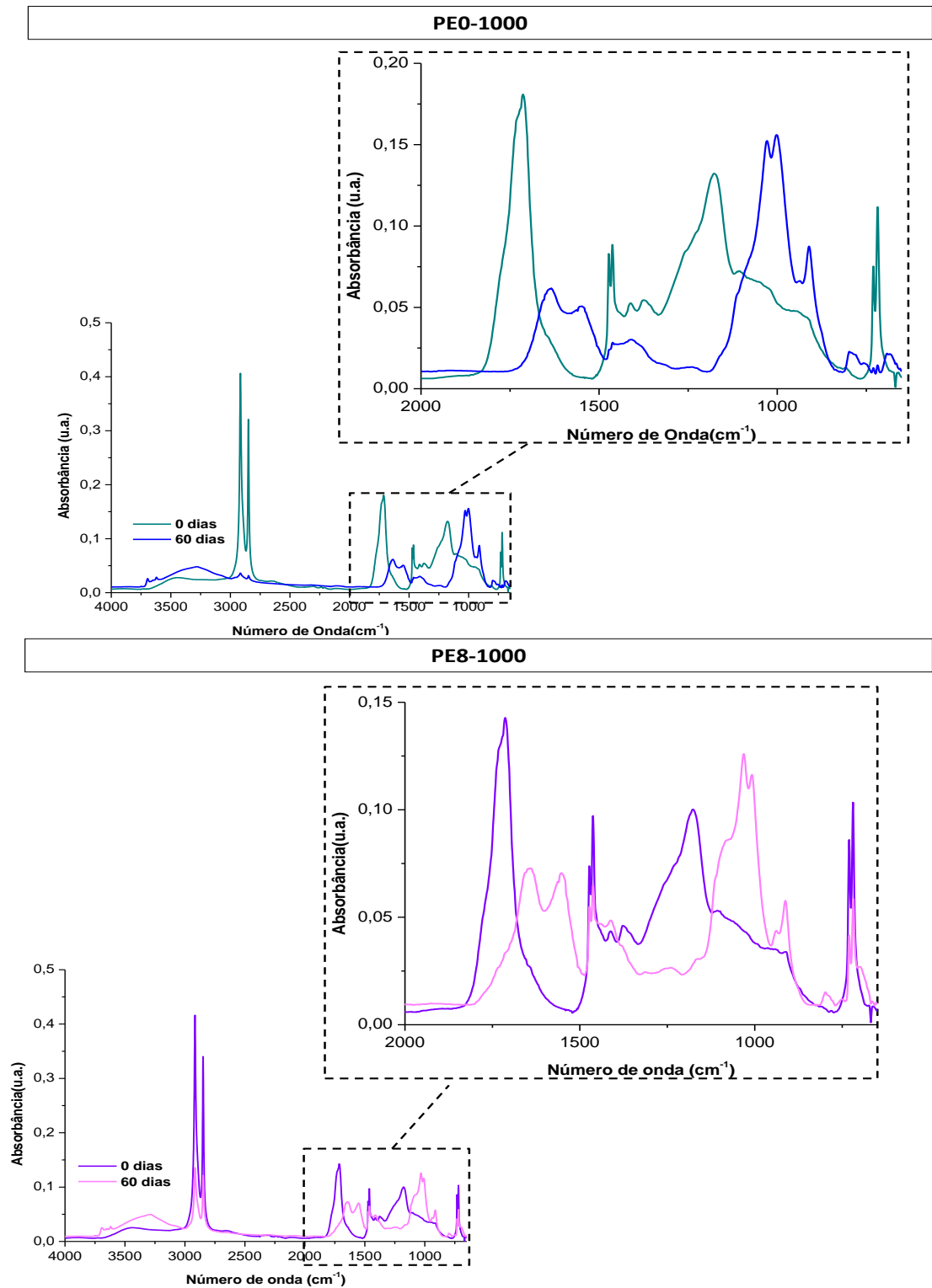


Figura 5.23. Espectros de FTIR para as amostras de PE0-1000 e PE8-1000 antes e após 60 dias de exposição ao solo.

Na amostra PE8 houve o aparecimento das mesmas bandas de PE0 após 60 dias em solo, mas a intensidade destas bandas foi diferente. Estas alterações nas características estruturais já foram descritas na literatura para PEBD após exposição a microrganismos isolados (Peixoto et al., 2017). Além disso, o desaparecimento do grupo carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos pode ter relação com o consumo destes compostos pelos microrganismos (Albertson et al., 1995). No entanto, somente a amostra PE0-1000 mostrou o aparecimento da banda em 820 cm^{-1} sendo esta região correspondente às duplas ligações. Nas amostras envelhecidas de PE8 foi observado as mesmas alterações que ocorreram nas amostras envelhecidas de PE0. Além disso, esta amostra mostrou, assim como PE0-1000, a banda em 820 cm^{-1} , correspondente ao estiramento de C-H de anel aromático.

Os índices de carbonila (duplicata) e teores médios de C, H e N (duplicata) para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) após a exposição ao solo (60 dias) estão apresentados na Tabela 5.6. Para as amostras não envelhecidas após 60 dias em solo, o índice de carbonila aumentou, uma vez que durante a exposição ao solo houve modificações nas características estruturais para estes materiais, os quais anteriormente não “apresentavam” o grupo carbonila (baixo índice de carbonila). No entanto, quando os índices de carbonila das amostras envelhecidas de PE0 e PE8 foram avaliadas, foi possível observar que estes valores diminuíram em relação aos valores iniciais apresentados.

Tabela 5.6. Índice de Carbonila e Teores médio de C, H e N para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) após 60 dias de exposição ao solo.

Tempo de envelhecimento (h)	Tempo no solo (dias)	Índice de Carbonila		%C		%H		%N	
		PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8
0	0	0,012	0,052	94,70	90,62	14,81	14,17	0,00	0,00
	60	0,101	0,360	90,50	81,22	14,85	13,91	0,00	0,00
600	0	1,209	1,358	86,26	85,51	14,03	13,91	0,00	0,00
	60	0,891	0,484	75,50	87,35	14,26	14,33	0,00	0,04
1000	0	2,337	1,757	84,72	83,81	13,31	13,20	0,00	0,01
	60	0,598	0,780	81,40	78,75	12,54	12,38	0,00	0,08

Ojha et al. (2017) avaliaram o processo de degradação por fungos (*Penicillium oxalicum* NS4 e *Penicillium chrysogenum* NS10) de amostras de PEAD e PEBD durante 90 dias, e um dos parâmetros analisados foi o índice de carbonila. Os pesquisadores observaram redução do índice de carbonila para as amostras de PEBD nos primeiros 30 dias e ao longo do tempo de exposição.

Após 60 dias, os ICs das amostras envelhecidas de PE0 e PE8 reduziram. Esta redução foi mais acentuada nas amostras de PE8-600 e PE0-1000 quando PE0 e PE8 são comparadas. A intensidade da banda do grupo carbonila nestas amostras após o envelhecimento foi maior. Isso demonstra que 600 h e 1000 h de envelhecimento foram efetivos para PE8 e PE0, respectivamente. Segundo Esmielli et al (2011), devido ao mecanismo proposto para a biodegradação do PE, haveria a formação de grupos carbonila ao longo da cadeia polimérica (resultantes da ação dos fatores abióticos), os quais podem ser atacados pelos microrganismos, gerando uma diminuição do IC. O grupo oxidado é transformado em ácido carboxílico e é metabolizado via β -oxidação. Além disso, há a liberação de compostos de cadeias insaturadas por eles na superfície do material, o que leva a uma melhor detecção destes compostos FTIR.

Em relação à análise elementar para as amostras de PE0 e PE8 houve redução de %C. Já para o %H houve uma pequena redução para as amostras de PE0-1000 e PE8-1000 quando comparadas com as respectivas amostras não envelhecidas. Todas estas alterações nos teores de C, H, N podem estar relacionadas com o surgimento e/ou desaparecimento de ligações ($3697\text{-}3290\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento do grupo OH; 1641 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação de C=O de amidas secundárias; 1556 cm^{-1} correspondente a N-H ligado a amidas secundárias e $1100\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ correspondente a ligação de C-O e ao estiramento da ligação N-O), como observado nos espectros de FTIR da Figura 5.23. A Figura 5.24 apresenta as curvas TG/DTG para as amostras de PE0 (0, 600 e 1000 h) antes e após a exposição ao solo (60 dias). E a Figura 5.25 apresenta as curvas TG/DTG para as amostras de PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após a exposição ao solo (60 dias). A Tabela 5.7 apresenta os valores de

temperatura inicial e final de degradação para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição obtidos a partir das Figuras 5.24 e 5.25.

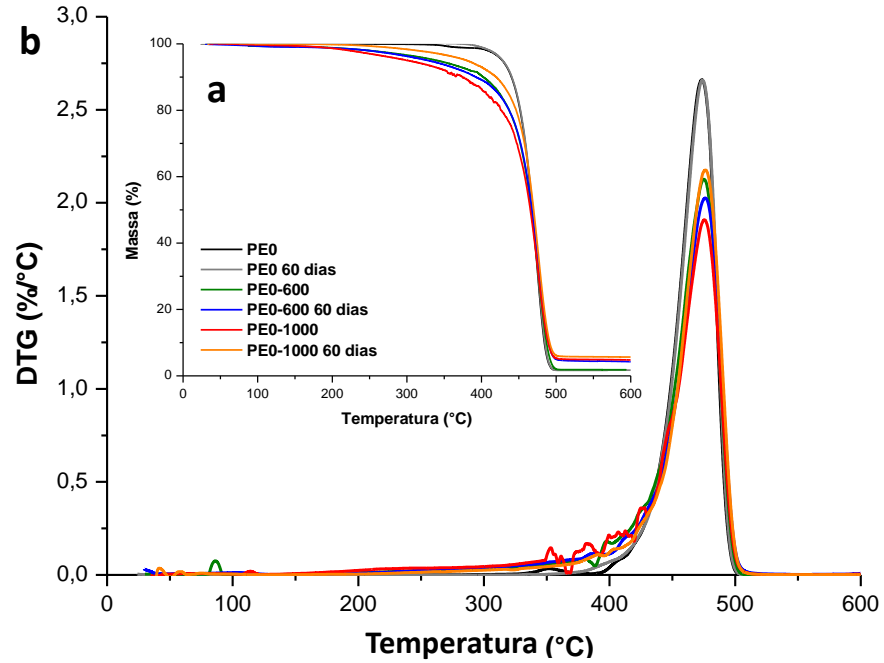


Figura 5.24. Curvas de TGA (a) e DTG (b) para as amostras de PE0 (0,600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo.

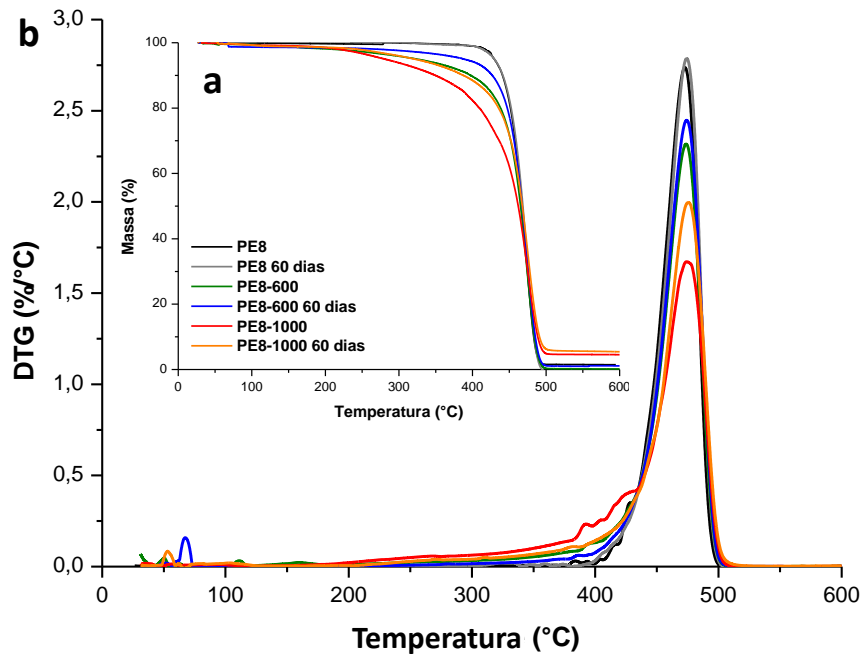


Figura 5.25. Curvas de TGA (a) e DTG (b) para as amostras de PE8 (0,600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo.

Para as amostras não envelhecidas o comportamento térmico foi muito similar antes e após os 60 dias de exposição ao solo. Para as amostras envelhecidas, foi possível observar que a degradação ainda ocorre em apenas um estágio e a intensidade do pico foi maior que para as mesmas amostras antes da exposição ao solo. Estes resultados estão de acordo com o que foi visto nos espectros de FTIR das Figuras 5.22 e 5.23 e com o índice de carbonila da Tabela 5.6, uma vez que os compostos voláteis que podem ser formados durante a degradação térmica de compostos oxigenados são reduzidos devido ao consumo destes pelos microrganismos.

Tabela 5.7. Valores de Temperatura inicial e final de degradação para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição.

Tempo de envelhecimento (h)	Tempo no solo (dias)	T _{inicial}		T _{final}		% Perda de Massa	
		PE0	PE8	PE0	PE8	PE0	PE8
0	0	345	350	508	507	100	100
	60	330	320	508	513	100	100
600	0	206	210	512	520	96,8	97,8
	60	230	243	523	540	93,9	97,2
1000	0	190	197	530	521	94,0	94,0
	60	250	210	520	533	93,6	88,3

A Figura 5.26 apresenta o grau de cristalinidade para as amostras de PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após a exposição ao solo (60 dias).

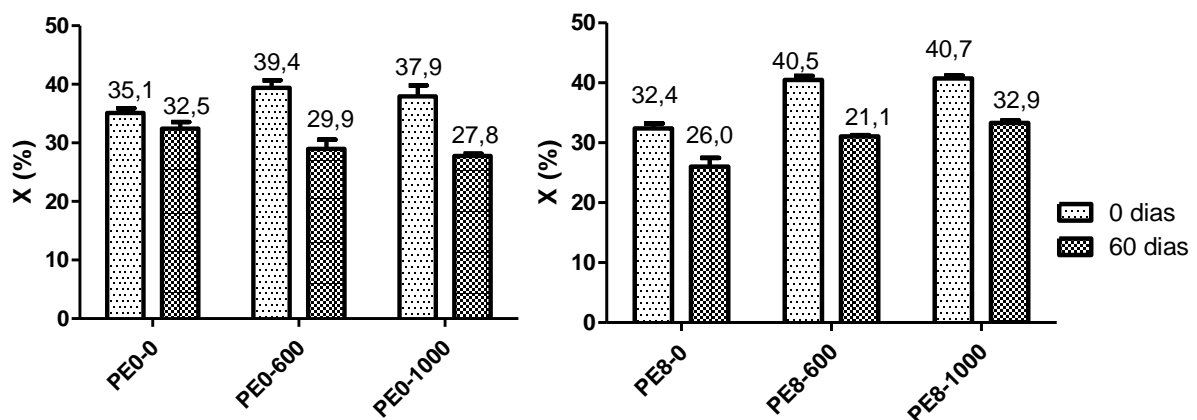


Figura 5.26. Gráfico do grau de cristalinidade (%) para as amostras de PE0 e PE8 (0,600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo.

A partir dos valores de grau de cristalinidade para as amostras PE0 e PE8 (0, 600 e 1000 h) antes e após 60 dias de exposição ao solo foi realizada análise estatística. Em todas as amostras houve a redução de X% e a análise estatística apontou que após 60 dias de exposição ao solo este parâmetro apresentou diferença muito significativa ($p < 0,001$). Para as amostras de PE0 em relação ao tempo de envelhecimento, após 60 dias, os valores de X% de PE0-600 apresentam diferença pouco significativa ($p < 0,05$), e de PE0-1000 apresentaram diferença significativa ($p < 0,01$). Já para as amostras de PE8, após 60 dias, para PE8-600 a diferença foi significativa ($p < 0,01$) e para PE8-1000 a diferença foi muito significativa ($p < 0,001$). Quando os grupos são comparados (PE0 e PE8), após 60 dias, pôde ser visto a influência da incorporação do aditivo enzimático. As amostras não envelhecidas mostraram diferença muito significativa para os valores de %X ($p < 0,001$), e devido a isto a redução do X% foi mais efetivo na amostra PE8. Para as amostras envelhecidas, há diferença significativa somente em 1000 h ($p < 0,01$), sendo mais efetivo o processo de envelhecimento para as amostras de PE0 em relação a redução do X% após a exposição ao solo.

Conforme a literatura, durante o processo de biodegradação, os microrganismos acessam mais facilmente as regiões amorfas dos polímeros, e devido a isso são esperados altos valores de cristalinidade. No entanto, dependendo do tempo que os materiais poliméricos são expostos aos microrganismos, a oxidação da cadeia polimérica e a ocorrência de cisões de cadeia podem fazer com que o grau de cristalinidade reduza em relação ao início da exposição (Longo et al., 2011). Chawla et al. (2006) atribuíram essas alterações de cristalinidade dos polímeros às reduções de massa molar. Estas alterações na massa molar provavelmente ocorrerem devido a cisão- β de cadeia. Além disso, a redução do grau de cristalinidade após a biodegradação pode sugerir que cristais menores foram formados (Longo et al., 2011).

Segundo a norma ISSO 14855-1, a razão C/N do sistema (branco) pode ser calculado conforme a equação 5.1 e a razão C/N do sistema com os materiais de teste (solo + polímero) pode ser calculado conforme a equação 5.2. Para iniciar o teste é necessário que este valor esteja entre 10 e 40 ou 10:1 e 40:1.

$$\text{Razão } C/N = \frac{C_{\text{solo}}}{N_{\text{solo}}} \quad (5.1)$$

$$\text{Razão } C/N = \frac{C_{\text{solo}} + C_{\text{material de teste}}}{N_{\text{solo}} + N_{\text{material de teste}}} \quad (5.2)$$

Como dito anteriormente foi realizada análise elementar nas amostras antes e após 60 dias de contato com o solo para os teores de C, H, N. Da mesma forma, também foi analisado o solo antes e após 60 dias depois de estar em contato com as respectivas amostras. A figura 5.27 apresenta o gráfico com os valores da razão C/N para todas as amostras (solo + polímero) e do branco (solo sozinho) antes e após os 60 dias.

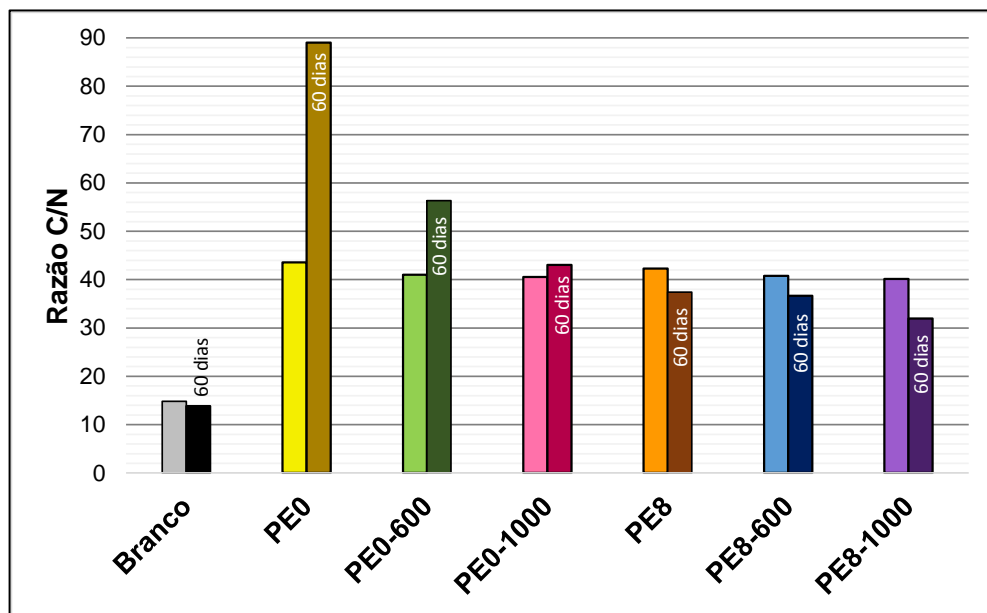


Figura 5.27. Gráfico da Razão C/N para as amostras de Branco (solo), solo+ PE0 ou PE8 (0, 600 ou 1000 h) antes e após 60 dias de exposição.

De acordo com a literatura, é importante ser realizado o acompanhamento da razão C/N para ter entendimento sobre o processo de compostagem, uma vez que quando o composto atinge a bioestabilização, o valor da razão C/N é aproximadamente 18 ou 18:1 e quando atinge a maturidade, ou seja, transforma-se em produto humificado (húmus), o valor da razão C/N é, aproximadamente, 10 ou 10:1. Quando o valor da razão C/N inicial é alto, a tendência é que o processo de

decomposição seja mais lento, podendo ocorrer em 90, 120 ou 180 dias (Kiehl, 1998).

É possível observar que o comportamento do branco após 60 dias é a redução da razão C/N. Em todas as amostras de PE0 houve aumento da razão C/N, diferentemente do comportamento do branco, demonstrando a dificuldade em degradar PE0. No entanto, quando se avaliou a influência do envelhecimento, nota-se um relativo aumento após a exposição em tempos maiores do processo de envelhecimento, mas ainda sim continua mostrando a dificuldade do sistema, ou seja, dos microrganismos em degradar o PE. Em relação as amostras de PE8, todas as amostras expostas a 60 dias em solo apresentaram razão C/N abaixo da inicial, da mesma forma que o branco, o que pode evidenciar a influência do aditivo no sistema. Assim como para as amostras de PE0 envelhecidas, PE8-1000 foi a que apresentou melhor da razão C/N, mostrando, então a clara influência do aditivo e do processo de envelhecimento acelerado no processo de biodegradação do material em solo.

5.9. Biodegradação Aeróbia (Quantificação de CO₂)

A Tabela 5.8 apresenta a porcentagem e massa do carbono provida ao sistema por cada amostra utilizada (Amido de Milho – Referência; PE8 e PE8-800) e massa de CO₂ teórico para cada amostra. Os teores de %C foram obtidos por análise elementar.

Tabela 5.8. Porcentagem e Massa de Carbono provida ao sistema e Massa de CO₂ teórico para cada amostra.

Amostra	%C	Massa de C (mg)	Massa de CO ₂ teórico (mg)
Amido de Milho	37,73	377,30	1383,43
PE8	90,62	906,20	3322,73
PE8-800	78,32	783,20	2871,73

Os resultados da análise elementar mostraram que o material de referência (amido de milho) possui uma quantidade de carbono menor que as blendas, o que facilita a biodegradação do mesmo. Comparando-se PE8 e PE8-800, nota-se que o processo de fotodegradação altera o carbono orgânico que será provido aos microrganismos, uma vez que durante este processo podem ocorrer cisões de

cadeia randômicas e reações de *crosslinking* que provocam alterações na massa molar, diminuindo e aumentando-a, respectivamente (Gewert et al., 2015). A Figura 5,28 apresenta as curvas de biodegradação para o branco (solo sozinho), amido de milho (referência), PE8 e PE8-800. A partir destas curvas, observou-se que a tendência do processo de biodegradação para o material de referência é mais acelerada quando comparada com as outras amostras. Este resultado é positivo, uma vez que o amido de milho foi utilizado para avaliar a qualidade do solo, pois a segundo a norma ASTM D5988-03, os materiais de referência conhecidos como biodegradáveis são sempre utilizados para a qualidade do solo em relação a biodegradação. Comparando o comportamento da amostra envelhecida em relação a PE8, observa-se que o envelhecimento acelerado facilita o ataque microbiano, evidenciando o que é reportado na literatura (Gewert et al., 2015; Peixoto et al., 2017), pois a produção de CO₂ nos 110 dias foi maior para a amostra envelhecida. Além disso, PE8-800 apresentou uma tendência similar à do material de referência.

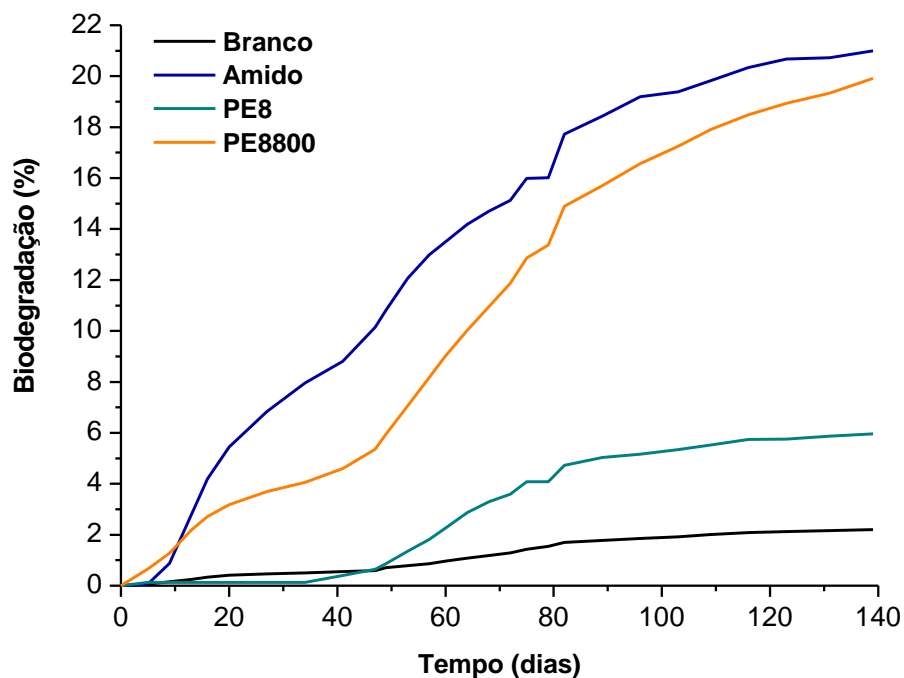


Figura 5.28. Curvas de biodegradação (%) x tempo (dias) para o Branco, Amido de Milho, PE8 e PE8-800

Esmaelli et al (2013) também avaliaram a produção de CO₂ de PEBD em solo nas condições da ASTM D5988-03 durante 125 dias. Havia dois sistemas e dois tipos de amostras: solo e solo com microrganismos selecionados; PEBD e PEBD irradiado com UV, respectivamente. O solo era proveniente de terras agrícolas. Eles

observaram que as amostras que estavam em contato com solo/microrganismos selecionados apresentaram um valor de 15,8% (não irradiada) e 29,5% (irradiada) de biodegradação. Já as amostras que estavam em contato somente com solo apresentaram um valor de 7,6% (não irradiada) e 8,6% (irradiada). Comparando-se os resultados obtidos com os da literatura, observamos que a amostra PE8-800 apresenta comportamento similar ao da amostra irradiada em contato com o solo/microrganismos selecionados, mostrando assim que a inserção do aditivo bem como o envelhecimento acelerado influencia no processo de biodegradação.

6. CONCLUSÕES

Pôde-se concluir que a presença do aditivo não alterou as propriedades térmicas e morfológicas do PEBD. No entanto, alterou as propriedades mecânicas do material, tornando-o um pouco menos flexível e foi adicionado à estrutura química do PEBD grupos funcionais provenientes do aditivo. Ou seja, a utilização deste aditivo é possível, uma vez que as alterações que ocorreram foram pouco significativas.

Em relação ao efeito do processo de envelhecimento acelerado nas propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas da blenda de PEBD/aditivo comercial, chegou-se à conclusão de que o ensaio de envelhecimento acelerado (exposição ao intemperismo) provoca alterações nas características estruturais (grupos oxigenados e duplas ligações) e nas propriedades morfológicas (aparecimento de microfissuras), dinâmico-mecânicas (redução da fase amorfa, e posteriormente da cristalina) e térmicas (materiais menos resistentes a degradação térmica).

Correlacionando os resultados do processo de envelhecimento acelerado com o processo de biodegradação da blenda em solo, concluiu-se que a exposição ao intemperismo facilitou o ataque microbiano para PE0 e PE8, quando as amostras foram colocadas em contato com o solo, e com aumento do tempo de exposição houve modificações mais acentuadas nas propriedades dos materiais. A produção de CO₂ da blenda envelhecida mostrou claramente a influência do aditivo e do intemperismo no processo de biodegradação.

Portanto, devido a todos estes aspectos, concluiu-se que a incorporação do aditivo comercial PEPZYME™ provém ao PEBD propriedades biodegradantes, sendo este estudo, uma etapa importante na pesquisa e desenvolvimento de

matérias biodegradáveis que possam vir a ser utilizados nas indústrias do setor de embalagens.

7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Repetição do ensaio de biodegradação, a fim de quantificar o CO₂ das amostras produzidas no trabalho de forma que se tenha reprodutibilidade dos resultados;
- Ensaio de envelhecimento de 1000h com radiação UVB para PE0 e PE8;
- Caracterização destes materiais, contemplando todos os itens descritos nos materiais e métodos deste estudo;
- Quantificação de CO₂ das amostras produzidas em radiação UVB no trabalho a fim de avaliar a biodegradabilidade;
- Comparação dos resultados obtidos na caracterização e dos ensaios de biodegradabilidade, a fim de avaliar qual dos tipos de radiações UV são mais efetivas na biodegradação do material.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELHAFIDI, A.; Babaghayou, I.; Chabira, S.; Sebaa, M. Spectroscopic Analysis of Weathering Effects on Low Density Polyethylene. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research**, 2, 3, 529-535, 2015.

ALBERTSON, A.; Barenstedt, C.; Karlsson, S.; Lindberg, T. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. **Polymer**, 36, 3075-3083, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIALS (ASTM). **Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials: G154-12a**. Estados Unidos da América, 2012, 12p.

AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIALS (ASTM). **Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials and Residual Plastic Materials after Composting: D5988-03**. Estados Unidos da América, 2003, 5p.

AMMALA, A.; Bateman, S.; Dean, K.; Petinakis, E.; Sangwan, P.; wong, S.; Yuan, Q.; Yu, L.; Patrick, C.; Leong, K. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, 36, 1015-1049, 2011.

APPLIED MARKET INFORMATION LTD. (AMI). Using enzymes to break down polyethylene. **Pipe and Profile Extrusion**, 2013.

ARUTCHELVI, J.; Sudhakar, M.; Arkatkar, A.; Doble, M.; Bhaduri, S.; Uppara, P. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, 7, 9-22, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). Perfil 2015: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. São Paulo, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS (ABNT) **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: NB 15448-1**. Rio de Janeiro, 2008,19p.

BARBEȘ, L.; Rădulescu, C.; Stih, C. ATR-FTIR Spectrometry Characterisation Of Polymeric Materials. **Romanian Reports in Physics** , 66, 3, 765-777, 2014.

CHAWLA, S.; Ghosch, A.; Ahmad, S.; Avasthi, D. Swift heavy ion induced structural and chemical changes in BOPP film. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 244, 248-251, 2006.

COLTRO, L.; Duarte, L. Reciclagem de Embalagens Flexíveis: Contribuição da Identificação Correta. **Polímeros**, 23, 1, 128-134, 2013.

COSTA, C.; Albuquerque, C.; Brum, M.; Castro, A. Degradação Microbiológica e Enzimática de Polímeros: Uma Revisão. **Química Nova**, 38, 2, 259-267, 2015.

COUTINHO, F.; Mello, I.; Santa Maria, L. Polietileno: Principais tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 1, 1-13, 2003.

CRUZ, S.; Oliveira, E.; Oliveira, F.; Garcia, P.; Kaneko, M. Polímeros reciclados para contato com alimentos. **Polímeros**, 21, 4, 340-345, 2011.

DARTORA, P.; Santana, R.; Moreira, A. The influence of the long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. **Polímeros**, 25, 6, 531-539, 2015.

ESMAELI, A.; Pourbabaee, A.; Alikhani, H.; Shabani, F.; E. Esmaeili, A. Biodegradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) by Mixed Culture of *Lysinibacillus xylanilyticus* and *Aspergillus niger* in Soil. **PLoS One**, 8, 9, e71720, 2013.

EUBELER, J.; Bernhard, M.; Knepper, T. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. **Trends in Analytical Chemistry**, 29, 1, 84-100, 2010.

FONTANELLA, S.; Bonhomme, S.; Kouny, M.; Husarova, L.; Brusson, J-M.; Courdavault, J-P.; Pitterif, S.; Samuelg, G.; Pichonh, G.; Lemairea, J. Comparison of biodegradability of various polyethylene films containing prooxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, 95, 6, 1011-1021, 2010.

FRANCHETTI, S.; Marconato, J. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, 29, 4, 811-816, 2006.

GABHANE, J.; William, SPM.; Bidyadhar, R.; Bhilawe, P.; Anand, D.; Vaidya, A.; Wate,S. Additives aided composting of green waste: Effects on organic matter degradation, compost maturity, and quality of the finished compost. **Bioresource Technology**, 114, 382-388, 2012.

GEWERT, B.; Plassmann, M.; Macleod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Science: Process & Impacts**, 17, 1513-1521, 2015.

GU, J. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **Internacional Biodeterioration and Biodegradation**, 52, 2, 69-91, 2003.

GULMINE, J.; Janissek, P.; Heise, H.; Akcelrud, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, 79, 385-397, 2003.

GUPTA, N.; Saxena, R.; Sharma, B.; Sharma, S.; Agrawal, A.; Jassal, M.; Manchanda, R. Leaching of plastic polymers by plastic vials used for storing homeopathic medicines: A preliminary study. **Indian Journal of Research in Homoeopathy**, 8, 2, 95-99, 2014.

HAISHIMA, Y.; Isama, K.; Hasegawa, C.; Yuba, T.; Matsuoka, A. A development and biological safety evaluation of novel PVC medical devices with surface structures modified by UV irradiation to suppress plasticizer migration. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 101A, 2630-2643, 2013.

HAKKARAINEN, M.; Albertsson, A. Environmental Degradation of Polyethylene. **Advances in Polymer Science**, 169, 177-199, 2004.

HAMOUYA, M.; Mahir, A. Idrissi, M. Natural Ageing of Stabilized and Unstabilized LDPE films: XRD and SEM analysis. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, 3, 12, 210-215, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide (ISO 14855-1)**. Swizerland, 2012, 26p.

KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba: 1998.

KOUTNY, M.; Lemaire, J.; Delort, A. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. **Chemosphere**, 64, 8, 1243-1252, 2006.

KURTZ, S. **UHMWPE Biomaterials Handbook**. Capítulo 1: A Primer on UHMWPE. Elsevier, 2015, 6 p.

LI, C.; Zhu, H.; Salim, N.; Fox, B.; Hameed, N. Preparation of microporous carbon materials via in-depth sulfonation and stabilization of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, 134, 272-283, 2016.

LONGO, C.; Savaris, M; Zeni, M.; Brandalise, R.; Grisa, A. Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment. **Materials Research**, 14, 4, 442-448, 2011.

LUCAS, E.; Soares, B.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 366p, 2001.

MARTÍNEZ-ROMO, A.; González-Mota, R.; Soto-Bernal, J.; Rosales-Candelas, I. Investigating the degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation. **Journal of Spectroscopy**, 1-6, 2015.

MUELLER, R. Biological degradation of synthetic polyesters – enzymes as potential catalyst for polyester recycling. **Process Biochemistry**, 41, 10, 2124-2128, 2006.

MURRAY, K.; Kennedy, J.; McEvoy, B.; Vrain, O.; Ryan, D.; Cowman, R.; Higginbotham, C. Characterization of the Surface and Structural Properties of Gamma Ray and Electron Beam Irradiated Low Density Polyethylene. **International Journal of Material Science**, 3, 1, 1-8, 2013.

NDLOVU, S.; Van Reenen, A.; Luyt, A. LDPE-wood composites utilizing degraded LDPE as compatibilizer. **Composites Part A**, 51, 80-88, 2013.

NOWAK, B.; Pajak, J.; Drozd-Brarkowicz, M.; Rymarz, G. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 65, 757-767, 2011.

OJEDA, T.; Freitasb, A.; Birck, K.; Dalmolin, E.; Jacques, R.; Bento, F.; Camargo, F. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. **Polymer Degradation and Stability**, 96, 4, 703-707, 2011.

OJEDA, T.; Dalmolin, E.; Forte, M.; Jacques, R.; Bento, F.; Camargo, F. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, 94, 965-970, 2009.

OJHA, N.; Pradhan, N.; Singh, S.; Barla, A. Shrivastava, A.; Khatua, P.; Rai, V.; Bose, S. Evaluation of HDPE and LDPE degradation by fungus, implemented by

statistical optimization. **Scientific Reports**, 7, 39515, 1-13, 2017.

ORDEN, M.; Montes, J.; Urreaga, J.; Bento, A.; Ribeiro, M.; Pérez, E.; Cerrada, L. Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups. **Polymer Degradation and Stability**, 111, 78-88, 2015.

PEACOCK, A. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.

PEDROSO, A.; Rosa, D. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, 59, 1-9, 2005.

PEIXOTO, J.; Silva, L.; Krüger, R. Brazilian Cerrado soil reveals an untapped microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, 324, Parte B, 634-644, 2017.

RESTREPO-FLÓREZ, J.; Bassi, A.; Thompson, M. Microbial degradation and deterioration of polyethylene – A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 88, 83-90, 2014.

RICHTER, M.; Schulenburg, C.; Jankowska, D.; Heck, T.; Faccio, G. Novel materials through Nature's catalysts. **Materials Today**, 18, 8, 459-467, 2015.

SANTO, M.; Weitsman, R.; Sivan, A. The role of the copper-binding enzyme - laccase - in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 84, 204-210, 2013.

SCOTT, G. 'Green' Polymers. **Polymer Degradation and Stability**, 68, 1-7, 2000.

SEN, S.; Raut, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): a Review. **Journal Environmental Chemical Engineering**, 3, 1, 462–473, 2015.

SHAH, A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, 26, 246-265, 2008.

SILVA, E.; Neto, J. Impactos Ambientais da produção de garrafas de polietileno numa indústria de Teresina-PI. **Polímeros**, 25, número especial, 59-67, 2015.

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

SILVERSTEIN, R.; Bassler, G.; Morrill, T. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3^o Edição. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979. p.87.

SONG, W.; Sun, Z.; Zhang, D.; Han, B.; He, L.; Wang, X.; Lei, Q. Synthesis and characterization of low density polyethylene with multiferroic bismuth ferrite nanocomposite. **Journal of Material Science: Materials in Electronics**, 27, 3, 2328-2334, 2016.

SUDHAKAR, M.; Doble, M.; Murthy,P.; Venkatesan, R. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 61, 203-213, 2008.

TAVARES, C.; Gulmine, J.; Lepienski, C.; Akcelrud, L. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. **Polymer Degradation Stability**, 81, 2, 367-373, 2003.

TOKIWA, Y.; Calabia, B. Biodegradability and Biodegradation of Polyesters. **Journal of Polymers and the Environment**, 15, 4, 259-267, 2007.

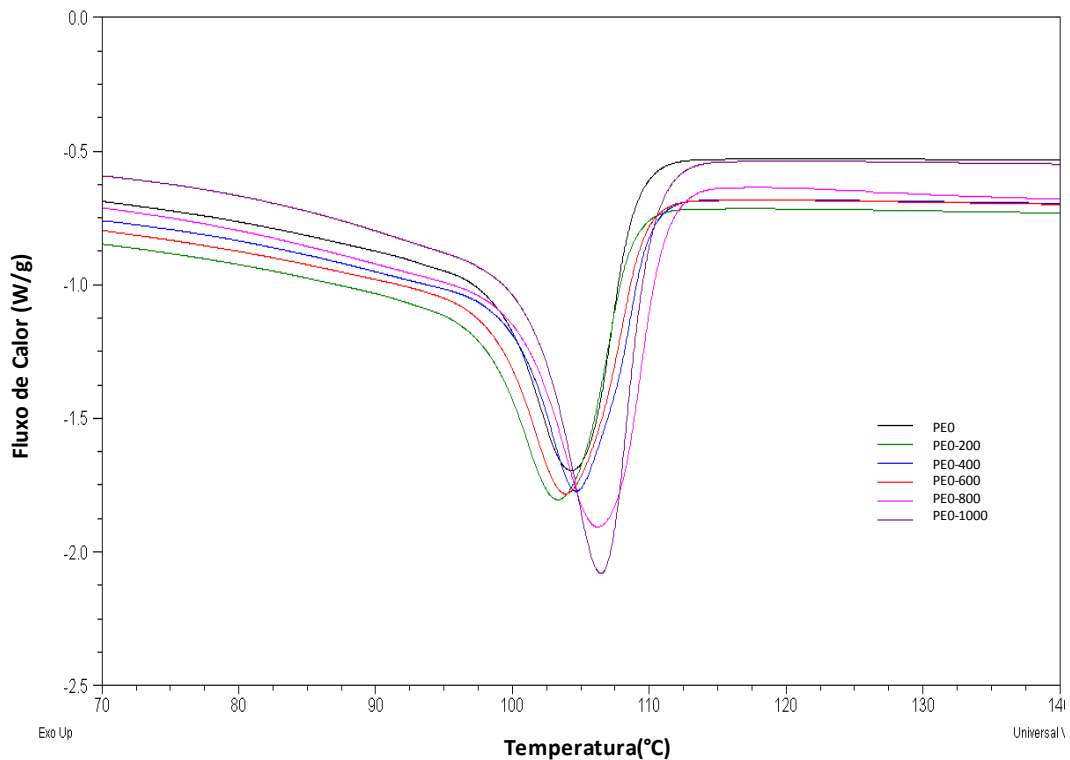
YANG, J.; Yang, Y.; Wu, W.; Zhao, J.; Jiang, L. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms, **Environmental Science & Technology**, 48,13776–13784, 2014.

WYPYCH, G. **PVC Degradation and Stabilization**, 3^o Edição. Toronto: ChemTec Publishing, 2015. p. 200.

WYPYCH, G. **Handbook of Plasticizers**, 3^o Edição. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 394.

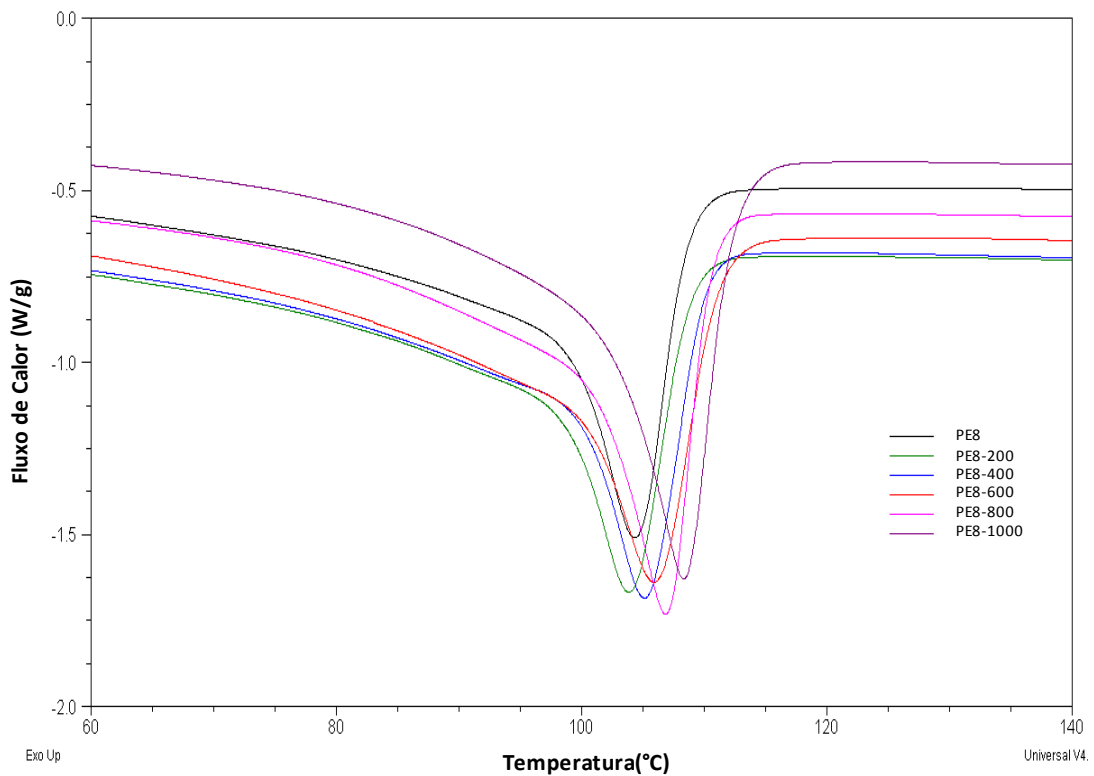
ANEXOS

Anexo 1



1.1. Curvas de DSC para as amostras de PE0.

A Figura 1.1 apresenta os picos de fusão das amostras de PE0 após o ensaio de envelhecimento. É possível observar que o intervalo de temperatura da fusão das amostras de PE0-800 e PE0-1000 está deslocado para temperaturas maiores em relação às demais amostras, assim como o intervalo de temperatura da fusão das amostras de PE0-200 e PE0-600 está deslocado para temperaturas menores que o intervalo de temperatura da fusão da amostra de PE0. Além disso, os picos de fusão de PE0-800 e PE0-1000 estão mais intensos que PE0 e as demais amostras envelhecidas.



1.2. Curvas de DSC para as amostras de PE8.

A Figura 1.2 apresenta os picos de fusão das amostras de PE8. Os picos de fusão das amostras envelhecidas de PE8 estão mais intensos que o pico da amostra de PE8. A partir de 400 h de exposição, o intervalo de temperaturas de fusão apresenta um deslocamento em relação ao das amostras de PE8 e PE8-200. Estes deslocamentos podem estar associados a um aumento na quantidade de cristalitos presentes no material ou uma redução da região amorfa, os quais geram aumento de cristalinidade, de forma que é necessária uma temperatura maior para poder fundir o material. Quanto a intensificação dos picos, significa que pode ser necessário uma maior quantidade de calor absorvida no sistema devido a este aumento de cristalinidade, uma vez que a fusão é um processo endotérmico.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria Acadêmica
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: proacad@pucrs.br
Site: www.pucrs.br/proacad