

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DE ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES NAS DEGRADAÇÕES  
ABIÓTICA E BIÓTICA DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Alex Sandro Babetto

São Carlos  
2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DE ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES NAS DEGRADAÇÕES  
ABIÓTICA E BIÓTICA DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Alex Sandro Babetto

Tese apresentada ao programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Silvia Helena Prado Bettini

Co-orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B113i      Babetto, Alex Sandro  
            Influência de aditivos pró-degradantes nas  
degradações abiótica e biótica do polietileno de alta  
densidade / Alex Sandro Babetto. -- São Carlos :  
UFSCar, 2015.  
            144 p.

            Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2015.

            1. Degradação de polímeros. 2. Polietileno de alta  
densidade. 3. Pró-degradantes. 4. Estearato de ferro.  
5. Estearato de manganês. I. Título.

## DEDICATÓRIA

“Nem toda hora  
é obra  
Nem toda obra  
é prima  
Algumas são mães  
Outras irmãs  
Algumas  
clima”  
(Paulo Leminski)

Dedico esta Tese à minha esposa Ligia Vairoletto e ao meu filho Tomasz Bartnicki Babetto, pelo apoio incondicional, e aos meus pais, Neide Bondesan Babetto e Alexandre Babetto Filho, e meus irmãos, Alexandre Magno Babetto e Ana Clélia Babetto, por tudo que realizaram para minhas conquistas.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pelo PPG-CEM, UFSCar (1997), Atribuições Tecnológicas em Química pelo Instituto de Química de Araraquara, UNESP (1990), Bacharel em Química pelo Instituto de Química de Araraquara, UNESP (1989).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

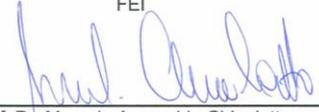
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Alex Sandro Babetto, realizada em 06/03/2015:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse  
FEI

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
USP



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus orientadores Professora Dra. Sílvia Helena Prado Bettini e Professor Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pelo empenho, apoio, colaboração, compreensão, companheirismo, orientação e, principalmente, amizade.

Agradeço ao Professor Dr. Luiz Antonio Pessan pela compreensão e concessões de infra-estrutura de processamento.

Agradeço aos técnicos Elias Boni, Fernando Passareli, Lourival Varanda, Osvaldo Francisco de Souza Júnior, Osvaldo José Correa e Ricardo Ramiro Vieira de Albuquerque pela imensa colaboração e amizade.

Agradeço aos colegas pesquisadores Marcela Caroline Antunes, Pablo Andrés Riveros Muñoz, Suzan Aline Casarin e Talita Rocha Rigolin pela imensa colaboração, comprometimento e amizade.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) pela formação, pelo apoio e pela profunda compreensão dispensada.

Agradeço à CAPES pela concessão de bolsa de doutorado, à empresa Symphony Environmental Technologies plc e à RES Brasil Ltda pela doação do aditivo comercial d2w<sup>®</sup>, à empresa Dufaplast Indústria de Plásticos - EIRELI – EPP pela micronização do PEAD, à empresa HELMUT FISCHER<sup>®</sup> pelas análises de Fluorescência de Raios-X para a quantificação dos metais e à Empresa Atrasorb Indústria de Produtos Hospitalares Ltda pela doação da cal absorvedora de CO<sub>2</sub>.

Agradeço à Professora Dra. Sandra Mara Martins Franchetti e Professora Dra. Suely Patricia Costa Goncalves pela colaboração científica à tese.



## RESUMO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é muito utilizado na fabricação de embalagens descartáveis. Objetivando minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte, tem sido incorporado ao PEAD aditivos que prometem modificar sua estrutura química para favorecer a biodegradação. A modificação química ocorre pela degradação oxidativa, acelerada por agentes pró-degradantes, promovendo redução da massa molar e introdução de grupos orgânicos oxigenados nas moléculas do PEAD. Os agentes pro-degradantes são fundamentados em metais de transição, principalmente manganês (Mn) e ferro (Fe). No estudo utilizou-se PEAD aditivado com os agentes pró-degradantes estearatos de Mn e de Fe e aditivo comercial d2w<sup>®</sup>. A escolha pelo PEAD foi função da carência de produção científica sobre o tema e da grande utilização do PEAD na fabricação de embalagens descartáveis. Avaliou-se a influência da concentração de Mn, de Fe e do estado de oxidação do Fe na degradação do PEAD nos processos de degradação termo-mecânico, termooxidativo (80°C e 60°C) e intemperismo acelerado (Q-UV). O monitoramento das degradações abióticas foi realizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e ensaio mecânico de tração. Após a degradação abiótica, os filmes foram submetidos à degradação biótica em solo e o monitoramento foi realizado pelo método respirométrico. Os resultados mostram que os pró-degradantes aceleram a degradação oxidativa do PEAD e que a degradação é diretamente proporcional à concentração de Fe em todos os processos de degradação. Entretanto, os resultados indicam que a concentração de Mn é inversamente proporcional à degradação termo-mecânica e diretamente proporcional às degradações termooxidativa e Q-UV. Os resultados mostram que o estado de oxidação do Fe não interfere nos processos de degradação e que a radiação UV intensifica significativamente a degradação do PEAD contendo Fe e Mn. Relativo à degradação biótica, os resultados mostram importante biodegradação do PEAD previamente termooxidado.



## EFFECT OF PRO-DEGRADANTS ADDITIVES IN ABIOTIC AND BIOTIC DEGRADATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

### ABSTRACT

High density polyethylene (HDPE) is widely used in the manufacture of packaging disposables and in order to minimize the environmental impact caused by disposal, have been incorporated, into the HDPE, additives that promises modify polyethylene chemical structure and promote biodegradation. Chemical modification occurs by oxidative abiotic degradation, accelerated by pro-degrading agents, which decreases the molecular weight and introduces oxygenated organic groups into polyethylene. In this study, iron (Fe) and manganese (Mn) stearate pro-degrading agents were assessed as well as a commercial additive d2w, based on organic salt of manganese, in HDPE films in thermo-oxidative conditions (in an oven at 80°C and 60 °C). The effect of pro-degrading agent concentration and oxidation state was assessed on the degradation of HDPE during accelerated weathering (Q-UV), thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation (80 ° C and 60 ° C). Abiotic degradation was assessed by means of infrared spectroscopy, size exclusion chromatography and mechanical properties. Films were also subjected to biodegradation in soil and CO<sub>2</sub> content was assessed by respirometric method. The results showed that pro-degrading agents accelerate oxidative degradation. In all degradation processes the abiotic degradation showed to be directly proportional to iron concentration. On the other hand, manganese concentration showed to be inversely proportional to thermo-mechanical degradation and directly proportional to thermo-oxidative degradation and weathering. The oxidation state of iron showed no interference with HDPE degradation, whereas UV radiation significantly enhanced degradation of the polymer. The results show important degradation of previously thermo-oxidated HDPE.



## PUBLICAÇÕES

1. Babetto, A. S., Agnelli, J. A. M., Bettini, S. H. P. (submetido: ID 2022). Avaliação de sistemas pró-degradantes na degradação termooxidativa do PEAD. *Polímeros*.

2. Babetto, A. S., Agnelli, J. A. M., Bettini, S. H. P. (submitted: manuscript number PDST-D-15-00139). Assessment of the Pro-degrading action of FeII, FeIII and MnII stearates on the Thermo-oxidative Degradation of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Conceitos Gerais.....	1
1.2 Conceitos Fundamentais.....	4
1.2.1 Polietileno.....	4
1.2.2 Polietileno de Alta Densidade.....	6
1.2.3 Degradação do Polietileno de Alta Densidade.....	7
1.2.3.1 Degradação Abiótica do PEAD.....	8
1.2.3.2 Degradação Biótica do PEAD.....	15
1.2.4 Aditivos Pró-degradantes.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 Revisão.....	27
2.2 Síntese da Revisão.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Materiais.....	53
3.2 Métodos.....	54
3.2.1 Preparação das formulações.....	54
3.2.2 Extrusão de filmes planos de PEAD.....	56
3.2.3 Caracterização dos filmes planos de PEAD.....	56
3.2.4 Degradação Abiótica.....	58
3.2.4.1 Termooxidação em estufa a 80°C.....	58
3.2.4.2 Termooxidação em estufa a 60°C.....	58

3.2.4.3 Ensaio de Intemperismo Acelerado em Q-UV.....	58
3.2.4.4 Técnicas de monitoramento da degradação.....	59
3.2.5 Degradação Biótica.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 Caracterização dos filmes planos de PEAD.....	65
4.2 Degradação Abiótica.....	71
4.2.1 Termooxidação em estufa a 80°C e 60°C.....	71
4.2.2 Ensaio de Intemperismo Acelerado em Q-UV.....	99
4.3 Degradação Biótica.....	107
5 CONCLUSÕES.....	115
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	117
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
APÊNDICE A.....	129
APÊNDICE B.....	131

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
<b>Tabela 1.1</b> Tipos de polietilenos [10, 13, 15].....	5
<b>Tabela 3.1</b> Proposta de concentração dos metais ferro e manganês para preparação das formulações de PEAD com os respectivos agentes pró-degradantes.....	55
<b>Tabela 4.1</b> Quantidade de metais de transição, Fe e Mn, nos filmes extrudados.....	66
<b>Tabela 4.2</b> Temperatura de fusão, calor de fusão e cristalinidade, obtidos por DSC dos filmes de PEAD estudados ( $\Delta H_{f-PEteórico} = 69$ cal/g ou 289 J/g) [13].....	68
<b>Tabela 4.3</b> Propriedades mecânicas dos filmes de PEAD no tempo zero.....	70
<b>Tabela 4.4</b> Massa molar dos filmes de PEAD no tempo zero.....	70
<b>Tabela 4.5</b> Índice de carbonila ( $1713\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$ ) em função do tempo de termooxidação, em estufa a $80^{\circ}\text{C}$ , do PEAD.....	72
<b>Tabela 4.6</b> Índice de carbonila ( $1713\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$ ) em função do tempo de termooxidação, em estufa a $60^{\circ}\text{C}$ , do PEAD.....	73
<b>Tabela 4.7</b> Variação da massa molar do PEAD em função do tempo de termooxidação ( $60^{\circ}\text{C}$ e $80^{\circ}\text{C}$ ).....	78
<b>Tabela 4.8</b> Percentual de corpos de prova que apresentam deformação na ruptura igual ou inferior a 5% em função do tempo de termooxidação em estufa na temperatura de $60^{\circ}\text{C}$ (ASTM D3826). Foram utilizados oito corpos de prova em cada tempo de monitoramento da termooxidação.....	91
<b>Tabela 4.9</b> Correlação entre a exposição natural (África do Sul) e artificial acelerada Q-UV (ASTM G154) [70].....	100
<b>Tabela 4.10</b> Índice de carbonila ( $1713\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$ ) em função do tempo de exposição ao intemperismo acelerado (ASTM G154-ciclo 3 [69]).....	101
<b>Tabela 4.11</b> Produção de $\text{CO}_2$ (mg $\text{CO}_2$ ) e equivalente em carbono (mgC) em função do tempo de biodegradação em solo UFSCar.....	108



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
<b>Figura 1.1</b> Esquema simplificado de polimerização do etileno [10].....	5
<b>Figura 1.2</b> Reação de Norrish I: cisão $\alpha$ homolítica (formação de radicais livres) da ligação entre o grupo carbonila e o átomo adjacente de carbono (carbono $\alpha$ ), sendo usualmente seguida pela formação de monóxido de carbono [23].....	12
<b>Figura 1.3</b> Reação de Norrish II: cisão intramolecular envolvendo a formação de um estado de transição cíclico (seis membros); abstração de um átomo de hidrogênio do carbono $\gamma$ , resultando na decomposição por cisão $\beta$ , formando uma olefina e um álcool ou cetona [23].....	12
<b>Figura 1.4</b> Reações do processo de degradação oxidativa em polímeros. PH = polímero [22, 23, 26-28].....	14
<b>Figura 1.5</b> Representação esquemática do mecanismo da cisão $\beta$ em poliolefinas [22].....	15
<b>Figura 1.6</b> Mecanismo de degradação biótica do PE, fragmentado e oxidado por processos de degradação abiótica. FAD (flavina-adenina-dinucleotídeo) e NAD <sup>+</sup> (3-hidroxiacil-CoA-desidrogenase) são enzimas transportadoras de elétrons, FADH <sub>2</sub> e NADH são suas formas reduzidas e CoA é a coenzima A [35, 36].....	21
<b>Figura 1.7</b> Mecanismo de Haber-Weiss: decomposição do hidroperóxido por metal de transição (R=macromolécula de PEAD; M=metal de transição) [22, 26, 37].....	24
<b>Figura 1.8</b> Propostas de mecanismos da ação pró-degradante de metais [37].....	24
<b>Figura 2.1</b> Reações de desativação do metal de transição [44].....	32
<b>Figura 2.2</b> Reações de oxidação do PE [47].....	34
<b>Figura 3.1</b> Configuração das roscas da extrusora rosca dupla corrotante Process Equipment and Systems MP-2019.....	55
<b>Figura 3.2</b> Respirômetro de Bartha: (A) rolha, (B) sonda uretral número 6 com bocal de conexão Luer, (C) rolha, (D) câmara secundária, (E) solução padronizada de KOH 0,2N, (F) solo e substratos, (G) câmara	

principal (erlenmeyer de 250ml), (H) válvula, (I) algodão e (J) filtro de cal absorvedora de CO <sub>2</sub> [66].....	63
<b>Figura 4.1</b> Termograma de DSC para a formulação MnII-45.....	67
<b>Figura 4.2</b> Influência dos agentes pró-degradantes estearato de ferro, estearato de manganês e d2w <sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação (estufa a 80°C) do PEAD.....	76
<b>Figura 4.3</b> Influência dos agentes pró-degradantes estearato de ferro, estearato de manganês e d2w <sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação (estufa a 60°C) do PEAD.....	77
<b>Figura 4.4</b> Influência do estearato de FeII e estearato de FeIII no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 80°C, do PEAD.....	80
<b>Figura 4.5</b> Influência do estearato de FeII e estearato de FeIII no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 60°C, do PEAD.....	81
<b>Figura 4.6</b> Influência do estearato de Mn e do aditivo d2w <sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 80°C, do PEAD.....	84
<b>Figura 4.7</b> Influência do estearato de Mn e do aditivo d2w <sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 60°C, do PEAD.....	85
<b>Figura 4.8</b> Variação dos espectros no infravermelho da formulação FeII-404 em função do tempo de termooxidação a 80°C de temperatura.....	87
<b>Figura 4.9</b> Variação dos espectros no infravermelho da formulação MnII-45 em função do tempo de termooxidação a 60°C de temperatura.....	88
<b>Figura 4.10</b> Influência dos agentes pró-degradantes estearato de FeII, estearato de MnII e d2w <sup>®</sup> na deformação na ruptura do PEAD submetido à termooxidação em estufa a 60°C (ASTM D3826).....	92
<b>Figura 4.11</b> Evolução do índice de carbonila das amostras FeII-404 e d2w-34 em função do tempo de termooxidação, em estufa a 60°C, do	

PEAD.....	93
<b>Figura 4.12</b> Índice de carbonila em função do tempo de termooxidação à temperatura de 80°C: comparação de desempenho do aditivo comercial d2w <sup>®</sup> .....	97
<b>Figura 4.13</b> Índice de carbonila em função do tempo de termooxidação à temperatura de 60°C: comparação de desempenho do aditivo comercial d2w <sup>®</sup> .....	98
<b>Figura 4.14</b> Influência dos agentes pró-degradantes estearato de FeII, estearato de FeIII, estearato de MnII e d2w <sup>®</sup> na termo e fotooxidação, em ensaio de intemperismo acelerado, do PEAD.....	102
<b>Figura 4.15</b> Influência do estearato de FeII e estearato de FeIII na termo e fotooxidação, em ensaio de intemperismo acelerado, do PEAD.....	103
<b>Figura 4.16</b> Influência do estearato de Mn e do aditivo d2w <sup>®</sup> na termo e fotooxidação, em ensaio de intemperismo acelerado, do PEAD.....	104
<b>Figura 4.17</b> Produção de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) em função do tempo de degradação biótica em solo UFSCar.....	109
<b>Figura 4.18</b> Produção equivalente em carbono em função do tempo de degradação biótica em solo UFSCar.....	110
<b>Figura 4.19</b> Eficiência da Biodegradação (EB) em função do tempo de degradação biótica em solo UFSCar.....	111



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- %Cr – porcentagem de cristalinidade
- $\Delta H$  – calor de fusão
- BaCl<sub>2</sub> – cloreto de bário
- BaCO<sub>3</sub> – carbonato de bário
- BHT - 2,6-di-terc, butil-4-metilfenol
- Ca – cálcio
- CH<sub>4</sub> – molécula de metano
- Co – cobalto
- CO<sub>2</sub> – molécula de dióxido de carbono (gás carbônico)
- Cu – cobre
- d2w<sup>®</sup> - aditivo pró-degradante comercial
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- Fe – ferro
- FeII – ferro dois (ion ferro com nível de oxidação 2+)
- FeIII – ferro três (ion ferro com nível de oxidação 3+)
- FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier
- HCl – ácido clorídrico
- IC – índice de carbonila
- IR – espectroscopia de infravermelho
- KOH – hidróxido de potássio
- m<sub>CA</sub> = massa de carbono (equivalente em carbono) acumulada
- m<sub>CS</sub> = massa de carbono existente em substratos fonte de carbono
- MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura
- MM – massa molar
- Mn - manganês
- M<sub>n</sub> – massa molar numérica média
- MnII – manganês dois (ion manganês com nível de oxidação 2+)
- M<sub>w</sub> – massa molar ponderal média
- O<sub>2</sub> – molécula de oxigênio
- OIT – tempo de indução oxidativa

PE – polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PEAP – polietileno de alta pressão

PEBD – polietileno de baixa densidade

PELBD – polietileno linear de baixa densidade

PELMD – polietileno linear de média densidade

PEMD – polietileno de média densidade

PEs – polietilenos

PEUAMM – polietileno de ultra alta massa molar

PEUBD – polietileno de ultra baixa densidade

PP- polipropileno

PVC - poli(cloreto de vinila)

Q-UV – método de ensaio de intemperismo acelerado (radiação UV-A e UV-B)

SEC – cromatografia por exclusão de tamanho

Ti – titânio

TiO<sub>2</sub> – dióxido de titânio

UV – ultra violeta

UV-A – ultra violeta A

UV-B – ultra violeta B

UV-C - ultra violeta C

XLPE ou PEX – polietileno reticulado

ZnO – oxido de zinco

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Conceitos Gerais

A palavra “sustentabilidade” tornou-se comum em todos os continentes do planeta e em todos os setores que envolvem o cotidiano da espécie humana. Oferecer um produto economicamente viável, socialmente justo, culturalmente diverso e ambientalmente correto é o objetivo de toda empresa e, por outro lado, ter a opção deste produto é o desejo de muitos consumidores.

Entre as classes de materiais, os polímeros, principalmente aqueles obtidos a partir de matéria-prima não renovável, são o alvo preferido da insatisfação pública relativa ao pilar ambiental da sustentabilidade. A fonte de matéria-prima ou o tipo de material não são os elementos que caracterizam a justiça social relacionada a um produto, pois o elemento fundamentador deste quesito é a atitude empresarial, seja do ponto de vista trabalhista ou comercial. Culturalmente, por ser um material novo, relativo aos metais e cerâmicas, os polímeros sofrem resistência quanto à sua utilização, principalmente em função dos aspectos ambientais. Entretanto, a viabilidade econômica e o desempenho físico, químico e mecânico credeciam os materiais poliméricos a competir, em nichos específicos, com os demais materiais e, com isto, a barreira cultural torna-se irrelevante. De fato, entre os quatro suportes da sustentabilidade, a questão ambiental é o maior desafio que os materiais poliméricos enfrentam, uma vez que a maioria dos polímeros, atualmente utilizados no planeta, é obtida a partir de matéria-prima não renovável (petróleo, por exemplo). Ainda sob o contexto ambiental, o tempo de vida após o consumo do produto polimérico é a principal etapa do ciclo de vida deste material, pois dependendo do destino (reuso, reciclagem ou descarte) oferecido ao produto após seu consumo, o material polimérico pode demorar dezenas ou até centenas de anos para ser decomposto em moléculas simples (dióxido de carbono ou metano) quando este produto é descartado no ambiente ou em aterros sanitários [1].

O desenvolvimento de novos produtos e a substituição de outros materiais por polímeros foram promovidos pela viabilidade econômica oferecida pelos materiais poliméricos, principalmente sintéticos. A indústria automobilística é um dos setores que se beneficiaram com estes eventos, principalmente relativo à substituição de materiais e, além disso, os materiais poliméricos naturais também são substituídos por polímeros sintéticos, como é o exemplo de madeira e do couro, os quais foram substituídos por polipropileno (PP) e poli(cloreto de vinila) (PVC). O setor automobilístico, relativo aos polímeros, não é o principal incômodo ambiental, pois o automóvel é um bem durável e ações como logística reversa e reciclagem reduzem significativamente o impacto ambiental de todos os materiais, inclusive os polímeros, no final da vida útil do automóvel [1, 2].

A substituição do papel pelo polietileno (PE) na fabricação de sacolas tem promovido ampla discussão ambiental nos dias atuais. A produção das sacolas de PE, comumente denominadas “sacolas plásticas”, iniciou-se, no Brasil, na década de 70 e, em poucos anos, o artefato produzido com o polímero sintético tornou-se praticamente uma exclusividade, relativo ao concorrente em celulose, salvo algumas aplicações restritas [2]. A consequência foi o aumento significativo do descarte deste material no ambiente e em aterros sanitários, visto que este produto é fabricado para uso único. O PE é um polímero termoplástico e, por isto, pode ser reciclado mecanicamente, mas em função das características geométricas do produto (sacola), a reciclagem deste artefato, após o uso, não é viável. Apesar de ser uma embalagem de uso único, uma grande parcela das sacolas de PE é, após o uso, reutilizada para embalar resíduos domésticos e, sendo assim, a maioria das “sacolas plásticas” são destinadas, após o uso, aos aterros (descarte legal) ou lixões (descarte ilegal) e uma pequena, mas significativa, parcela é descartada no meio ambiente [3, 4]. Em 2013, o consumo aparente de polímeros no Brasil foi de, aproximadamente, 6,9 milhões de toneladas e, deste montante, aproximadamente 2,8 milhões de toneladas ( $\cong 40\%$  em peso) foram de polietilenos (PEs), significando um consumo de, aproximadamente, 13,6Kg de PEs por habitante em 2013 no Brasil; comparado a 2010, houve aumento

de, aproximadamente, 39% no consumo deste polímero. Aproximadamente 42,6% dos 2,8 milhões de toneladas de PEs consumidos no Brasil em 2013 foram de PEAD, sendo que, aproximadamente, 39% do total de PEAD foram transformados em filme, principalmente sacolas plásticas. Em função dos números apresentados, é possível sinalizar que, após o consumo, o volume de PEAD descartado é significativo [5].

Além do longo tempo para a decomposição do PEAD em lixões e aterros, a poluição visual, principalmente em lixões, é outro problema ambiental ao setor produtivo de sacolas de PEAD. Nos últimos cinco anos várias iniciativas, como nos municípios de Jundiaí/SP, Belo Horizonte/MG, Caçapava/SP, Guarulhos/SP e São Paulo/SP, objetivaram, através de leis municipais, proibir a distribuição de sacolas “convencionais”, ou seja, sacolas fabricadas em PEAD. Conceitualmente as leis promovem a substituição das sacolas de PEAD por sacolas reutilizáveis ou por sacolas fabricadas com polímeros “biodegradáveis” ou “biopolímeros” ou por sacolas fabricadas com tecnologia “oxibiodegradável”. As sacolas identificadas como “oxibiodegradáveis” são produtos fabricados com o PE aditivado com agente pró-degradante. Entre os vários aditivos “oxibiodegradáveis” comercializados em todo o planeta, alguns possuem elementos marcadores, os quais possibilitam o rastreamento do produto final, colaborando com eventuais iniciativas públicas de fiscalização. A maioria das iniciativas legislativas é contestada e suspensa por ações de liminares, principalmente em função da ausência de profundo conhecimento relativo à ação, desempenho e efeitos nocivos, após a decomposição do produto, dos aditivos pró-degradantes [3, 6, 7, 8].

Neste contexto, a presente tese de doutorado teve como objetivo aprofundar o conhecimento relativo à aplicação de aditivos pró-degradantes em produtos fabricados com filme de PEAD, como as sacolas plásticas, por exemplo. Sendo assim, este estudo mostra o comportamento de filmes de PEAD, contendo agentes pró-degradantes, nas etapas de produção (processamentos), degradação abiótica (termooxidação e intemperismo) e decomposição (biodegradação). Os estudos aprofundados geraram resultados

que poderão ser utilizados para fundamentar a criação, manutenção, aprimoramento ou suspensão de leis relacionadas às “sacolas plásticas”.

## **1.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS**

### **1.2.1 Polietileno**

Assim como muitas descobertas e invenções, a primeira síntese do PE, a qual promoveu a produção comercial do mesmo, foi acidental. Em 1933 Dr. A. Michels (Imperial Chemical Industrial Ltd – I.C.I.) realizava experiências de pressurização com etileno a 3.000atm e, devido a um vazamento no sistema, observou a formação de um pó branco no ponto de vazamento. Constatou-se que este pó branco era o PE e que a reação de polimerização do etileno havia sido catalisada pelo oxigênio atmosférico [9]. Paralelamente, na mesma empresa, Eric Fawcett e Reginald Gibson trabalhavam com secagem de etileno condensado com benzaldeído em condições severas de temperatura e pressão (170°C e 142MPa) e obtiveram uma pequena quantidade de resíduo na forma de pó branco, o qual foi constatado ser, também, o PE. Estes cientistas repetiram o experimento na ausência do benzaldeído e o experimento resultou em uma explosão. Em 1935, o químico da I.C.I. Michael Perrin obteve sucesso na produção de quantidade significativa de PE utilizando etileno e traços de oxigênio em ambiente de elevada pressão e elevada temperatura. Em 1939 a I.C.I. iniciou a produção comercial do polímero que, inicialmente, foi denominado polietileno de alta pressão (PEAP) e, atualmente, este PE é denominado de polietileno de baixa densidade (PEBD) [10]. O polietileno é classificado como uma poliolefina, ou seja, macromoléculas constituídas apenas por carbono e hidrogênio [11]. Entretanto, o fato de apresentar apenas carbono e hidrogênio, caracterizando macromoléculas de cadeias carbônicas homogêneas, não é suficiente para classificá-lo como poliolefina, é necessário que o monômero promotor desta poliolefina seja um hidrocarboneto alifático insaturado, como é o etileno, um monômero bifuncional, o qual apresenta uma dupla ligação carbono-carbono reativa, favorecendo o processo de

polimerização por adição para obtenção do PE, como mostra a Figura 1.1. Quanto ao comportamento termo-mecânico, o PE é denominado de termoplástico [12, 13] e quimicamente o PE é classificado como um alcano, uma subclasse dos hidrocarbonetos (substâncias orgânicas constituídas por carbono e hidrogênio, unidos por ligação covalente) e possui fórmula geral  $C_{2n}H_{(2n+2)}$  [14, 15, 16].



**Figura 1.1** Esquema simplificado de polimerização do etileno [10].

As macromoléculas do PE teórico são lineares, constituídas por carbono unido a carbono por ligação covalente simples e cada um destes carbonos possuem dois hidrogênios unidos ao carbono por, também, ligação covalente simples. Os carbonos das extremidades das macromoléculas do PE teórico possuem três hidrogênios unidos pelo mesmo tipo de ligação. Entretanto, os processos de polimerização não são ideais e, em função do processo e do sistema catalítico empregado, é possível obter diferentes tipos de PE. Os processos utilizados para polimerizar o etileno são iniciação via radical livre ou via catalisador fundamentado em metal de transição, e, paralelamente, as condições de temperatura e pressão, determinarão o tipo de PE produzido e a classificação dos mesmos é realizada em função da densidade, massa molar e tipo de cadeia [10, 13, 15]. A Tabela 1.1 apresenta alguns tipos de PE e os respectivos intervalos de densidade.

**Tabela 1.1** Tipos de polietilenos [10, 13, 15].

Nome	Sigla	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Polietileno de alta densidade	PEAD	0,941 – 0,970
Polietileno linear de média densidade	PELMD	0,926 – 0,940
Polietileno de média densidade	PEMD	0,926 – 0,940
Polietileno linear de baixa densidade	PELBD	0,919 – 0,925
Polietileno de baixa densidade	PEBD	0,910 – 0,925
Polietileno de ultra-alta massa molar	PEUAMM	0,940 – 0,970
Polietileno de ultra-baixa densidade	PEUBD	0,855 – 0,915
Polietileno reticulado	XLPE ou PEX	0,926 – 0,940

## 1.2.2 Polietileno de alta densidade

A importância científica de cada tipo de PE é incomparável, mas se a análise for comercial, o PEBD, o PELBD e PEAD são os mais importantes tipos de PE produzidos. Em particular, relativo a este projeto, o PEAD é o PE referência, pois é o principal, e muitas vezes o único, componente na constituição das sacolas plásticas.

O PEAD é um polímero semicristalino e é obtido, comercialmente, através da polimerização do etileno em processos catalisados por sistemas catalíticos Ziegler-Natta ou cromo suportado (sistema Phillips), nos quais as condições de temperatura (entre 20 e 100°C) e pressão (entre 10 e 50atm) são, relativamente brandas. As propriedades físicas do PEAD dependem, de forma significativa, do sistema catalítico empregado na polimerização do etileno, uma vez que o catalisador influencia no valor do índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) do polímero produzido (entre 4 e 6 para o sistema Ziegler-Natta e entre 8 e 20 para o sistema cromo suportado). A produção comercial do PEAD, utilizando-se o sistema catalítico de sítio único, não é, ainda, significativa e o PEAD não pode ser obtido a partir de polimerização iniciada por radicais livres. Alguns tipos de PEAD são produzidos utilizando etileno e pequenas quantidades (menos de 1%) de  $\alpha$ -olefinas como comonômero com o objetivo de introduzir na macromolécula baixa concentração de ramificações curtas, promovendo aumento da resistência ao “stress cracking” e melhoria na processabilidade do PEAD. A linearidade e uniformidade da macromolécula do PEAD promovem elevada concentração de regiões cristalinas (entre 62 e 90%) e, conseqüentemente, elevado valor de temperatura de fusão (entre 125 e 132°C) quando o PEAD é comparado aos outros tipos de PE. A densidade é, também, diretamente proporcional à concentração de regiões cristalinas e, desta forma, a densidade do PEAD é superior aos demais PEs (entre 0,94 e 0,97g/cm<sup>3</sup>). Com o objetivo de obter um PEAD com bom desempenho mecânico e boa processabilidade, foi desenvolvido um PEAD denominado bimodal, o qual apresenta duas distribuições distintas de massa molar. O PEAD bimodal pode ser obtido por simples mistura de PEADs com massas

molares distintas ou por polimerização em processos específicos (reator ou sistema catalítico). A utilização de sistema catalítico denominado “dual-site”, no qual são misturados diferentes tipos de catalisadores de sítio único (metalocênicos), promove a polimerização do etileno em diferentes atividades catalíticas e, com isto, diferentes frações de MM são obtidas. Este sistema catalítico (“dual-site”) pode produzir, dependendo das combinações de catalisadores de sítio único, o PEAD bimodal em uma única etapa do processo de polimerização. As propriedades físicas do PEAD estão intimamente associadas à relação quantitativa entre as regiões cristalinas e amorfas. As propriedades desejadas ao PEAD, para uma determinada aplicação, são obtidas através do balanceamento da relação quantitativa entre estas regiões e este balanceamento é determinado, principalmente, pela massa molar, quantidade de ramificações e condições de processamento. Entre os polímeros termoplásticos, o PEAD apresenta propriedades físicas e químicas, as quais credenciam este polímero a substituir, em determinadas aplicações, outros tipos de materiais, como o aço em tanques de combustível de automóveis, por exemplo. Em função de sua versatilidade, o PEAD está presente nos principais processos de transformação de termoplásticos como injeção, sopro, moldagem rotacional e termoformagem [10-13, 15, 17-20].

### **1.2.3 Degradação do Polietileno de Alta Densidade**

A palavra “degradação” pode ter vários significados, dependendo da ciência que aplica o termo. Para caracterizar a degradação dos metais, cerâmicas e polímeros, a ciência e a engenharia de materiais utilizam o termo “deterioração”. Para esta ciência, a deterioração das cerâmicas e dos metais é denominada de “corrosão”, enquanto que a deterioração dos polímeros é denominada de “degradação” [21].

A degradação dos materiais poliméricos é definida como “qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico” [22]. As reações químicas que alteram a “qualidade” de um polímero são promovidas por agentes de degradação

(físicos, químicos e biológicos), os quais podem atuar individualmente ou combinados e causam “modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos” [23]. Quando estes agentes, através de reações químicas, alteram alguma característica (aspecto visual, por exemplo) e/ou propriedade (resistência ao impacto, por exemplo) de um produto polimérico, as quais são inerentes ao desempenho deste produto, configura-se o processo de degradação.

Alguns autores defendem que a degradação de polímeros não é apenas função de alterações provocadas por reações químicas, mas também é função de “efeitos físicos que conduzirão à perda de função do produto polimérico”, como a “perda de plastificante de um sistema polimérico, por migração ou por evaporação”, por exemplo [23]. Entretanto, este efeito físico altera as características do produto, mas não altera as características do polímero e, portanto, os efeitos físicos deterioram os produtos, mas não degradam os polímeros.

São muitos os processos de degradação de polímeros, causados por vários agentes e diferentes tipos de reações químicas e, por esta diversidade de processos, os estudiosos utilizam estratégias distintas para facilitar a abordagem do tema. Neste texto, os processos de degradação do PEAD serão abordados em dois grupos: degradação abiótica e degradação biótica [22-24].

### **1.2.3.1 Degradação abiótica do PEAD**

A degradação abiótica do PEAD, assim como qualquer material, ocorre na ausência de agentes biológicos (macro ou microrganismos). Desta forma, os agentes promotores da degradação abiótica são os agentes físicos e os agentes químicos. Os agentes físicos da degradação abiótica são a energia térmica, energia eletromagnética e energia mecânica. Estes agentes estão presentes desde a síntese até o uso final do produto fabricado com o PEAD [22-24].

A resistência térmica do PEAD, assim como os materiais poliméricos em geral, é relativamente baixa, visto que este polímero é formado por átomos

unidos entre si por ligações covalentes, as quais são, relativas às ligações iônicas (cerâmicas) e metálicas (metais), ligações de baixa intensidade de energia. As energias de ligação dos polímeros variam entre 300 e 850KJ/mol e, por isto, a maioria dos polímeros apresentam temperaturas de decomposição térmica, relativamente, baixas. No PEAD as energias das ligações C-H são 390KJ/mol (carbono terciário das ramificações), 410KJ/mol (carbono secundário entre as extremidades da cadeia principal e ramificações) e 432KJ/mol (carbono primário nas extremidades da molécula), e a energia da ligação C-C é de 348KJ/mol. Como consequência, a decomposição térmica do PEAD ocorre entre 375 e 436°C. O PEAD comercial é um polímero que apresenta macromoléculas que não são constituídas apenas por ligações carbono-carbono  $sp^3-sp^3$  e carbono-hidrogênio  $sp^3-s$  ou por apenas hidrogênio ligado a carbono secundário (interior da molécula) e carbono primário (extremidades da molécula). O PEAD comercial possui impurezas (sobra de catalizadores, metais provenientes dos equipamentos e aditivos, por exemplo) e imperfeições (finais de cadeia, insaturações, ramificações e heteroátomos, por exemplo), as quais podem surgir em qualquer etapa da vida útil do polímero, e, estas impurezas e imperfeições, promovem a diminuição das energias das ligações do PEAD, tornando-o ainda mais susceptível à degradação térmica. Uma imperfeição da macromolécula do PEAD, inerente ao processo de síntese (Ziegler-Natta ou cromo suportado), são as insaturações nos finais de cadeia devido à etapa de terminação. A ligação C=C formada é mais forte (612KJ/mol) que a ligação C-C (348KJ/mol), mas a presença da insaturação enfraquece a ligação C-H adjacente apresentando, assim, um ponto vulnerável à degradação térmica. Outra imperfeição importante, promovida durante a síntese do PEAD, são as ramificações, as quais estão associadas à formação de carbono terciário na macromolécula; a ligação C-H do carbono terciário possui, como descrito acima, menor energia de dissociação, relativo ao carbono secundário (PEAD sem ramificação). Estas características térmicas limitam a utilização do PEAD em produtos que são expostos em ambientes com temperatura igual ou superior a 90°C (temperatura de utilização). A degradação térmica do PEAD pode ser iniciada por processos

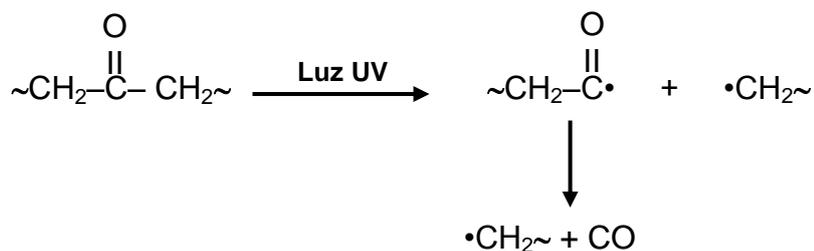
unimoleculares, causando cisão aleatória na cadeia principal e nas ramificações, ruptura de ligações fracas no meio da cadeia principal e nas ramificações e ruptura de ligações de grupos reativos, como C=C, nas extremidades da cadeia. A presença de aditivos e/ou contaminantes pode promover a iniciação da degradação térmica por processo bimolecular e, qualquer que seja a iniciação, ocorrerá cisão homolítica da ligação covalente e, conseqüentemente, serão formados radicais livres [10, 22].

A presença da radiação eletromagnética caracteriza o processo de fotodegradação, o qual pode ocorrer por ação direta da radiação, de alta energia, sobre as ligações covalentes do PEAD (radiólise) ou por fotoquímica (fotólise). A fonte de radiação eletromagnética, mais importante, que provoca fotodegradação nos polímeros é o sol. O espectro de comprimento de onda ( $\lambda$ ), emitido pelo sol, que atinge a superfície terrestre, compreende o infravermelho ( $\lambda \geq 700\text{nm}$ ), o visível ( $700 \geq \lambda \geq 400\text{nm}$ ) e o ultravioleta ( $\lambda \leq 400\text{nm}$ ). Na região do ultravioleta (UV) encontram-se as radiações de maior energia (menor comprimento de onda) e esta região é dividida em UV-A (entre 315 e 400nm), UV-B (entre 290 e 315nm) e UV-C (menor que 290nm); a radiação UV-B contém, em média, 0,1% (0,05% no inverno e 0,2% no verão) da energia solar total que atinge a superfície terrestre e a radiação UV-C não atinge a superfície deste planeta (retida pela atmosfera). As radiações de alta energia (entre  $10^{-5}$  e 100nm, ou seja, entre  $10^{13}$  e  $10^3\text{KJ/mol}$ ), apresentam comprimentos de onda menores que 290nm (UV-C) e, portanto, não são importantes na fotodegradação do PEAD, relativo à sua aplicação cotidiana. Entretanto, se houver incidência desta radiação sobre o PEAD, ocorrerá algum tipo de reação química, aleatória ou não, na macromolécula, pois a energia desta radiação é superior à energia de qualquer ligação covalente existente no polímero; as principais radiações de alta energia são a radiação  $\gamma$  e os raios X. Em utilizações cotidianas, o PEAD, assim como a maioria dos materiais, não é exposto a radiações de alta energia, mas podem sofrer intensa exposição à radiação solar. A fotodegradação do PEAD, quando exposto ao espectro de radiação solar, é explicada pela degradação fotoquímica, que são reações que ocorrem devido à participação de uma espécie química em um estado

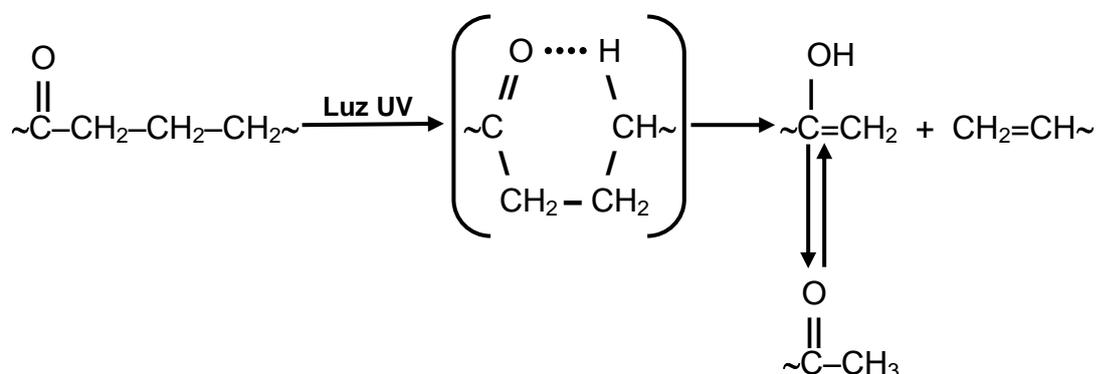
eletrônico excitado. O estado excitado é gerado pela transição eletrônica da espécie química, promovida pela absorção de luz entre o ultravioleta e o visível (entre 200 e 700nm). O processo fotoquímico só ocorre quando a molécula absorve luz, energeticamente quantificada, para promover os estados excitados. A absorção desta luz é responsabilidade de grupos químicos denominados cromóforos, os quais, relativo aos polímeros, são divididos em dois grupos: cromóforos intrínsecos e cromóforos extrínsecos. Os cromóforos intrínsecos são grupos químicos funcionais que pertencem à estrutura química da macromolécula polimérica, ou seja, estes grupos são intrínsecos ao polímero [22, 23]. O PEAD, por ser um alcano, não absorve radiação na região de irradiação solar (apresenta alguma absorbância significativa abaixo de 260nm) e, conseqüentemente, não deveria sofrer fotólise quando exposto a esta fonte de radiação. Entretanto, resultados de pesquisas mostram que o PEAD é fotossensível à radiação solar, principalmente em comprimento de onda de 300nm. A degradação fotoquímica do PEAD, relativo ao espectro solar, é responsabilidade dos grupos cromóforos extrínsecos do PEAD. Os cromóforos extrínsecos são grupos funcionais químicos introduzidos na cadeia do PEAD em alguma etapa de produção ou uso do polímero, como na síntese, por exemplo; os principais cromóforos extrínsecos na cadeia do PEAD são as carbonilas, os hidroperóxidos e insaturações. As contaminações também podem atuar como cromóforos extrínsecos e promover a degradação fotoquímica do PEAD; as contaminações mais comuns são os resíduos de catalisadores (metais de transição e organometálicos, relativo ao PEAD), traços de metais dos reatores e presença de oxigênio. O grupo carbonila é o cromóforo extrínseco mais importante, relativo aos processos fotoquímicos de degradação do PEAD. As carbonilas, quando expostas ao sol, absorvem rapidamente luz UV e promovem os estados excitados com facilidade e estes estados excitados decompõem-se através de reações químicas classificadas como reações de Norrish I e Norrish II apresentadas nas Figuras 1.2 e 1.3, respectivamente. As reações de Norrish promovem a iniciação do processo de degradação do PEAD e, à temperatura ambiente, a probabilidade de ocorrer a reação de Norrish II (energia de ativação = 0,85Kcal/mol) é, relativa à reação

de Norrish I (energia de ativação = 4,8Kcal/mol), maior, mas em temperaturas elevadas, a probabilidade se inverte [22, 23].

Os agentes químicos que promovem processos de degradação em polímeros são divididos em agentes químicos externos, como a água, ácidos, bases, solventes, óleos lubrificantes, combustíveis, ozônio e oxigênio, e agentes químicos internos, que são contaminações resultantes da etapa de síntese, resíduos de catalisadores e mistura com produtos fora de especificação (carga, agente de cor, outros polímeros, etc.). Em função da estrutura molecular do PEAD (alcano), este polímero apresenta elevada resistência química à maioria destes agentes. Entretanto, devido à abundância e presença, o oxigênio (O<sub>2</sub>) é o agente químico mais importante, relativo aos processos de degradação abióticos, envolvendo o PEAD, seja no estado sólido ou líquido [22, 23].



**Figura 1.2** Reação de Norrish I: cisão  $\alpha$  homolítica (formação de radicais livres) da ligação entre o grupo carbonila e o átomo adjacente de carbono (carbono  $\alpha$ ), sendo usualmente seguida pela formação de monóxido de carbono [23].



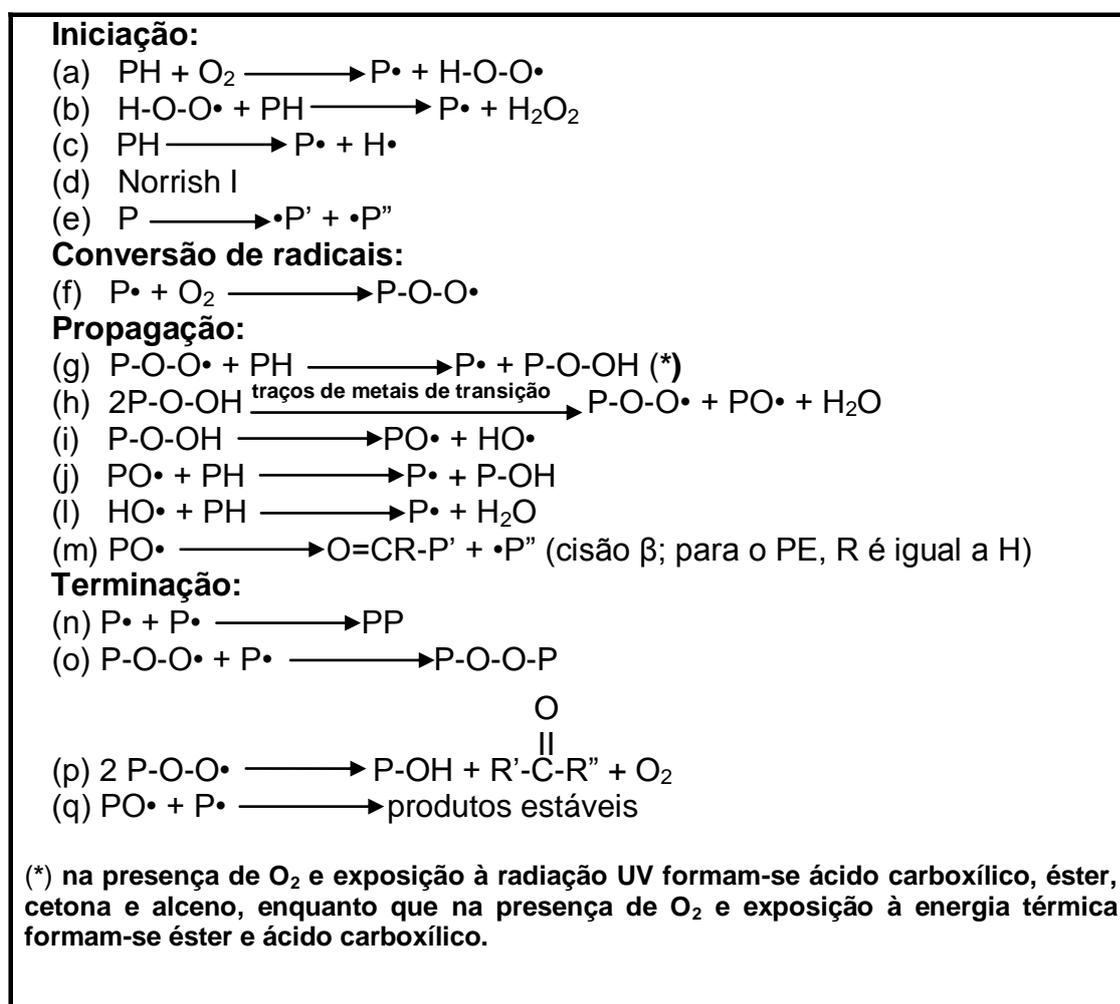
**Figura 1.3** Reação de Norrish II: cisão intramolecular envolvendo a formação de um estado de transição cíclico (seis membros); abstração de um átomo de hidrogênio do carbono  $\gamma$ , resultando na decomposição por cisão  $\beta$ , formando uma olefina e um álcool ou cetona [23].

As reações do processo oxidativo são mostradas na Figura 1.4. A reatividade da molécula de oxigênio é, conforme a teoria quântica dos orbitais moleculares, função da presença de dois elétrons desemparelhados ocupando orbitais moleculares antiligantes e, esta distribuição eletrônica, confere à molécula de  $O_2$  comportamento de um di-radical. O oxigênio pode agredir o PEAD diretamente, caracterizando o processo de auto-oxidação conforme mostra a reação (a) da Figura 1.4. O ataque ocorre, preferencialmente, nos pontos vulneráveis, os quais são os defeitos adquiridos desde a síntese e durante a utilização do polímero. Para o PEAD, os pontos vulneráveis são a vizinhança de insaturações (etapa de terminação das reações de síntese) e os poucos carbonos terciários (pequenas ramificações). A auto-oxidação não é um evento comum, mas pode ocorrer com maior intensidade na presença de poluentes atmosféricos (regiões urbanas). Poluentes e luz-UV promovem a excitação da molécula de  $O_2$  ao estado excitado singlete, o qual abstrai o hidrogênio do PEAD e inicia o processo de degradação. Entretanto, a associação do  $O_2$  (agente químico) a um ou mais agentes físicos (energia térmica e/ou eletromagnética e/ou mecânica), gera processos de degradação ao PEAD de elevada eficiência, promovendo intensas alterações nas características e propriedades de interesse.

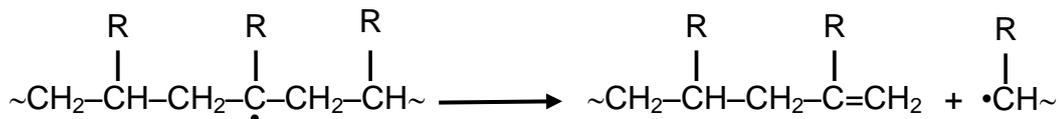
Os processos de degradação associados mais importantes são o termooxidativo (energia térmica e  $O_2$ ) e fotooxidativo (energia eletromagnética e  $O_2$ ). Os processos associados de degradação oxidativa (termo e foto) ocorrem através de reações em cadeia, via radicais livres, auto-catalíticas e apresentam um período de indução. Assim como em outros processos auto-catalíticos, os processos oxidativos de degradação desenvolvem-se em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Este processo pode ser inibido ou retardado através da utilização de aditivos específicos. Além do ar atmosférico, a água (umidade) também pode atuar como um fornecedor de oxigênio no processo de oxidação das moléculas de PEAD que foram rompidas por termólise, fotólise, radiólise ou mecanólise (triboquímica) [22, 23, 25-28].

Na etapa de iniciação as reações (c) e (e) (Figura 1.4) podem ser promovidas por radiação de alta energia e/ou energia térmica. Entretanto, o

ataque destes agentes ocorre, preferencialmente, nos pontos vulneráveis do PEAD (C-H de carbono terciário e do carbono adjacente à insaturação) e, portanto, a reação (c) é favorecida. Na ausência de oxigênio, em função da mobilidade restrita do macro radical e da baixa concentração de carbono terciário, a qual desfavorece a cisão  $\beta$ , ocorre a recombinação do macro radical, caracterizando o processo de reticulação (aumento da MM) no PEAD [22, 23]. A cisão  $\beta$  é apresentada na Figura 1.5.



**Figura 1.4** Reações do processo de degradação oxidativa em polímeros. PH = polímero [22, 23, 26-28].



**Figura 1.5** Representação esquemática do mecanismo da cisão  $\beta$  em poliolefinas [22].

Ainda, na etapa de iniciação (Figura 1.4), a reação (d) é promovida pela radiação UV-B e a reação (e) pode, também, ocorrer por mecanólise, enquanto que as reações (a) e (b), na iniciação, e (h) e (i), na propagação, são catalisadas por radiação UV (espectro solar na superfície terrestre) e energia térmica; a reação (g) é, na presença de  $\text{O}_2$ , promovida por radiação UV e energia térmica. A ocorrência da auto-oxidação do PEAD [Figura 1.4, reação (a)], na ausência de agentes catalisadores, é muito baixa, devido à pequena concentração de hidrogênio ligado a carbono terciário. A reação (q) (Figura 1.4) pode gerar produtos estáveis com diferentes funções orgânicas como éter (P-O-P), álcool mais alceno (P-OH + RH) e cetona mais alceno (R=O + RH).

As reações de termo e fotooxidação são similares, mas algumas diferenças podem ser evidenciadas. Estas diferenças são significativas na reação de iniciação por ataque direto ao PEAD, na decomposição fotoquímica dos grupos hidroperóxidos e carbonílicos e no comportamento autoacelerativo mais acentuado da fotooxidação, relativo à termooxidação. Os produtos gerados nas etapas do processo oxidativo do PEAD são grupos funcionais oxigenados, principalmente carbonilas (aldeído, cetonas e ácidos carboxílicos), os quais, quando expostos à radiação do espectro solar, intensificam o processo fotooxidativo e, com isto, favorecem a degradação abiótica do PEAD [23, 26-28].

### 1.2.3.2 Degradação biótica do PEAD

Degradação biótica é um processo que altera as características e/ou propriedades de um material através de reações químicas promovidas por agentes biológicos. Os agentes biológicos podem ser macro-organismos (insetos, por exemplo), nos quais a degradação do material ocorre em função

das substâncias químicas (enzimas e ácidos, por exemplo) produzidas pelo macro-organismo; em geral, este processo é associado a um agente físico (mastigação). Por outro lado, o agente biológico pode ser um microrganismo (principalmente fungos e bactérias) de ocorrência natural. Se a degradação biótica é promovida por microrganismos, o processo é denominado de biodegradação [22, 24, 26, 27].

As definições do termo “biodegradação” podem apresentar algumas distinções, mas o conteúdo fundamental é consensual, principalmente na maioria das normas vigentes sobre o tema. Desta forma, a biodegradação de um determinado material é definida como um processo de degradação biótico, o qual é promovido pela ação de microrganismos (principalmente fungos e bactérias), os quais estão presentes no meio (solos, rios e oceanos, por exemplo) onde ocorre o processo, com ou sem a presença de oxigênio. O material deve ser fonte de nutrientes (orgânicos ou minerais) para estes microrganismos, cujo desempenho é função, além da disponibilidade de oxigênio e nutrientes, de variáveis como temperatura, umidade, luz e pH. A biodegradação de um material orgânico pode ocorrer na presença de oxigênio (aeróbia) e a metabolização deste material orgânico produz água, sais minerais de qualquer outro elemento presente (mineralização), uma nova biomassa e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Por outro lado, a biodegradação também pode ocorrer na ausência de oxigênio (anaeróbia) e a metabolização do material orgânico produz água, sais minerais de qualquer outro elemento presente, uma nova biomassa,  $\text{CO}_2$  (pequena quantidade, relativo ao metano) e metano ( $\text{CH}_4$ ) [22, 24, 29-33].

Outro termo relacionado à degradação biótica é a biodeterioração, na qual o material que sofre a degradação não é fonte de nutrientes para os microrganismos. Neste caso, a superfície do material é utilizada como suporte para a colonização do microrganismo na forma de biofilme (microrganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros excretados pelo próprio microrganismo); o biofilme é o responsável pela degradação do material [32].

Um material polimérico não precisa, necessariamente, ser natural para ser intrinsecamente biodegradável e, por outro lado, um polímero natural,

dependendo do meio onde é aplicado ou depositado, pode demorar décadas para ser biodegradado (celulose em aterros sanitários, nos quais a intensidade de luz e a concentração de oxigênio são reduzidas ou nulas, por exemplo). Não é a origem (natural ou sintético) do polímero que define a sua biodegradabilidade e sim a estrutura química das macromoléculas e o meio onde o polímero é utilizado ou depositado [33, 34].

O processo de biodegradação ocorre em dois estágios, sendo que no primeiro estágio (externo, relativo ao microrganismo), a macromolécula polimérica é fragmentada em moléculas menores (dimensões oligoméricas), as quais podem entrar na parte interna do microrganismo. A fragmentação pode ocorrer por processos químicos, através de reações catalisadas por enzimas (oxidases, peroxidases, esterases e lípases, por exemplo) ou por ataque direto de substâncias químicas (amônia, tiosulfatos, ácidos orgânicos e água, por exemplo), ambas, enzimas e substâncias químicas, produzidas pelo microrganismo. O processo associado de degradação, como o “*Environmental Stress-cracking*” [ocorre quando existe a associação de agente químico (fluido) e físico (tensão mecânica interna ou externa)], no qual o fluido é um líquido viscoso constituído por polissacarídeos e proteínas produzidos e excretados pelo microrganismo, também pode provocar a fragmentação da macromolécula bióticamente. Este primeiro estágio do processo de biodegradação pode, também, ser executado pela associação entre o processo biótico e um processo abiótico (fotólise, radiólise, termólise, fotooxidação, termooxidação e hidrólise). As moléculas de PEAD são apolares (apenas ligações C-C e C-H) e não apresentam centros para ataque nucleófilo ou eletrófilo, limitando a reatividade química da molécula, principalmente as reações radicalares. Entretanto, os defeitos na estrutura química da molécula como carbono terciário (ramificações), insaturações (final de cadeia) e grupos contaminantes oxigenados (ácido carboxílico, éster e cetona, principalmente) auxiliam o primeiro estágio da biodegradação do PEAD, principalmente quando ocorre a associação entre os processos bióticos e abióticos de degradação. Por outro lado, a quantidade de defeitos é baixa e, se não houver um agente promotor, os efeitos destes sobre a biodegradação é limitado. No estado sólido, além do

caráter hidrofóbico, o PEAD apresenta elevada cristalinidade, dificultando, ainda mais, a difusão de água e oxigênio e, com isto, apenas algumas extremidades de cadeias livres na superfície são suscetíveis ao ataque enzimático. Por estas características é que o processo de biodegradação do PEAD ocorre em dezenas ou centenas de anos e, assim, é considerado um polímero não biodegradável [27, 33, 34].

No segundo estágio, os fragmentos, suficientemente pequenos (aproximadamente vinte carbonos por fragmento), são transportados para o interior do microrganismo onde ocorrerá a bioassimilação e mineralização, finalizando o processo de biodegradação. Neste estágio do processo de biodegradação, o qual ocorre no interior do microrganismo, a presença ou ausência de  $O_2$  definirá a eficiência do processo. A maioria dos microrganismos que metabolizam materiais orgânicos, entre eles os polímeros, são heterotróficos (não sintetizam seu alimento e não utilizam o  $CO_2$  como fonte de carbono) e quimiorganotróficos (usam as reações de oxi-redução de moléculas orgânicas complexas como fonte de energia, como, por exemplo, a oxidação de ácidos graxos). Como descrito anteriormente, as moléculas grandes são transformadas em moléculas pequenas (substrato) no primeiro estágio da biodegradação e o substrato é transportado para o interior do microrganismo, onde ocorrem as reações de oxi-redução. Na ausência de  $O_2$  (processo anaeróbio), a oxidação do substrato orgânico termina em uma substância orgânica intermediária (aceptora de elétrons) com menor quantidade de átomos de carbono, relativo ao substrato inicial, e a energia que o microrganismo absorve neste processo é baixa, pois a oxidação do substrato orgânico inicial não é completa; este processo de obtenção de energia é denominado de fermentação anaeróbia. A glucose é a fonte de carbono mais comum na fermentação anaeróbia, mas algumas bactérias podem utilizar outros substratos orgânicos como fonte de carbono como piridinas, purinas, aminoácidos e ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia carbônica, saturada ou insaturada, longas) e os produtos do processo são substâncias orgânicas mais simples (ácido láctico ou etanol e  $CO_2$  ou metano e  $CO_2$  ou somente metano, por exemplo) e uma nova biomassa. Por outro lado, na

presença de  $O_2$  (processo aeróbio) a oxidação do substrato orgânico é completa e o aceptor final de elétrons é a molécula de  $O_2$ . Com isto, a quantidade de energia que o microrganismo recebe do processo é elevada, se comparada com o processo de fermentação; este processo é denominado de respiração. A glucose é a fonte de carbono preferencial na respiração, mas, assim como na fermentação, outros substratos orgânicos (aminoácidos e ácidos graxos) também são metabolizados por alguns microrganismos e os produtos do processo aeróbio de biodegradação são o  $CO_2$ , a água e uma nova biomassa. Um exemplo da diferença de energia gerada entre os processos de fermentação e respiração é apresentado no catabolismo (reações degradativas do metabolismo) da glucose, onde a fermentação (glucose  $\rightarrow$  2 lactato) gera 47,0Kcal/mol de energia, enquanto que na respiração (glucose +  $6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ ) são liberados 686,0Kcal/mol de energia para o microrganismo; devido à elevada eficiência da respiração, relativo à fermentação, a biodegradação aeróbia é o processo mais indicado para os materiais orgânicos [33-35].

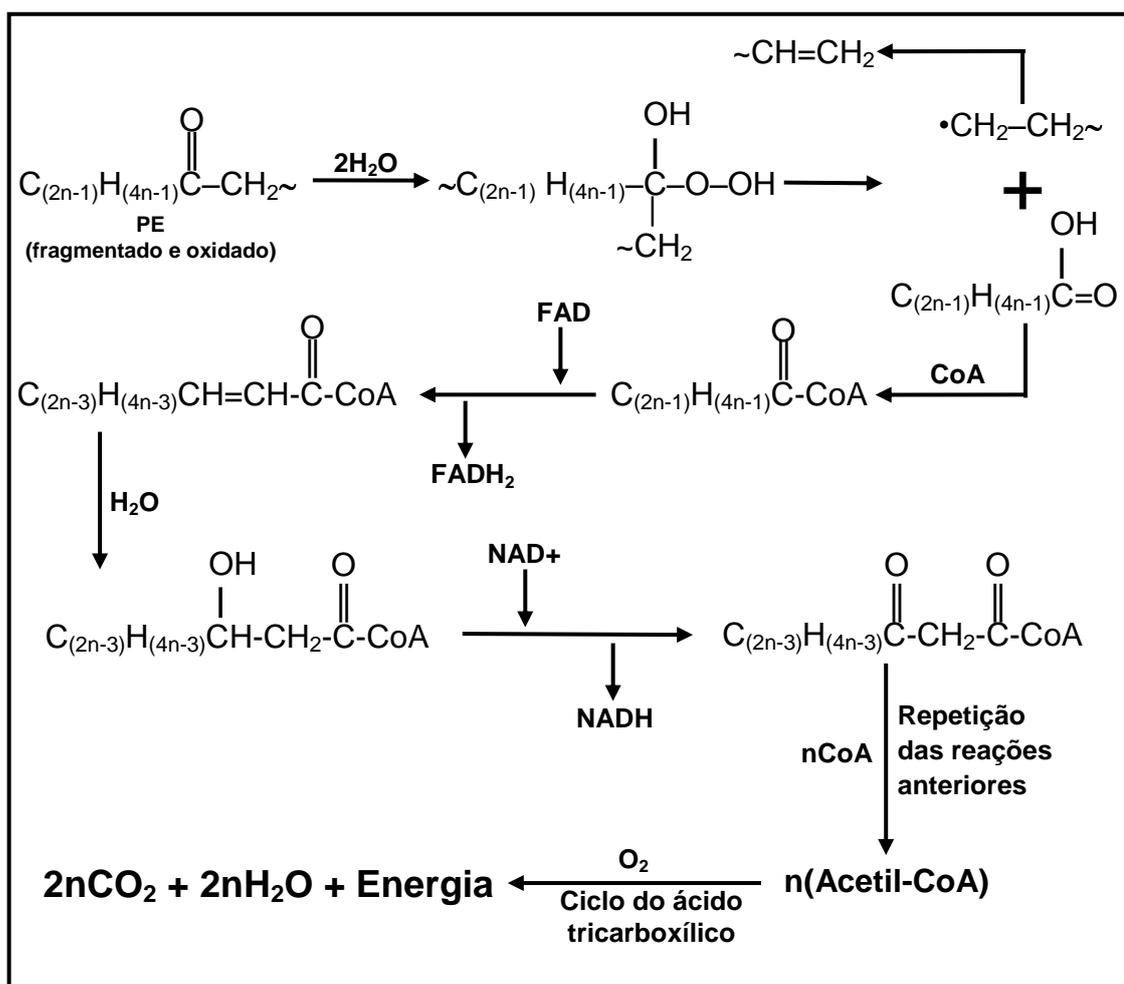
Os nutrientes fundamentais para o desenvolvimento dos microrganismos são os polissacarídeos, lipídeos e proteínas e a degradação enzimática, via respiração, destes nutrientes ocorre em três estágios principais: (I) no primeiro estágio os nutrientes fundamentais são degradados em seus principais blocos construtivos, ou seja, hexoses ou pentoses, ácidos graxos, e glicerol, e aminoácidos, respectivamente; (II) no segundo estágio, os produtos do estágio I são transformados em alguns produtos finais ( $NH_3$ , por exemplo) e no grupo acetílico (molécula de dois carbonos) que, associado à coenzima A, forma a acetil-CoA, uma espécie fundamental para o catabolismo microbiano; (III) neste estágio, considerado a rota catabólica final, a acetil-CoA, e outros produtos do estágio II, são oxidados à  $CO_2$  e  $H_2O$ , finalizando o processo de fornecimento de energia ao microrganismo a partir de reações de oxirredução de moléculas orgânicas complexas. Se a degradação for anaeróbia, o processo catabólico termina no estágio II, antes da formação da espécie acetil-CoA. Relativo à biodegradação de polímeros é importante destacar que os nutrientes fundamentais são substâncias orgânicas que apresentam grupos funcionais

oxigenados como hidroxila (polissacarídeos), éster (lipídeos) e carboxila (a partir da hidrólise do lipídico), e nitrogenados como a amida (proteínas). Estas características químicas mostram que, além de tornar-se uma molécula de tamanho oligomérico, os polímeros devem possuir, nas suas macromoléculas, grupos funcionais, intrínsecos ou extrínsecos, semelhantes aos dos nutrientes fundamentais [14, 35, 36].

Analisando quimicamente as moléculas do PEAD, observa-se que este polímero não apresenta semelhança com os nutrientes fundamentais catabolizados por microrganismo e, portanto, espera-se que o PEAD seja resistente a processos de biodegradação. De fato, a biodegradação do PEAD é um processo demorado, o qual, dependendo das condições onde ocorre, pode durar décadas ou até centenas de anos, mas em algum tempo a biodegradação se desenvolve, visto que o PEAD produzido comercialmente não apresenta as características químicas de um PEAD teórico. O PEAD comercial, em função das etapas de síntese, processamento e tempo de vida útil, possui contaminantes intrínsecos e extrínsecos, relativo à macromolécula, os quais transformam o PEAD em uma potencial fonte orgânica de carbono para os processos de biodegradação. As contaminações mais comuns são a introdução, nas cadeias poliméricas, de insaturações e grupos oxigenados, promovida por reações químicas que ocorrem nos processos abióticos de degradação, principalmente termo e fotooxidação, durante a síntese, processamento, uso e descarte do produto fabricado em PEAD. Em determinadas condições (oxigênio, umidade, temperatura e luz) e após uma dada intensidade de degradação, o processo abiótico se associa ao processo biótico (estágio I) para adequar o PEAD ao catabolismo do estágio II, no qual será produzido o acetil-CoA e outros produtos finais, os quais finalizarão a biodegradação do PEAD no estágio III, conforme mostra a proposta de mecanismo de biodegradação do polietileno na Figura 1.6.

Outra proposta de mecanismo de biodegradação do polietileno fundamenta-se na biodegradação de parafinas (entre 10 e 20 carbonos), as quais apresentam a mesma estrutura química dos fragmentos oligoméricos do polietileno. Qualquer que seja a proposta de mecanismo, a etapa abiótica

define o desempenho da etapa biótica de degradação do PE, pois são os processos abióticos que promovem a redução da massa molar e a introdução de grupos funcionais oxigenados, principalmente ácido carboxílico, às moléculas do PE, ocorrências essenciais para que os microrganismos possam utilizar o polímero como fonte de carbono e energia para seu desenvolvimento [34-36].



**Figura 1.6** Mecanismo de degradação biótica do PE, fragmentado e oxidado por processos de degradação abiótica. FAD (flavina-adenina-dinucleotídeo) e  $NAD^+$  (3-hidroxiacil-CoA-desidrogenase) são enzimas transportadoras de elétrons,  $FADH_2$  e  $NADH$  são suas formas reduzidas e CoA é a coenzima A [35, 36].

De acordo com os mecanismos, a formação de um ácido carboxílico, mesmo que de cadeia longa, é indispensável ao processo biótico de degradação do PE, no qual, através de enzimas específicas (produzidas pelo

microrganismo), o ácido carboxílico é catabolizado até a formação da espécie acetil-CoA, a qual é transformada em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e energia no ciclo do ácido tricarboxílico (ciclo do ácido cítrico), finalizando o processo de biodegradação do PE que, assim, pode ser utilizado como fonte de carbono e energia pelo microrganismo; conforme o mecanismo (Figura 1.6), a formação do grupo ácido carboxílico é, a partir da cisão da molécula que contém o grupo cetona, acompanhada da formação de insaturação no outro fragmento da molécula. Outro efeito da introdução de grupos oxigenados (hidroxila, carbonila e carboxila) no PE é o aumento da polaridade da molécula e, conseqüentemente, aumento da característica hidrofílica do polímero, elevando, assim, a atividade microbiana, através da ação enzimática no primeiro estágio do processo de biodegradação, sobre o material [34-36].

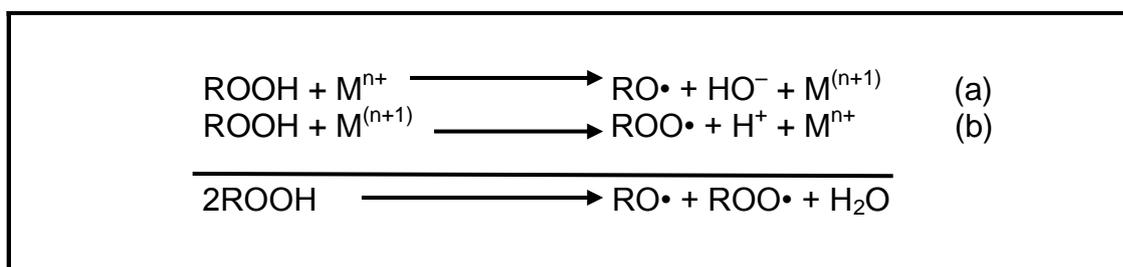
#### **1.2.4 Aditivos Pró-degradantes**

Comumente se utiliza o termo “oxibiodegradação” para definir os dois estágios do processo de degradação do PEAD, ou seja, estágio abiótico e biótico. Na etapa abiótica, são introduzidos grupos funcionais oxigenados, extrínsecos ao PEAD, os quais são fundamentais para que a etapa biótica ocorra. Além das contaminações extrínsecas às moléculas, alguns contaminantes externos podem acelerar as reações entre o polímero e o oxigênio, tornando o processo abiótico mais eficiente, relativo à redução da massa molar, e, com isto, melhorando o desempenho do processo biótico de degradação. Quando o objetivo para o produto fabricado com PEAD é de longo tempo de vida, os contaminantes, intrínsecos e extrínsecos, são indesejáveis. Por outro lado, se o produto possui tempo de vida útil reduzida, como as “sacolas plásticas”, por exemplo, a biodegradação do produto é providencial e, neste caso, os contaminantes extrínsecos deixam de ser considerados “contaminantes” e passam a ser denominados de “aditivos pró-degradantes” [22, 26, 33, 34].

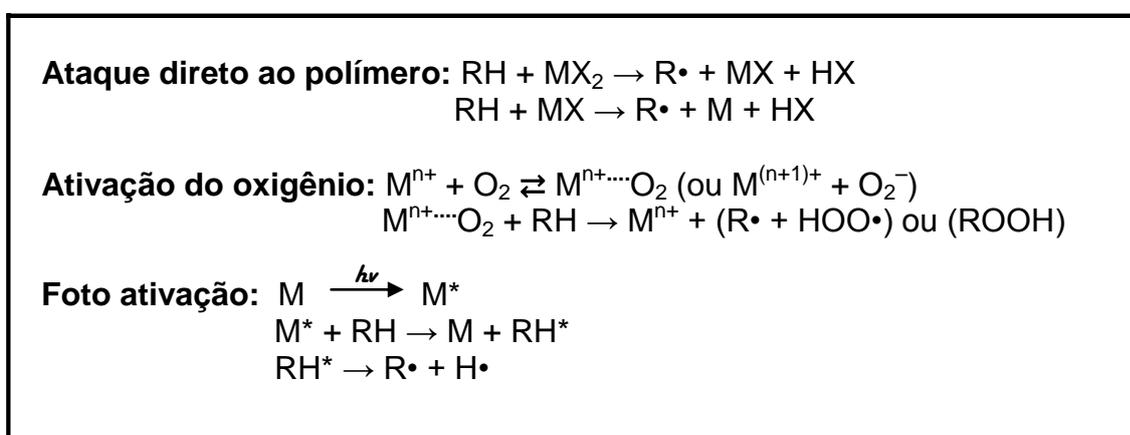
Os metais de transição são os principais elementos químicos formadores de agentes pró-degradantes. As diferentes espécies de compostos de metais

de transição (óxidos, sais ou organometálicos) podem atuar como catalisadores em diversas reações de oxi-redução e a presença destes compostos no PEAD são inevitáveis, uma vez que estes compostos participam de uma ou de várias etapas de existência do material, seja na síntese, processamento, aplicação, uso ou descarte. Comercialmente, o PEAD é produzido com o sistema catalítico Ziegler-Natta ou com o sistema metal suportado, os quais são fundamentados em metal de transição, principalmente o titânio (sistema Ziegler-Natta) e cromo (sistema metal suportado). Em ambos os sistemas é inerente, em função de impedimentos técnicos de purificação, a presença de resíduos dos catalisadores que, após a finalização do processo de polimerização, aceleram o processo de degradação abiótica do PEAD. A proposta de Haber-Weiss, apresentada na Figura 1.7, é o mecanismo mais indicado para explicar a aceleração do processo, no qual o titânio, cromo ou outros metais de transição atuam como decompositores de hidroperóxidos, desencadeando o processo de degradação oxidativa na macromolécula de PEAD. É importante destacar que no mecanismo proposto, o metal transita entre seus estados de oxidação (ciclo de transição) e, com isto, pequena concentração do metal é suficiente para acelerar muitas reações de decomposição de hidroperóxidos. Apesar de ser o mais aceito, o mecanismo de Haber-Weiss não é a única proposta de mecanismo, como mostra a Figura 1.8. Além do titânio e cromo na etapa de síntese, o PEAD pode sofrer a ação de outros metais de transição em outras etapas de existência como o ferro no processamento (contato com a rosca e cilindro da extrusora, por exemplo) e em aplicações (inserções de peças ou fixação de parafusos de aço). O mecanismo de atuação é o mesmo para qualquer metal de transição, mas a intensidade com que cada metal atua é uma característica particular de cada elemento químico. Por outro lado, na forma de complexos organometálicos, alguns metais, como o níquel, cobre, ferro e cromo, por exemplo, podem retardar a degradação dos polímeros agindo como decompositores de hidroperóxidos em produtos estáveis, desativadores de radicais livres, absorvedores de radiação, desativadores de estado excitado e desativadores de oxigênio singlete [10, 22, 26, 33, 34, 37].

Os estudos da influência dos metais de transição nos processos oxidativos de degradação do PE apresentaram seus resultados entre os anos de 1960 e 1970. Por um lado, alguns pesquisadores e empresas procuravam informações para poder anular os efeitos destrutivos causados pelos metais ao material. Por outro lado, outros pesquisadores e empresas estudavam, já naquela época, a ação dos metais de transição, como agentes pró-degradantes, como uma solução para problemas ambientais que alguns produtos de PE, como os filmes agrícolas, por exemplo, causavam. O interesse da comunidade científica sobre os efeitos pró-oxidantes dos metais de transição ao PE tornou-se evidente a partir do início deste século em função, principalmente, da grande utilização destes elementos, não como contaminantes, mas como aditivos aceleradores do processo abiótico de degradação e, com isto, promotores do processo biótico de degradação do PE e outros polímeros [26, 34, 37].



**Figura 1.7** Mecanismo de Haber-Weiss: decomposição do hidroperóxido por metal de transição (R=macromolécula; M=metal de transição) [22, 26, 37].



**Figura 1.8** Propostas de mecanismos da ação pró-degradante de metais [37].

Os sais orgânicos de metal de transição são os compostos mais empregados como aditivos pró-degradantes em PEAD. Os metais de transição mais utilizados são, na forma de sais orgânicos, o ferro, cobalto e manganês. O ferro apresenta o melhor desempenho na aceleração dos processos fotooxidativos, enquanto que o cobalto e o manganês aceleram com mais eficiência os processos termooxidativos. Os precursores orgânicos mais comuns, os quais formam os complexos metálicos, são ditiocarbamatos, amidas e, principalmente, estearatos. A principal função do metal de transição, como já descrito anteriormente, é de acelerar o processo de oxidação através da decomposição de hidroperóxidos e, como consequência, promover a fragmentação e introdução de grupos funcionais oxigenados (ácido carboxílico, álcool, cetona e lactona) nas macromoléculas de PEAD; estas ações ocorrem no processo abiótico de degradação, preparando o PEAD para a biodegradação. Portanto, a presença dos agentes abióticos, físicos (principalmente energia térmica e eletromagnética) e químicos (principalmente o oxigênio), é fundamental para que estes aditivos pró-degradantes apresentem desempenho satisfatório. Além dos sais orgânicos, outros compostos de metais de transição também são utilizados como aditivos pró-degradantes, destacando o ferroceno e os óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , principalmente). Nos estudos realizados até o momento sobre o tema, foram avaliados vários metais de transição como aditivo pró-degradante e os resultados, relativos à degradação abiótica oxidativa, são significativos. Estes estudos mostram a eficiência dos metais de transição ferro e manganês nos processos abióticos oxidativos e biótico de degradação de filmes de polietileno, principalmente o PEBD. Entretanto, é importante conhecer as condições do solo após o processo de biodegradação do polímero aditivado com pró-degradante, pois os resíduos do agente pró-degradante podem gerar um passivo ambiental maior, relativo ao polímero não biodegradado [22, 26, 34].



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Revisão

Nesta Revisão Bibliográfica consta a produção científica, principalmente nos últimos dez anos, relativa à degradação abiótica (termo e fotooxidação, principalmente) e biótica do polietileno aditivado com pró-degradantes fundamentados em metais de transição. Algumas publicações anteriores ao ano de 2000 são referenciadas devido à sua importância científica e influência que exercem sobre as pesquisas atuais relativas ao tema. A matriz polimérica, associada aos aditivos pró-degradantes, estudada neste projeto é o PEAD, mas, em função da reduzida quantidade de produção científica sobre este polímero, a maioria das referências é relativa ao PEBD. A disposição do conteúdo da Revisão Bibliográfica segue o formato cronológico crescente (salvo uma ou outra exceção) e cada parágrafo está relacionado a uma determinada referência. Ao final do item, um parágrafo resume a revisão bibliográfica realizada sobre o tema.

Potts e colaboradores realizaram ensaios de biodegradação do PE, cujos resultados foram citados por De Paoli [22]. Os trabalhos avaliaram a influência da MM e das ramificações no processo biótico de degradação do PE, através de ensaios de biodegradação realizados em alcanos lineares e ramificados. Os resultados mostraram que a degradação biótica é nula, independente da MM, quando o alcano é ramificado e para os alcanos com molécula linear, a biodegradação é máxima até MM de 450 g/mol. Entretanto, quando a MM é igual ou superior a 562 g/mol, a assimilação do alcano pelo microrganismo é nula. Apesar dos resultados, entre os alcanos avaliados, apresentarem uma brusca alteração de comportamento, os autores consideram a interfase entre 450 e 562 g/mol como intermediária de comportamento, relativo ao processo biótico de degradação do PE [22].

Klemchuk e seus colaboradores [38] realizaram ensaios de biodegradação em PEAD e PEBD fragmentados através do processo de pirólise controlada. Os resultados mostraram que o PEAD apresentou

biodegradação significativa quando a massa molar viscosimétrica média atingiu o valor de 3.200 g/mol. Entretanto, o PEBD só apresentou o mesmo desempenho de biodegradação, comparado ao PEAD, quando a massa molar viscosimétrica média reduziu a 1.000 g/mol. Estes resultados indicam que as ramificações não favorecem o processo de biodegradação do PE e que os valores de massa molar viscosimétrica média entre 2.000 e 3.000 g/mol possuem quantidade significativa de fragmentos com massa molar absoluta igual ou menor que 500 g/mol, favorecendo o processo de degradação biótico [38].

A biodegradação do PE é fundamentada em dois processos: redução gradual da massa molar devido à  $\beta$ -oxidação e o consumo direto (assimilação), pelos microrganismos, de pequenos fragmentos oxigenados. Kawai e colaboradores [39] utilizaram ceras de polietileno em ensaios de biodegradação com um consórcio de bactérias e com o fungo *Aspergillus sp.* Os valores de massa molar da cera incubada no consórcio de bactérias foram de 2.900 e 1.100 g/mol para  $M_w$  e  $M_n$ , respectivamente, e a distribuição da massa molar variou entre 100 e 10.000 g/mol. Na biodegradação por fungos os valores de massa molar da cera foram de 1200 e 800 g/mol para  $M_w$  e  $M_n$ , respectivamente, e a distribuição de massa molar variou entre 100 e 6.000 g/mol. Os resultados mostraram que o limite superior de massa molar da cera de PE para o consumo direto, pelos microrganismos, é de 1500 g/mol e que a biodegradação das ceras realizada pelo consórcio de bactérias é superior à do fungo, em peso e em massa molar da cera [39].

A etapa abiótica de degradação do PE é essencial para que a etapa biótica apresente resultados significativos. Albertsson e colaboradores [40] realizaram degradação abiótica (termooxidação a 100°C por 6 dias) e biótica (3,5 anos em meio de líquido a 23°C) em filmes de PEBD puro e aditivado com pró-degradante (composição do aditivo: amido, copolímero de estireno-butadieno e estearato de manganês em quantidade não especificada) nas concentrações de 10 e 20%, em peso, do aditivo. O monitoramento foi realizado por análises de cromatografia a gás, cromatografia por exclusão de tamanho, espectroscopia no infravermelho e calorimetria exploratória

diferencial. Os resultados mostraram que na etapa abiótica é produzido significativa quantidade de fragmentos oxigenados (ácidos mono e dicarboxílicos e cetoácidos), os quais são rapidamente consumidos na etapa biótica de degradação. Os resultados também mostraram que a degradação abiótica aumenta com o aumento da concentração de aditivo pró-degradante e que a atividade microbiana é significativa quando  $M_n$  e  $M_w$  atingem valores próximos de 6.000 g/mol e 27.000 g/mol, respectivamente. Após a degradação biótica, o índice de carbonila diminui (consumo dos fragmentos oxigenados) e o índice de insaturação aumenta e este comportamento concorda com a proposta de mecanismo de biodegradação do PE (Figura 4). De acordo com os resultados, após a etapa biótica ocorre um sensível aumento da massa molar média nas amostras que apresentaram maior degradação abiótica. Este comportamento indica que houve consumo, pelos microrganismos, dos fragmentos oxigenados (reduzida massa molar) e, com isto, elevação da massa molar média das amostras [40].

Atualmente, muitos aditivos pró-degradantes estão sendo adicionados ao de PE em diversas aplicações, principalmente em filmes. O aditivo pró-degradante TDPA<sup>TM</sup> (nome comercial), o qual é fundamentado em metais de transição (Fe, Ce e, principalmente, Co) e ácido cítrico, é amplamente utilizado [26]. Chiellini e colaboradores [41] utilizaram o PEBD como matriz polimérica em ensaios de degradação abiótica e biótica para avaliar o comportamento do aditivo pró-degradante TDPA<sup>TM</sup> (Ad). O trabalho não especifica a concentração dos metais de transição no aditivo e também não revela a quantidade de aditivo incorporado ao PEBD, o teor do agente pró-degradante é relativo. Algumas substâncias orgânicas de massa molar reduzida foram utilizadas como referência ao processo de degradação biótica do PEBD aditivado. O monitoramento do experimento foi realizado por extração em solvente, microscopia eletrônica por varredura, espectroscopia no infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho e os resultados mostraram que o pró-degradante promove a degradação abiótica ao PEBD, gerando significativa quantidade de fragmentos oxigenados, os quais são rapidamente consumidos nos processos bióticos de degradação. Por outro lado, a biodegradação das

amostras, das quais foram extraídos os fragmentos oxigenados, não apresentou resultados significativos, indicando que a redução da massa molar e a introdução de grupos orgânicos funcionais oxigenados nas moléculas do PEBD durante a etapa abiótica é fundamental ao processo biótico de degradação deste polímero. Os resultados de infravermelho mostraram que o índice de carbonila diminui com o tempo de degradação biótica, enquanto que o índice de insaturação aumenta no mesmo período, concordando, também, com a proposta de mecanismo de biodegradação do PE (Figura 4). Em todos os processos bióticos, as substâncias orgânicas de massa molar reduzida apresentaram maior intensidade de biodegradação [41].

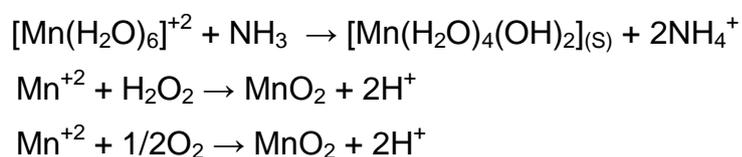
O aditivo TDPA<sup>®</sup>, incorporado em polietileno, também foi avaliado em ensaios de degradação abiótica (termooxidação em diferentes temperaturas e fotooxidação acelerada) e biótica por Bonhomme e colaboradores [42]. A especificação precisa do aditivo, a quantidade de aditivo incorporado e o tipo de polietileno utilizado não foram revelados pelos autores do trabalho. As técnicas de microscopia eletrônica por varredura, infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho foram utilizadas para monitorar o estudo. Os resultados mostraram que o aditivo pró-degradante promove, efetivamente, o processo de degradação abiótico e, conseqüentemente, biótico. No processo de termooxidação a degradação aumenta com o aumento da temperatura e estes resultados são importantes para determinação, através da cinética do processo, do tempo de vida útil do produto em condições específicas de temperatura. Os resultados de infravermelho mostraram que, após a etapa biótica, o índice de carbonila diminui e o índice de insaturação aumenta, concordando, também, com a proposta de mecanismo de biodegradação (Figura 1.6). Após a degradação biótica, o aparecimento e o crescimento de bandas de absorção, associadas às substâncias protéicas e polissacarídeos, comprovam o desenvolvimento microbiano. Os resultados de cromatografia por exclusão de tamanho mostraram que a redução da massa molar é função da etapa abiótica de degradação, devido, principalmente, à lenta decomposição dos hidroperóxidos, promovida pelos metais de transição (aditivo TDPA), durante o período de incubação. Sendo assim, o papel dos microrganismos

não é de reduzir a massa molar do polímero, mas sim de consumir os fragmentos oxigenados (ácidos carboxílicos, por exemplo) gerados no processo de degradação abiótica e, portanto, a peroxidação, que ocorre na degradação abiótica, é a etapa determinante ao desempenho da biodegradação do PE. As análises de microscopia eletrônica por varredura demonstraram a formação de biofilme na superfície do polímero e, após a remoção deste biofilme, constatou-se a presença de profundas fissuras e escamações devido à bio-promoção da peroxidação na superfície [42].

Jakubowicz e colaboradores [43] realizaram experimentos de degradação abiótica (termooxidação a 50, 60 e 70°C) e biótica em filmes transparentes de PE (não especificado), contendo estearato de manganês como aditivo pró-degradante. O estudo avaliou a influência da concentração do pró-degradante (proporção de 2:1 entre as formulações; valor absoluto não especificado) e do teor de oxigênio (5, 10 e 20%) nas degradações abiótica e, conseqüentemente, biótica. O estudo foi monitorado por análise de cromatografia por exclusão de tamanho e os resultados, relativo à degradação abiótica, mostraram significativa redução da massa molar com o aumento da concentração de estearato de manganês. Entretanto, a concentração de oxigênio, no intervalo estudado, não influenciou no processo de degradação abiótico. Os resultados de evolução de CO<sub>2</sub> mostraram que a biodegradação das amostras de PE, previamente termooxidadas (ar a 70°C por 4 dias), aumenta com o aumento da concentração do estearato de manganês, atingindo 60 e 65% de mineralização em 200 dias de incubação para as amostras com menor e maior concentração do pró-degradante, respectivamente [43].

Jakubowicz e colaboradores [44] também avaliaram a influência da umidade relativa do ar (0, 60, 80 e 100%) em processos de degradação abiótica (ar a 60 e 70°C) no PE aditivado com o agente pró-degradante estearato de manganês ( $\approx$ 30mg/Kg). O ensaio termooxidativo foi monitorado por análises de propriedades mecânicas em tração, cromatografia por exclusão de tamanho e infravermelho. Os resultados mostraram que a degradação abiótica aumenta com o aumento da temperatura de oxidação e com a

presença de umidade. Entretanto, o teor de umidade, no intervalo estudado, não apresenta influência no processo de termooxidação. Amostras também foram termooxidadas em ambiente que simula um sistema de compostagem e os resultados mostraram que a degradação neste sistema é muito próxima à obtida na termooxidação em ar sob 0% de umidade relativa. Este comportamento indica a desativação do metal de transição (Mn) por líquidos como amônia e peróxido de hidrogênio (produzidos por microrganismos em meios de compostagem) ou por oxigênio (a reação de oxi-redução com o manganês gera energia, a qual é utilizada por algumas bactérias também presentes no meio de compostagem), conforme demonstrado na Figura 2.1. O resultado relevante, relativo ao infravermelho, é a comparação do formato da banda de carbonila, entre ambiente úmido e seco. Em ar úmido a banda de absorção do grupo éster é atenuado e de menor intensidade, quando comparado à mesma banda de absorção em ambiente com ar seco, indicando que os ésteres são hidrolisados na presença de umidade e explica, em parte, a maior degradação do material [44].



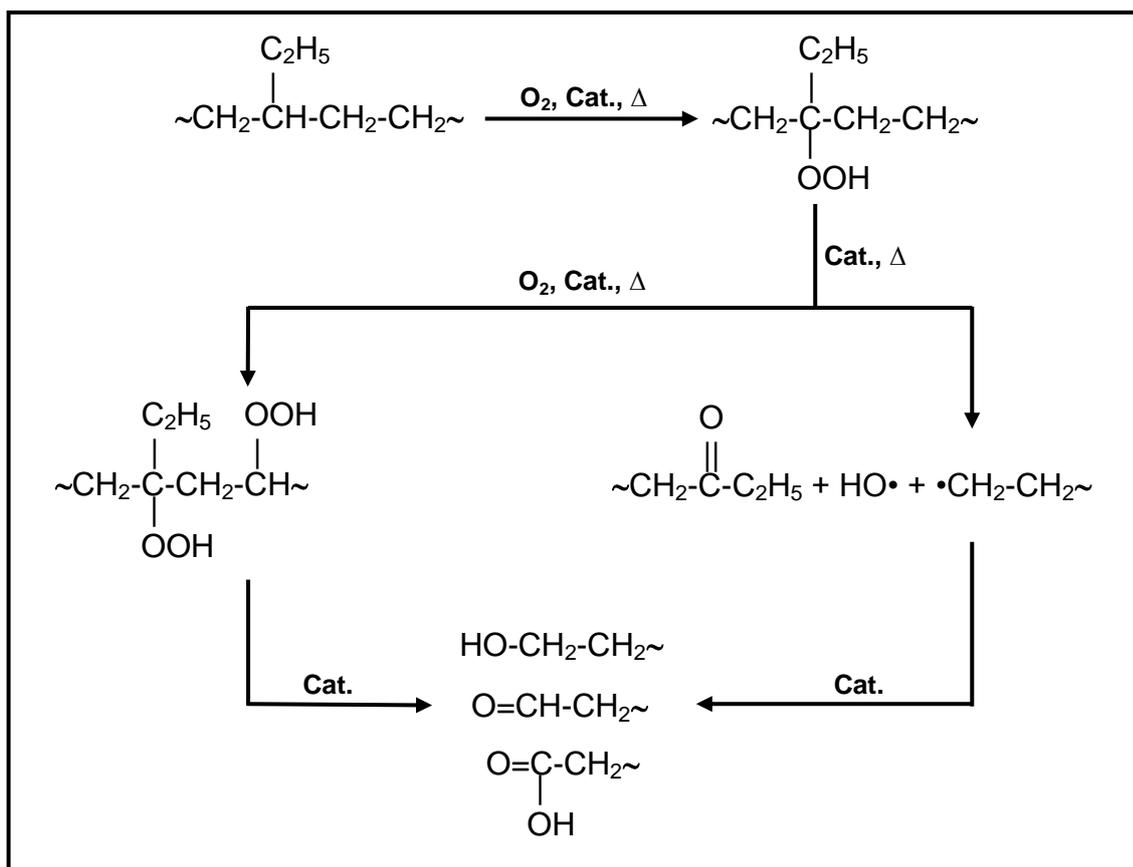
**Figura 2.1** Reações de desativação do metal de transição [44].

Sheikh e seus colaboradores [45] estudaram a influência do estearato férrico, como aditivo pró-degradante, no processo abiótico de degradação (fotooxidação natural e acelerada) do PEBD. O estearato férrico foi incorporado ao PEBD em associação com ácido oléico (foto ativador) e peróxido de benzoíla (iniciador); as concentrações dos aditivos não foram especificadas. O monitoramento do ensaio abiótico foi realizado por infravermelho e por propriedades mecânicas em tração e os resultados mostraram que o estearato férrico, associado ao ácido oléico e ao peróxido de benzoíla, promove, efetivamente, os processos de fotooxidação (natural e acelerada) no PEBD, apresentando taxa de degradação significativamente superior ao PEBD não aditivado [45].

As pesquisas de degradação biótica do PE mostram que o desempenho da biodegradação deste polímero é função da intensidade da degradação abiótica, principalmente termo e fotooxidativa, a qual o polímero é submetido. A decomposição do hidroperóxido é uma etapa decisiva no processo oxidativo, o qual promoverá a redução da massa molar e formação de grupos oxigenados, principalmente ácido carboxílico. As reações de decomposição do hidroperóxido mais conhecidas foram mostradas na Figura 1.4. Entretanto, outras formas de decomposição desta espécie química podem ocorrer e, entre estas formas, se destacam a abstração de hidrogênio intramolecular na posição  $\beta$  (mais favorecida),  $\gamma$  e  $\delta$ , sendo que nestas duas últimas formas de abstração, serão formados, na presença de  $O_2$ , produtos  $\alpha,\gamma$  e  $\alpha,\delta$ -difuncionais, como o  $\alpha,\gamma$  e  $\alpha,\delta$ -di-hidroperóxido e  $\alpha,\gamma$  e  $\alpha,\delta$ -ceto-hidroperóxido, por exemplo. Um dos produtos da decomposição do hidroperóxido é o radical alcoxi, o qual é considerado o principal promotor da cisão da cadeia polimérica e formação de grupos oxigenados na estrutura do PE. A cisão- $\beta$  (Figura 1.5) é a principal reação do radical alcóxi, mas, dependendo das condições do sistema (temperatura, estrutura e concentração do radical, concentração de insaturação e presença de  $O_2$ ), outras reações também podem ocorrer e, quando está presente, as reações envolvendo  $O_2$  são favorecidas [28, 46].

A degradação oxidativa do PE pode ocorrer através de diferentes reações e a Figura 2.2 apresenta algumas possibilidades de reações de degradação do PE na presença de oxigênio. Amostras de filme de polietileno, aditivados com o pró-degradante TDPA<sup>®</sup> (características e concentração não informadas) foram submetidas à termooxidação (55 e 70°C) em ambiente seco e úmido (75% de umidade relativa). Os parâmetros utilizados para o monitoramento do processo de degradação abiótico foram variação do peso, índice de carbonila, caráter hidrofílico, variação da massa molar e geração de fragmentos oxigenados. Relativo à umidade, os resultados mostraram que a presença de água é influente nos processos de termooxidação em temperatura mais elevada (70°C). Entretanto, a presença da umidade influi apenas no tempo de indução, retardando o início da geração de carbonila, mas ao final do ensaio (60 e 26 dias para 55 e 70°C, respectivamente) a degradação oxidativa

em ambos os ambientes foram semelhantes. Os resultados mostraram elevação do peso de todas as amostras em até 5% nos primeiros 40 dias de ensaio, devido, muito provavelmente, à retenção de oxigênio na molécula de PE através da formação de grupos funcionais oxigenados. Os resultados também mostraram aumento de diversas funções orgânicas oxigenadas (ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e lactonas) com massa molar reduzida (entre 800 e 1.600 g/mol) e estes resultados, comparados aos resultados da amostra sem aditivo, indica a efetiva atuação do aditivo pró-degradante sobre o PE, relativo ao processo de degradação abiótica (termooxidação), promovendo a redução da massa molar e introduzindo grupos funcionais oxigenados à macromolécula do polímero, favorecendo, assim, a degradação biótica [47].



**Figura 2.2** Reações de oxidação do PE [47].

Chiellini e colaboradores [48] realizaram ensaios, abiótico (termooxidação a 70°C em diferentes tempos) e biótico, em amostras de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivados com pró-degradantes comerciais

DCP540<sup>TM</sup> (15% em massa) e ZSK 1314<sup>TM</sup> (10 e 15% em massa), mas a composição dos aditivos não foi especificada. O monitoramento foi realizado por espectroscopia no infravermelho, cromatografia por exclusão de tamanho, microscopia eletrônica por varredura e produção de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que os aditivos pró-degradantes são efetivos ao processo de degradação abiótica, favorecendo, através da geração de grande quantidade de fragmentos oxigenados, a degradação biótica, indicando que, além da massa molar, a quantidade de grupos orgânicos funcionais, introduzidos na molécula, é fundamental à biodegradação do PE [48].

Eventualmente as sacolas plásticas são expostas, durante a vida útil, à radiação solar e, com o objetivo de avaliar os efeitos da exposição natural, Ojeda e colaboradores [49] realizaram ensaios de degradação abiótica (exposição natural) em filmes comerciais da blenda PEAD/PELBD (70%/30% em peso) contendo o agente pró-degradante comercial d2w, contendo cobalto como metal de transição (80mg/Kg). Após a degradação abiótica, as amostras foram submetidas à degradação biótica em solo. O pesquisador estudou a influência da umidade (natural e saturada) na degradação abiótica da blenda. Os estudos foram monitorados por análises de espectroscopia no infravermelho, cromatografia por exclusão de tamanho, calorimetria exploratória diferencial, ensaios de tração, espectrometria de emissão e absorção atômica e produção de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram, após 140 dias de exposição, intensa degradação abiótica com redução das propriedades mecânicas e da massa molar (170.000 para 8.000g/mol), enquanto que o índice de carbonila e a cristalinidade aumentaram significativamente. Por outro lado, o teor de umidade não apresentou variação significativa nos resultados da degradação abiótica. Relativo à degradação biótica, os resultados das amostras com aditivo pró-degradante foram discretos (máximo de 12% de biodegradação em 90 dias de incubação, após exposição natural por um ano), mas significativamente superior ao resultado de amostras sem aditivo pró-degradante. As amostras sem agente pró-degradante apresentam 1% de biodegradação ao ano, após exposição à luz solar por dois anos [49].

A maioria dos aditivos pró-degradantes, aplicados em materiais poliméricos, é fundamentada em metais de transição, principalmente os sais orgânicos de ferro, manganês e cobalto, os quais apresentam valência 2+ e 3+. Roy e colaboradores [50] estudaram o efeito do estado de oxidação destes metais de transição na degradação abiótica (fotooxidação acelerada e termooxidação em ar a 70°C) do PEBD. Os seis pró-degradantes, na forma de estearatos, foram adicionados ao PEBD na concentração de 0,5% em peso dos respectivos estearatos. Os processos de degradação foram monitorados por variação do índice de carbonila, propriedades mecânicas em tração, massa molar, viscosidade, propriedades térmicas e densidade. Os resultados mostraram que o estado de oxidação do metal de transição não interfere no desempenho pró-degradante do aditivo, relativo às concentrações de estearatos avaliadas. Por outro lado, de acordo com os resultados, todos os aditivos promoveram intensa degradação abiótica do PEBD, seja na fotooxidação acelerada ou na termooxidação. Os resultados também mostraram que, na fotooxidação, o Co, Mn e Fe apresentaram intensidade de degradação semelhante. Entretanto, na termooxidação o cobalto apresentou os maiores índices de degradação abiótica e o ferro os menores valores, mas todos os aditivos mostraram significativos aumentos na degradação abiótica do PEBD [50].

Roy e colaboradores [51] avaliaram a influência da concentração (entre 0,5 e 1,0% em peso de estearato) do estearato de manganês II no PEBD, PELBD e em blendas PEBD/PELBD, relativo à degradação abiótica (fotooxidação acelerada e termooxidação em ar a 70°C). O monitoramento dos ensaios de degradação abiótica foi realizado por medidas das propriedades mecânicas em tração, índice de carbonila, propriedades térmicas, índice de fluidez e estudos morfológicos. Os resultados mostraram que as degradações abióticas, sobre os polímeros puros e a blenda, aumentam com o aumento da concentração do estearato de manganês II, principalmente na fotooxidação acelerada. Os resultados também mostraram que os processos de degradação promovidos pelo estearato de manganês II são mais pronunciados no PEBD devido, provavelmente, ao grande número de ramificações butílicas, as quais

promovem, através da formação de pontes de ligações frágeis, a geração de radicais terciários. Por outro lado, o PELBD por ser um copolímero de etileno com olefinas (buteno e hexeno, principalmente) sintetizado em sistema catalítico altamente controlado, possui, relativamente, menor número de sítios terciários e, por isto, resiste mais à degradação [51].

As cerâmicas, principalmente em dimensões nanométricas, são muito utilizadas no desenvolvimento de compósitos poliméricos, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e químicas do polímero. Magagula e colaboradores [52] estudaram a influência da concentração (entre 0 e 0,48% em peso de estearato) de estearatos de hidróxidos cerâmicos de manganês e de cobalto e da presença de aditivo estabilizante (aminas e fenólicos) em processo abiótico de degradação (fotooxidação acelerada a 63°C) de filmes de PEBD. O estudo foi monitorado por espectroscopia no infravermelho e análise termooxidativa e os resultados mostraram que, no intervalo de concentração estudado, a degradação abiótica aumenta com o aumento da concentração de ambos os pró-degradantes e, de acordo com os resultados, o comportamento de ambos os pró-degradantes são, aproximadamente, iguais. Os resultados também mostraram que a natureza dos estabilizantes avaliados não interfere, de forma significativa, no desempenho dos pró-degradantes, principalmente relativo ao cobalto, no processo de fotooxidação acelerada. Por outro lado, os resultados das análises termooxidativas indicam que a estabilidade do polímero ao processamento (termooxidação) pode ser mantida, independente da presença do aditivo pró-degradante [52].

Muitos produtos, rotulados como “oxi-biodegradáveis”, são utilizados em poliolefinas com o objetivo de promover a degradação destes polímeros. O aditivo Renatura<sup>®</sup>, denominado de “oxi-biodegradável”, é um concentrado (concentrações não especificadas) contendo estearato de ferro e aditivos estabilizantes [26]. Vogt e Kleppe [53] avaliaram a influência do aditivo pró-degradante Renatura<sup>®</sup> (2% em peso) em processos de degradação abiótica (fotooxidação acelerada e, posteriormente, termooxidação a 70°C e ausência de luz) sobre uma blenda de PEBD/PELBD. O monitoramento do estudo foi realizado por ensaios mecânicos sob tração e os resultados mostraram que a

intensidade de degradação, na ausência de luz e a 70°C, aumenta com o aumento do tempo de pré-exposição à luz (fotooxidação acelerada), indicando que o filme de PEBD/PELBD, contendo pró-degradante, pode apresentar significativa degradação abiótica, mesmo na ausência de luz, em função de uma pré-exposição à radiação UV que, eventualmente, o material possa ser submetido [53].

Os aditivos pró-degradantes, fundamentados em metal de transição, mais utilizados são os sais orgânicos de ferro, manganês e cobalto. Fontanella e colaboradores [54] estudaram o efeito destes estearatos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ), individualmente e associados, em PEAD, PEBD e PELBD submetidos aos processos de degradação abiótica (foto e termooxidação) e biótica. O monitoramento da degradação abiótica foi realizado por análises de espectroscopia no infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho e os resultados mostraram que a presença dos aditivos pró-degradantes aumenta, significativamente, a degradação abiótica, principalmente nas associações de ferro e manganês com o cobalto. Os resultados também mostraram que o PEAD apresenta menor degradação oxidativa devido, provavelmente, à menor quantidade de defeitos (insaturações) e de carbono terciário na molécula. Relativo à degradação biótica, os resultados mostraram que a biodegradação é diretamente proporcional à quantidade de fragmentos oxigenados produzidos na etapa abiótica de degradação, os quais favorecem a formação do biofilme e, conseqüentemente, maior assimilação, como fonte de carbono, pelos microrganismos. Os resultados também mostram que o cobalto, apesar de promover maior degradação abiótica, inibe, na concentração avaliada, o metabolismo do microrganismo (*R. rhodochrous*) [54].

Pablos e colaboradores [55] investigaram a influência do estearato de ferro e do estearato de cálcio, como aditivos pró-degradantes, na degradação abiótica (fotooxidação natural e acelerada) do PEBD e PELBD. A concentração dos estearatos nos polímeros foi de 0,2% em peso. O monitoramento da investigação foi realizado por espectroscopia no infravermelho, tempo de indução oxidativa (OIT), análises termogravimétrica, cromatografia por exclusão de tamanho e emissão de quimioluminescência (promovida pela

reação, no estado líquido, de terminação bimolecular do radical peróxi) e os resultados mostraram que os pró-degradantes são efetivos no processo de degradação fotooxidativa dos polímeros estudados, promovendo o aumento do índice de carbonila e redução da massa molar. De acordo com os resultados, a decomposição do hidroperóxido é promovida pelos estearatos de ferro e cálcio, favorecendo os processos de degradação oxidativa do PEBD e PELBD. O estudo mostrou que o estearato de ferro é mais eficiente, comparado ao estearato de cálcio, como aditivo pró-degradante em processo de fotooxidação do PEBD e PELBD e que o PEBD é mais susceptível à fotooxidação, comparado ao PELBD, na presença dos pró-degradantes avaliados [55].

O dióxido de titânio é um composto muito utilizado, como pigmento branco, em polímeros. A função estética é a principal, mas, em função da presença do titânio, este óxido pode atuar com pró-degradante em polímeros. Manangan e colaboradores [56] estudaram o efeito de vários tipos de  $TiO_2$  como pró-degradantes ao PEBD em processos abióticos de degradação (termooxidação durante extrusão e fotooxidação acelerada). Os tipos de  $TiO_2$  empregados foram o comercial (predominantemente rutilo), comercial micronizado (redução da partícula à dimensão  $\mu$ ), rutilo nano-partícula e anatase nano-partícula. As concentrações dos dióxidos de titânio avaliadas foram entre zero e 5% em peso. O estudo foi monitorado por espectroscopia no infravermelho e ensaios de resistência sob tração. Os resultados mostraram que os processos de degradação abióticos (termo e fotooxidação) aumentam com o aumento da concentração de  $TiO_2$  e com a diminuição do tamanho da partícula; o efeito do tamanho da partícula é mais acentuado para concentrações de  $TiO_2$  acima de 2%. Os resultados também mostraram que a forma anatase do  $TiO_2$  apresenta maior ação pró-degradante ao PEBD, quando comparada à forma rutilo. Yang e colaboradores [57] também avaliaram a influência da concentração (entre 0 e 0,75% em peso) do dióxido de titânio, na forma rutilo e em dimensões nanométricas, relativo à fotooxidação acelerada do PEBD. Em algumas formulações foi adicionado estabilizante (Irganox 1010). O monitoramento foi realizado por espectroscopia no infravermelho e por ensaios de resistência em tração. Os resultados mostraram que o processo

fotooxidativo de degradação aumenta em função do aumento da concentração do  $\text{TiO}_2$ , independentemente da presença ou não do estabilizante, indicando que o estabilizante pode ter interagido com o dióxido de titânio, inibindo sua ação.

As pesquisas demonstram que a biodegradação do polietileno é função da intensidade dos processos de degradação abióticos, principalmente os oxidativos. Além da utilização de aditivos pró-degradantes fundamentados em metal de transição, outras técnicas são empregadas para promover os processos oxidativos, principalmente termo e foto, de degradação do PE. Entre estas técnicas destacam-se o desenvolvimento de copolímeros ou blendas de polietileno com monômeros ou polímeros, respectivamente, que possuam grupo funcional orgânico cromóforo oxigenado intrínseco. Outra forma de promover a introdução destes grupos funcionais é através da utilização de agentes oxidantes, os quais, além de introduzir os respectivos grupos oxigenados, também promovem as reações autocatalíticas de oxidação do polímero. Roy e colaboradores [58] avaliaram a influência do permanganato de potássio, persulfato de potássio e peróxido de benzoíla, como agentes oxidantes, relativo à introdução de grupos cromóforos oxigenados na superfície do PEBD e ao conseqüente desempenho em processos de degradação fotooxidativos. Os ensaios de degradação oxidativa foram monitorados por análises de resistência sob tração, espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X e calorimetria diferencial por varredura e os resultados mostraram que, após o tratamento do PEBD com os agentes oxidativos, o polímero apresentou elevação da quantidade de oxigênio, devido à introdução, na molécula, dos grupos funcionais orgânicos oxigenados (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres), mas não apresentou variação significativa na morfologia, sendo que o peróxido de benzoíla é o agente que promoveu o maior aumento da quantidade de oxigênio no PEBD. Relativo aos processos de degradação abióticos (foto e termooxidação), os resultados mostraram que as amostras tratadas com os agentes oxidantes foram degradadas com maior intensidade, indicando que estes agentes colaboram com a etapa de iniciação nos processos autocatalíticos de oxidação através do oxigênio nascente

(permanganato de potássio), radical hidróxido (persulfato de potássio) e radical alquila (peróxido de benzoíla). A ação dos agentes oxidantes foi mais pronunciada na fotooxidação acelerada, visto que os grupos funcionais orgânicos oxigenados também atuam como cromóforos [58].

Amostras de PEBD e PELBD, contendo 0,2%, em peso, de estearato de cálcio e estearato de ferro (agentes pró-degradantes), foram expostos à fotodegradação e os resultados foram relatados por Pablos e colaboradores [55]. Estas amostras foto-degradadas foram submetidas a processos de degradação biótica (30 e 45°C e em dois sistemas de microrganismos) em estudos realizados por Abrusci e colaboradores [59]. Os ensaios foram monitorados por análises de cromatografia por exclusão de tamanho, espectroscopia no infravermelho, ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura e emissão de quimioluminescência e os resultados mostraram que a formação de biofilme é mais intensa nas amostras que foram previamente foto-degradadas e que o caráter hidrofílico da superfície do PELBD aumenta após a degradação biótica, indicando que os processos oxidativos também são promovidos pelo biofilme, principalmente nas amostras contendo aditivo pró-degradante, destacando-se as amostras com estearato de ferro. Análises de espectroscopia no infravermelho da superfície das amostras mostraram bandas de absorção relacionadas a substâncias protéicas e polissacarídeos produzidos pelos microrganismos. Os resultados mostraram que a biodegradação é mais intensa a 45°C e na presença dos agentes pró-degradantes, os quais apresentaram valores muito próximos. De acordo com os resultados, o uso de agente pró-degradante, estearato de ferro ou estearato de cálcio, promove a degradação abiótica e, com isto, aumenta a taxa de biodegradação do PEBD e PELBD [59].

A maioria dos estudos sobre agentes pró-degradantes em polietileno são relativos à presença do aditivo disperso na matriz polimérica. Entretanto, Konduri e colaboradores [60] estudaram a influência dos agentes pró-degradantes sobre a superfície do PEBD em processos de degradação abiótica (fotodegradação acelerada) e biótica. Amostras de filmes de PEBD foram tratados quimicamente com soluções de agentes pró-degradantes (estearatos de Fe, Mn, Co e Ti) e, após o tratamento químico, as amostras foram expostas

à radiação UV e, posteriormente, submetidas à degradação biótica. Os estudos foram monitorados por propriedades mecânicas em tração, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, determinação de perda de massa e concentração de biomassa. Os resultados mostraram que a degradação biótica das amostras tratadas quimicamente com agentes pró-degradantes foi significativamente superior às amostras não tratadas ou apenas expostas à radiação UV e que a biodegradação do PEBD é significativamente superior na presença dos agentes pró-degradantes (estearato de Mn > Ti > Fe > Co). Os resultados de espectroscopia no infravermelho indicam que os fragmentos oxigenados produzidos na etapa abiótica foram consumidos pelo microrganismo na etapa biótica de degradação [60].

O grande desafio do agente pró-degradante é o equilíbrio entre a garantia de desempenho do produto durante o uso e a promoção da biodegradação em conformidade com as normas vigentes. Jakubowicz e colaboradores [61], através do estudo da cinética da degradação abiótica e biótica, determinaram a correlação entre o tempo de vida útil e o percentual de mineralização para algumas formulações de PEBD com o agente pró-degradante comercial P-Life (diferentes concentrações não especificadas), o qual é fundamentado em sal de manganês. A degradação abiótica foi monitorada por ensaios mecânicos em tração e cromatografia por exclusão de tamanho e os resultados mostraram que, para um determinado filme de PEBD, se a vida útil a 70°C for de uma semana, dependendo do tipo de pró-degradante e concentração utilizada (determina a energia de ativação do processo de degradação abiótico), a vida útil a 23°C pode ser de dois ou sete anos. Relativo à degradação biótica, os resultados mostraram que a biodegradação é significativamente mais eficiente em solo do que em sistema de compostagem e que a cinética de biodegradação é diferente entre os dois sistemas. No solo a cinética é típica (etapas de indução, exponencial, linear e saturação), enquanto que na compostagem a biodegradação apresentou apenas dois estágios (exponencial e linear). A significativa diferença da biodegradação do PEBD, relativo aos meios de incubação, pode ser devido à

constituição microbiana de cada um dos meios (solo e sistema de compostagem) onde ocorreu a degradação biótica [61].

O equilíbrio entre a vida útil e uma eficiente biodegradação de um determinado produto polimérico, contendo agente pró-degradante fundamentado em metal de transição, pode ser ajustado através do uso de estabilizantes. Focke e colaboradores [62] avaliaram o comportamento do PEBD, contendo estearatos de metal de transição (cobalto III, cobre II, ferro II e ferro III), com e sem estabilizantes em processo de degradação abiótico (fotooxidação acelerada). A degradação foi monitorada por espectroscopia no infravermelho e os resultados mostraram que a adição de estearato metálico (0,2% em peso de estearato) acelera a fotooxidação na seguinte ordem:  $\text{Co} > \text{Fe(II)} \cong \text{Fe(III)} > \text{Cu}$ . O estearato de Fe(II) e o estearato de Fe(III) apresentam, aproximadamente, a mesmo comportamento, indicando que o estado de oxidação do Fe, relativo à concentração de estearato avaliada, não interfere na taxa de fotooxidação do PEBD, conforme também demonstrou Roy e colaboradores [50]. Os pesquisadores também avaliaram a influência da concentração (0,1%, 0,2% e 0,4% em peso de estearato) do estearato de cobalto (III) na fotooxidação do PEBD e os resultados mostraram que a intensidade de fotooxidação aumenta com o aumento da concentração do estearato, para o intervalo de concentração e tempo de exposição (200 horas) avaliado. Os ensaios com os estabilizantes foram realizados em PEBD contendo estearato de cobalto (III) e os resultados mostraram que os desativadores de metal não inibem a ação do agente pró-degradante, enquanto que as aminas estericamente impedidas (HALS) e os antioxidantes fundamentados em fosfatos e fosfitos retardam o processo de degradação abiótica (fotooxidação acelerada). Os resultados também mostraram que a adição de, relativamente, alta concentração de antioxidantes com HALS inibem, significativamente, a ação do estearato de cobalto (III), principalmente na proporção de 5:3 de antioxidante e HALS, respectivamente [62].

Relativo ao meio ambiente, o destino final mais adequado de um produto fabricado com polímero termoplástico é a reciclagem mecânica, a qual, além de revalorizar o material, retém carbono no estado sólido. Entretanto, a reciclagem

mecânica de polímeros termoplásticos envolve, muitas vezes, processos térmicos, nos quais o polímero experimenta temperaturas relativamente elevadas e, com isto, podem sofrer degradação termooxidativa. A presença do agente pró-degradante no polímero pode intensificar a degradação do material em processos de reciclagem mecânica que envolva temperaturas relativamente elevadas. Jakubowicz e colaboradores [63] estudaram a influência da presença do agente pró-degradante no desempenho do PEBD (puro, misturado com PEBD aditivado com pró-degradante, misturado com PEBD aditivado com estabilizante Irganox 1010 e misturado com PEBD reprocessado) sob condições termooxidativas (reduzido fluxo de ar a 70°C). O estudo foi monitorado por análises de calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia no infravermelho e ensaios mecânicos sob tração e os resultados mostraram que a adição de estabilizante aumenta, significativamente, a resistência à termooxidação do PEBD. Os resultados também mostram que o aumento da fração de PEBD contendo pró-degradante, na blenda com PEBD puro, diminui significativamente o tempo de vida útil do produto fabricado com a blenda. Entretanto, relativo às blendas estabilizadas, a redução do tempo de vida útil só é significativo na mistura contendo 20% de PEBD com pró-degradante. Os resultados de espectroscopia no infravermelho, assim como os ensaios mecânicos, mostraram que a termooxidação aumenta com o aumento da fração de PEBD contendo pró-degradante, principalmente se o PEBD com pró-degradante tenha sido submetido a algum processo oxidativo de degradação (reciclagem mecânica, por exemplo), indicando que, quanto maior a quantidade de carbonila presente no polímero, maior será a geração de mais carbonila no processo termooxidativo. Por outro lado, em função dos resultados de tempo e temperatura, o tempo de vida útil, à temperatura ambiente, para produtos fabricados com as blendas PEBD estabilizado/PEBD pró-degradante e PEBD estabilizado/pré-oxidado PEBD pró-degradante são de 10 e 3,5 anos, respectivamente e, portanto, a utilização de pequenas frações de PEBD pró-degradante ou pré-oxidado PEBD pró-degradante não interfere, significativamente, no tempo de vida útil do produto fabricado com estas blendas [63].

Maryudi e colaboradores [64] estudaram a influência da concentração (entre 0 e 1%, em massa) do estearato de manganês na degradação termo e fotooxidativa (ensaio de intemperismo acelerado) do PEAD durante 1.000 horas de exposição. As formulações foram preparadas em extrusora de rosca dupla co-rotante e os corpos de prova, submetidos ao ensaio de intemperismo acelerado, foram moldados por processo de injeção para atender os requisitos do ensaio de tração conforme norma ASTM D638-08. O monitoramento da degradação do material foi realizado por espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), propriedade mecânica (deformação na ruptura), variação da massa molar (massa molar viscosimétrica) e análise termogravimétrica-TGA (estabilidade térmica). Os resultados mostram que o estearato de manganês promove a degradação do PEAD sob intemperismo acelerado e que a degradação é diretamente proporcional à concentração do pró-degradante. Após 1.000 horas de exposição ao intemperismo acelerado a amostra contendo 1% de estearato de manganês apresentou redução de 96,3% na deformação na ruptura e redução de 88,5% na massa molar, enquanto que o PEAD puro apresentou, no mesmo intervalo de tempo de ensaio, redução de 65,2% e 42,5%, respectivamente. Os resultados também mostram que, após os processos de preparação das formulações (extrusão) e corpos de prova (injeção), a condição, relativa à degradação, das amostras são, relativamente, iguais, indicando que a degradação, se ocorreu, nos processos de transformação foi igual para todas as formulações [64].

A maneira mais utilizada para incorporar os metais de transição em polímeros é na forma de sal orgânico, principalmente os estearatos metálicos. Entretanto, outros sais orgânicos também são estudados, como o laurato de manganês, o qual foi, também, avaliado por Maryudi e colaboradores [65] em PEAD. Neste estudo os pesquisadores estudaram a influência da concentração (entre 0 e 1%, em massa) do laurato de manganês na degradação termooxidativa (estufa a 70°C) do PEAD durante 1.000 horas. Assim como para o estearato de manganês, para o estudo do laurato de manganês os autores preparam as formulações em extrusora de rosca dupla co-rotante e os corpos de prova, submetidos à termooxidação em estufa a 70°C, foram moldados por

processo de injeção para atender os requisitos do ensaio de tração conforme norma ASTM D638-08. O monitoramento da degradação do material foi realizado por espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), propriedade mecânica (resistência à tração e deformação na ruptura), variação da massa molar (massa molar viscosimétrica), índice de fluidez (MFI) e análise termogravimétrica-TGA (estabilidade térmica). Os resultados mostram que o laurato de manganês promove a aceleração do processo termooxidativo ao PEAD em estufa a 70°C e que a degradação é diretamente proporcional à concentração do laurato de manganês. A ação pró-degradante do laurato de manganês ao PEAD é significativa. Após 1.000 horas de exposição, enquanto o PEAD puro apresenta redução de, aproximadamente, 8% e 16% na resistência à tração e deformação na ruptura, respectivamente, a formulação contendo 1% de laurato de manganês apresenta redução de, aproximadamente, 43% e 56% nas respectivas propriedades mecânicas. A variação da massa molar também mostra o significativo efeito pró-degradante do laurato de manganês, onde, após 1.000 horas de exposição, o PEAD puro apresenta redução da massa molar de, aproximadamente, 20%, enquanto que a formulação contendo 1% do pró-degradante apresenta redução da massa molar de, aproximadamente, 67%. O reflexo da redução da massa molar é claramente observado na variação do índice de fluidez do PEAD, o qual aumenta com o aumento da concentração do laurato de manganês e com o aumento do tempo de termooxidação a 70°C. Assim como para o estearato de manganês em trabalho anterior [64], os resultados também mostram que os processos de preparação das formulações (extrusão) e corpos de prova (injeção) atuam, relativo à degradação, de forma igual em todas as formulações, pois os resultados dos métodos de monitoramento no tempo zero são iguais para todas as formulações [65].

## **2.2 Síntese da Revisão**

As pesquisas relacionadas à biodegradação do polietileno, apresentadas neste projeto, mostraram que a efetiva assimilação, pelos microrganismos,

ocorre quando a molécula de PE possui tamanho inferior a 500 g/mol. Os estudos também revelaram que, para o PEAD, massas molares médias entre 2.000 e 3.000 g/mol apresentam significativa fração de fragmentos com massa molar inferior a 500 g/mol e que as ramificações dificultam a biodegradação do PE [22, 38, 39]. Os estudos realizados com agentes pró-degradantes, fundamentados em metal de transição, mostraram que estes agentes promovem a degradação oxidativa (termo e foto) do polietileno, evidenciada, principalmente, através do aumento de grupos orgânicos funcionais oxigenados (cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos). Os agentes são normalmente utilizados na forma de sais orgânicos (estearatos) e os metais mais comuns são o ferro, manganês e cobalto. Outros metais também foram avaliados, como o cálcio, alumínio e titânio [40-45, 47-57, 59-65].

Fundamentalmente, a biodegradação do PE ocorre, primeiramente, devido à redução gradual da massa molar, em função dos processos de degradação oxidativa, e, posteriormente, assimilação dos fragmentos oxigenados pelos microrganismos e, desta forma, a função do microrganismo não é de reduzir a massa molar, a função do microrganismo é de consumir os produtos da degradação oxidativa do PE [40-42, 47,48]. A avaliação da biodegradação dos produtos da degradação oxidativa do PE, realizada através da extração destes produtos com solvente, mostrou que os fragmentos contendo grupos orgânicos oxigenados são rapidamente consumidos por microrganismos, enquanto que as amostras que tiveram seus fragmentos oxigenados extraídos não apresentaram biodegradação [41]. Amostras de PE submetidas à biodegradação parcial apresentaram aumento da massa molar média, indicando que os fragmentos oxigenados foram consumidos pelos microrganismos [40]. Em processos de biodegradação do PE, o índice de carbonila diminui em função do tempo de incubação, enquanto que o índice de insaturação aumenta, concordando com a proposta de mecanismo de biodegradação (Figura 1.6) [40-42, 60]. Estudos demonstraram que a termooxidação e a fotooxidação do PE aumentam em função do aumento da concentração do pró-degradante, fundamentado em metal de transição, na matriz polimérica [40, 43, 51, 52, 54, 62, 64, 65]. Em processos

termooxidativos, a degradação abiótica aumenta com o aumento da temperatura [42, 44] e com a pré-exposição das amostras à radiação UV e, quanto maior a pré-exposição, maior a termooxidação, mesmo na ausência da luz [53]. Por outro lado, a concentração de O<sub>2</sub>, no intervalo estudado (entre 5 e 20%), não influencia no processo de termooxidação do PE contendo agente pró-degradante [43]. Alguns estudos mostram que a presença de umidade intensifica a degradação abiótica oxidativa, mas o teor de umidade (intervalo estudado entre 60 e 100% de umidade relativa) não interfere na intensidade da degradação [44, 49]. Entretanto, estudos realizados por Chiellini e colaboradores [47] mostram que o tempo de indução para geração de carbonila, para algumas amostras, aumenta na presença de umidade, mas a degradação abiótica oxidativa não é influenciada pela ausência ou presença de umidade. A umidade promove a hidrólise dos ésteres formados durante a degradação abiótica oxidativa, diminuindo a quantidade desta espécie na amostra [44].

Alguns estabilizantes como aminas e fenólicos não interferem na ação dos aditivos pró-degradantes, fundamentados em metal de transição, em processos de fotooxidação do PEBD. Entretanto, a presença destes estabilizantes garante a estabilidade do PEBD em processos térmicos de transformação [52]. Por outro lado, estudos mostram que os desativadores de metais não interferem na fotooxidação do PE contendo pró-degradante, mas as aminas, fosfatos e fosfitos retardam o processo fotooxidativo [62]. O uso de estabilizante específico mantém a qualidade mecânica de produtos fabricados com PEBD contendo pequenas frações deste polímero reprocessado e aditivado com pró-degradante [63]. Além dos estabilizantes, alguns produtos de excreção microbiana e o oxigênio podem desativar os metais de transição e, com isto, diminuir os produtos da degradação abiótica oxidativa do PE [44].

O principal mecanismo de ação do metal de transição está relacionado à decomposição de hidroperóxidos e, com isto, acelera o processo oxidativo de degradação. A transição entre os estados de oxidação do metal promove o mecanismo de decomposição. A influência do estado de oxidação de alguns metais (Co, Fe, Mn), relativo a termo e fotooxidação, foi avaliada e os

resultados mostraram que o estado de oxidação não interfere, para a mesma concentração de estearato (0, 2 e 0,5%), nos processos de degradação oxidativos do PE [50, 62]. Os metais de transição mais utilizados, principalmente na forma de estearatos, são o Mn, Co, Fe e Ti. Entretanto outros metais também são empregados como o Ca e Cu. Em processos de fotooxidação o desempenho dos metais, como pró-degradantes, é semelhante, mas na termooxidação a sequência de desempenho é  $Co > Mn > Fe$  [50]. Entretanto, estudos mostraram que o Co foi superior ao Fe em fotooxidação do PE e o Fe apresentou desempenho superior ao Cu neste mesmo estudo [62]. O Fe e o Ca foram comparados, como pró-degradantes, em fotooxidação do PE e o Fe apresentou melhor desempenho, seja na fotooxidação natural ou acelerada [55]. Quando a avaliação do desempenho dos metais é realizada em função das etapas abiótica (fotooxidação) e biótica, a sequência de desempenho é  $Mn > Ti > Fe > Co$  [60]. Apesar do Co apresentar melhor desempenho, como pró-degradante, em processos abióticos (termooxidativos e fotooxidativos) [50, 62], este metal pode atuar como inibidor do processo biótico de degradação e, com isto, o desempenho do Co, relativo à associação das etapas abiótica e biótica, é inferior aos outros metais avaliados [54, 60]. O  $TiO_2$  é normalmente utilizado como pigmento branco e, além da atuação estética, este óxido pode promover a degradação oxidativa do PE. Estudos mostraram que os processos de termooxidação e fotooxidação do PE são acelerados em função do aumento da concentração e em função da diminuição do tamanho de partícula do  $TiO_2$ . Os estudos também mostraram que a forma anatase do  $TiO_2$  promove maior oxidação ao PE quando comparada à forma rutilo [56, 57]. Quanto aos tipos de polietilenos, a intensidade de degradação abiótica oxidativa segue a seguinte ordem:  $PEBD > PELBD > PEAD$ . A maior resistência aos processos oxidativos de degradação do PEAD é função da menor quantidade de carbono terciário nas moléculas [51, 54, 55]. Agentes oxidantes como o permanganato de potássio, persulfato de potássio e peróxido de benzoíla aceleram os processos abióticos de degradação oxidativa no PE, principalmente a fotooxidação, uma vez que os grupos orgânicos funcionais oxigenados atuam como grupos cromóforos [58].

Os estudos apresentados mostram que a redução da massa molar e a introdução de oxigênio (aumento de até 5% do peso) nas moléculas do PE são funções da etapa abiótica de degradação oxidativa e, estas funções são fundamentais para o desenvolvimento da etapa biótica, na qual os microrganismos consomem os fragmentos oxigenados produzidos na etapa abiótica. Portanto, qualquer processo, produto ou procedimento que promova a degradação abiótica oxidativa do PE, também promoverá a degradação biótica deste polímero [42, 43, 47, 48, 49, 54, 59]. Por outro lado, o produto fabricado com o polímero, o qual se destina à biodegradação, precisa cumprir um período de utilização dentro de seu ciclo de vida e, para isto, deve garantir um tempo de vida útil antes que a degradação abiótica comprometa suas propriedades mecânicas e através da cinética da termooxidação é possível prever a durabilidade do produto, relativo a uma determinada propriedade mecânica, como a alongação na ruptura, por exemplo [43, 61]. O equilíbrio entre degradação abiótica oxidativa e desempenho mecânico durante a vida útil pode ser administrado através da quantidade e tipo de agente pró-degradante e/ou estabilizante utilizados na formulação do material polimérico [62, 63].

A Revisão Bibliográfica apresentada neste estudo evidenciou algumas lacunas relativas ao conhecimento sobre a utilização de agentes pró-degradantes, fundamentados em metal de transição, em poliolefinas. A carência de conhecimento sobre o comportamento do PEAD com agentes pró-degradantes é uma das mais importantes lacunas que este estudo preenche. Os resultados obtidos são inéditos e importantes, pois colaboram com o entendimento e, conseqüentemente, facilitam a aplicação desta classe de aditivos em produtos fabricados com PEAD. Outra lacuna preenchida por esta Tese é o estudo da influência da concentração do metal de transição, no intervalo entre 50 e 200mg/Kg, na degradação do PEAD, pois este intervalo de concentração é normalmente utilizado em formulações comerciais. O efeito do estado de oxidação do metal de transição na ação pró-degradante do aditivo não está completamente elucidado, uma vez que os resultados obtidos avaliam este efeito para concentrações iguais de estearato, enquanto que este estudo apresenta resultados da degradação termooxidativa e ao intemperismo

acelerado do PEAD utilizando concentrações, estatisticamente, iguais de FeII e FeIII. Os resultados obtidos neste estudo colaborarão com o aumento do conhecimento relativo à degradação, principalmente termooxidativa e fotooxidativa, do PEAD contendo agentes pró-degradantes fundamentados nos metais de transição ferro e manganês.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

I. Polietileno de alta densidade (PEAD): produzido (sistema de catálise Ziegler-Natta) pela empresa Braskem, sob o código GM9450F, o qual apresenta distribuição bimodal de massas molares, índice de fluidez (ASTM D1238) de 0,33g/10 min (190°C e 5Kg) e 9,3g/10min (190°C e 21,6Kg) e densidade (ASTM D792) de 0,952g/cm<sup>3</sup>.

II. Estearato de manganês: número CAS 3353-05-7, fórmula molecular C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>Mn, massa molar igual a 621,89g/mol, temperatura de fusão entre 100°C e 110°C, pureza de 99,99%, umidade máxima de 2%, tamanho de partícula 99%, no mínimo, em 200 mesh.

III. Estearato de ferro II: número CAS 2980-59-8, fórmula molecular C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>Fe, massa molar igual a 622,81g/mol, temperatura de fusão entre 78°C e 83°C, pureza entre 95% e 100%, umidade máxima de 3%, tamanho de partícula 95%, no mínimo, em 200 mesh.

IV. Estearato de ferro III: número CAS 555-36-2, fórmula molecular C<sub>54</sub>H<sub>105</sub>O<sub>6</sub>Fe, massa molar igual a 906,25g/mol, temperatura de fusão entre 90°C e 99°C, pureza entre 95% e 100%, tamanho de partícula 99%, no mínimo, em 200 mesh.

V. Aditivo pró-degradante comercial d2w<sup>®</sup> 93389: concentrado de agente pró-degradante fundamentado em sal orgânico de manganês, estabilizantes e elemento marcador rastreável em PEBD, índice de fluidez de 33,84 g/10min (ASTM D1238, 190°C/2,16Kg), fornecido pela Empresa RES Brasil Ltda (distribuidora oficial da Empresa Symphony Environmental Technologies plc, fabricante do aditivo).

VI. Cal Absorvedora de CO<sub>2</sub>, isenta de hidróxido de sódio (NaOH) e de hidróxido de potássio (KOH), fornecida pela Empresa Atrasorb Indústria de Produtos Hospitalares Ltda.

VII. Solução padronizada de KOH (hidróxido de potássio) 0,2N em água destilada isenta de CO<sub>2</sub>, solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,1N em

água destilada isenta de CO<sub>2</sub>, solução de ftalato ácido de potássio (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOKCOOH) 0,2N em água destilada isenta de CO<sub>2</sub>, solução de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,1N em água destilada isenta de CO<sub>2</sub>, solução de cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) 1,0N em água destilada isenta de CO<sub>2</sub>, solução indicadora de vermelho de metila e solução indicadora de fenolftaleína.

**VIII.** Solo UFSCar, coletado conforme norma ABNT NBR 14283 [66] em área de reserva florestal da Universidade Federal de São Carlos, localizada na Rodovia Washington Luis, Km 235, Município de São Carlos, Estado de São Paulo, Brasil. As coordenadas de identificação do centro da área (aproximadamente 400m<sup>2</sup>) de coleta são 21,984658°/Sul e 47,881423°/Oeste.

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Preparação das formulações**

Antes do processo de extrusão, para preparação das formulações, o PEAD foi submetido ao processo de micronização no Micronizador Envitec ME-45 para aumentar a eficiência da mistura física entre o PEAD e os aditivos (estearatos de ferro II, ferro III e manganês), os quais foram fornecidos na forma de pó.

As formulações contendo PEAD micronizado e os agentes pró-degradantes, estearato de manganês-II, estearato de ferro-II e estearato de ferro-III, foram produzidas em uma extrusora de rosca dupla corrotante marca Process Equipment and Systems MP-2019 e a configuração das roscas está apresentada na Figura 3.1. A formulação que contém o aditivo d2w<sup>®</sup>, em função de ser um concentrado do sal orgânico de Mn disperso em PEBD e por recomendação do fabricante, não foi submetida à preparação das formulações e o aditivo foi incorporado ao PEAD na mesma etapa de produção do filme e, com isto, foi submetida a apenas um processo de extrusão (produção do filme). A mistura física do d2w<sup>®</sup> com PEAD foi realizada com ambos os produtos na forma de grão. A Tabela 3.1 apresenta a concentração nominal dos metais

ferro e manganês nas respectivas formulações. As condições de processamento para a preparação das formulações estão descritas a seguir.

- Perfil de temperatura:

Região 1 (alimentação) - 170°C;

Região 2 - 175°C;

Região 3 - 180°C;

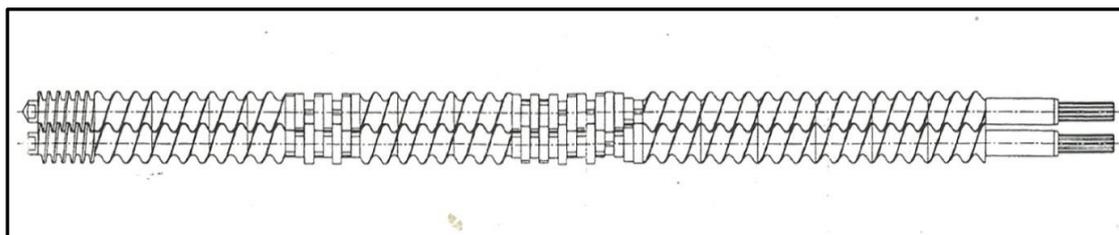
Região 4 - 185°C;

Região 5 (cabeçote) - 195°C.

- Rotação da rosca - 160rpm;

- Vazão do alimentador – 1.068±22 g/hora.

- Tempo de residência do polímero no sistema cilindro/rosca e cabeçote - 64±2 segundos.



**Figura 3.1** Configuração das roscas da extrusora rosca dupla corrotante Process Equipment and Systems MP-2019.

**Tabela 3.1** Proposta de concentração dos metais ferro e manganês para preparação das formulações de PEAD com os respectivos agentes pró-degradantes.

<b>Formulação</b>	<b>Fe (mg/Kg de PEAD)</b>	<b>Mn (mg/Kg de PEAD)</b>
PEAD Puro	Zero	Zero
FeII-90	50	Zero
FeII-195	150	Zero
FeII-404	300	Zero
FeIII-438	300	Zero
MnII-45	zero	50
MnII-191	Zero	150
MnII-374	Zero	300
d2w-34*	*	*

(\*) Formulação d2w-34: adição de 1%, em peso, do aditivo comercial d2w<sup>®</sup> ao PEAD.

### 3.2.2 Extrusão de filmes planos de PEAD

Todos os corpos de prova utilizados no trabalho foram extraídos de filmes produzidos na extrusora de rosca dupla corrotante marca Process Equipment and Systems MP-2019 (configuração das roscas está apresentada na Figura 3.1) em conjunto com a unidade de estiramento (puxador) marca AX Plásticos, modelo Chill Roll 16, e matriz de filme plano de 220mm de largura marca AX Plásticos. A espessura dos filmes é de  $47\pm 6\mu\text{m}$  e as condições de processamento foram:

- Perfil de temperatura:
  - Região 1 (alimentação) -  $170^{\circ}\text{C}$ ;
  - Região 2 -  $175^{\circ}\text{C}$ ;
  - Região 3 -  $180^{\circ}\text{C}$ ;
  - Região 4 -  $185^{\circ}\text{C}$ ;
  - Região 5 (cabeçote) -  $190^{\circ}\text{C}$ ;
  - Região 6 (matriz filme plano) –  $195^{\circ}\text{C}$ .
- Rotação da rosca - 120rpm.
- Vazão do alimentador –  $631\pm 3$  g/hora.
- Velocidade linear do rolo Puxador – 1.555mm/min.
- Velocidade linear do Rolo 1 – 1.555mm/min.
- Velocidade linear do Rolo 2 – trabalho livre (sem tração).
- Pressão do ar de resfriamento –  $35\text{lb}/\text{in}^2$ .
- Temperatura do ar de resfriamento –  $28^{\circ}\text{C}$ .
- Tempo de residência do polímero no sistema cilindro/rosca, cabeçote e matriz -  $179\pm 4$  segundos.

Os corpos de prova utilizados no monitoramento (ensaio mecânico, IR e SEC) foram extraídos a partir do filme extrudado ( $47\pm 6\mu\text{m}$ ) utilizando-se o equipamento de corte marca Frank Prüfgeräte, modelo GmbH. Os corpos de prova foram cortados com largura de 25,4mm.

### 3.2.3 Caracterização dos filmes planos de PEAD

A caracterização dos filmes, antes dos processos abióticos de degradação (termooxidação em estufa a 60°C e 80°C e intemperismo acelerado), foi realizada 24 horas após a produção dos filmes. Nestas 24 horas, os filmes foram armazenados em ambiente a 23°C e isento de luz. O objetivo da caracterização foi avaliar a influência dos processamentos (preparação das formulações e produção dos filmes) nas formulações e obter as propriedades no tempo “zero” relativo às degradações termooxidativas e fotooxidativas, subsequentes.

A quantidade de metais de transição (Fe e Mn) existente nas formulações foi determinada nos filmes extrudados utilizando-se a técnica, não destrutiva, de Fluorescência de Raios-X, executada no equipamento marca HELMUT FISCHER®, modelo FISCHERSCOPE® X-RAY XDV®-SDD. Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas, em todas as formulações, no equipamento marca TA Instruments, modelo Q2000, taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperatura entre 30°C e 160°C, para fundamentar a definição da temperatura máxima do processo termooxidativo em estufa. A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial também foi utilizada para determinação, em todas as formulações, da cristalinidade dos filmes no tempo zero. O cálculo para determinação da porcentagem de cristalinidade (%Cr) nos filmes de PEAD é realizado através da relação entre os calores de fusão experimental (ensaios de DSC) e teórico ( $\Delta H_{f-PEteórico} = 69$  cal/g ou 289 J/g [13]). As propriedades mecânicas no tempo zero foram obtidas a partir de ensaio mecânico de tração realizados na Máquina Universal de Ensaio, marca Instron, modelo 5569, distância inicial entre garras igual a 50mm, velocidade do ensaio igual a 500mm/min e largura e espessura dos corpos de prova iguais a 25,4mm e  $47 \pm 6 \mu\text{m}$ , respectivamente, conforme norma ASTM D882-12 [67]. O Cromatógrafo Viscotek, modelo GPC5351US – Viscotek Automated Conventional HT-GPC System, o qual determina alterações da massa molar por exclusão de tamanho – SEC, foi utilizado para determinar a massa molar dos filmes no tempo zero. Nas análises de SEC utilizou-se o solvente triclorobenzeno (TCB) e as condições de análise foram: temperatura de solubilização e de ensaio foi de 150 °C e vazão nas bombas principal e

auxiliar de 1ml/min. O solvente foi pré-estabilizado com 1% de 2,6-di-terc, butil-4-metilfenol (BHT). O tempo de solubilização e de ensaio cromatográfico para cada amostra foi de 30 minutos e 15 minutos, respectivamente. Foi utilizado, para realização dos ensaios de SEC, uma pré-coluna e 3 colunas marca Shodex, modelo HT-806M-Leito Misto, com limite de exclusão de 20.000.000 g/mol (faixa de permeação entre, aproximadamente, 500 g/mol e 10.000.000 g/mol).

### **3.2.4 Degradação Abiótica**

#### **3.2.4.1 Termooxidação em estufa a 80°C**

Amostras, na forma de filmes ( $47\pm 6\mu\text{m}$  de espessura), de todas as formulações foram submetidas ao envelhecimento térmico em estufa marca Marconi, modelo MA-037/5 e temperatura de  $80\pm 1^\circ\text{C}$ . O monitoramento da degradação foi realizado por espectroscopia no infravermelho (triplicata) e SEC (tempo “zero” e 5.358 horas).

#### **3.2.4.2 Termooxidação em estufa a 60°C**

Amostras, na forma de filme ( $47\pm 6\mu\text{m}$  de espessura), de todas as formulações foram submetidas ao envelhecimento térmico em estufa marca Tecnal, modelo TE-393/2 e temperatura de  $60\pm 1^\circ\text{C}$ . A degradação das amostras foi monitorada por espectroscopia no infravermelho (triplicata) e SEC (tempo “zero” e 7.774 horas). A degradação termooxidativa ( $60^\circ\text{C}$  de temperatura) das formulações PEAD Puro, FeII-404, MnII-191, MnII-374 e d2w-34 também foi monitorada por ensaio mecânico de tração conforme norma ASTM D882-12 [67] e ASTM D3826-98 [69].

#### **3.2.4.3 Ensaio de Intemperismo Acelerado em Q-UV**

Corpos de prova, na forma de filme ( $47\pm 6\mu\text{m}$  de espessura), de todas as formulações foram submetidos, durante 144 horas, ao envelhecimento acelerado no equipamento marca Comexim, modelo C-UV Híbrido e radiação eletromagnética UV-B 313nm, conforme a norma ASTM G154-ciclo 3 (três) [69], o qual promove intenso processo de degradação oxidativa (termooxidação e fotooxidação). O ciclo 3 da norma ASTM G154 consiste no regime de 8 (oito) horas de radiação a  $70^\circ\text{C}$  e 4 (quatro) horas de condensação a  $50^\circ\text{C}$ . O monitoramento da degradação foi realizado por espectroscopia no infravermelho (triplicata).

#### **3.2.4.4 Técnicas de monitoramento da degradação**

O monitoramento por infravermelho foi realizado no Espectrofotômetro de Infravermelho marca Nicolet, modelo 6700, resolução igual a  $2\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras. A quantificação da degradação abiótica foi realizada, em triplicata, por determinação do índice de carbonila (IC) a partir da razão entre as absorções em  $1713\text{cm}^{-1}$  (vibração por estiramento da ligação C=O de grupos cetona) e  $730\text{cm}^{-1}$  (vibração rotacional de grupos  $\text{CH}_2$ ). A escolha da absorção em  $730\text{cm}^{-1}$ , como referência ao PEAD, é função da estabilidade e intensidade da absorção apresentada em todo o intervalo de tempo de ensaio termooxidativo. Para o monitoramento dos ensaios de termooxidação em estufa a  $80^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  de temperatura, as amostras (em triplicata) foram extraídas dos filmes extrudados e fixadas em suportes de celulose enrijecida (papel cartão) e alojadas nas respectivas estufas. Para o monitoramento do ensaio de intemperismo acelerado as amostras, extraídas dos filmes extrudados, foram fixadas em suportes de alumínio semi-flexível (cartão de alumínio) e alojadas no equipamento de intemperismo acelerado (Q-UV). Nos respectivos tempos (ver resultados) de monitoramento, as amostras foram retiradas e, após a obtenção do espectro de infravermelho, as amostras retornavam ao respectivo equipamento (estufa ou Q-UV) para continuar o ensaio de degradação (ensaio não destrutivo).

No monitoramento por SEC, os corpos de prova que foram submetidos à termooxidação em estufa, foram pesados e introduzidos em recipientes (tubo de vidro – vial) específicos para análise de SEC. Os recipientes, destampados, foram alojados nos respectivos equipamentos para os ensaios oxidativos de degradação. Para as análises de SEC utilizou-se o Cromatógrafo Viscotek, modelo GPC5351US – Viscotek Automated Conventional HT-GPC System, o qual determina alterações da massa molar por exclusão de tamanho - SEC. Nas análises de SEC utilizou-se o solvente triclorobenzeno (TCB) e as condições de análise foram: temperatura de solubilização e de ensaio foi de 150 °C e vazão nas bombas principal e auxiliar de 1ml/min. O solvente foi pré-estabilizado com 1% de BHT. O tempo de solubilização e de ensaio cromatográfico para cada amostra foi de 30 minutos e 15 minutos, respectivamente. Foi utilizado, para realização dos ensaios de SEC, uma pré-coluna e 3 colunas marca Shodex, modelo HT-806M-Leito Misto, com limite de exclusão de 20.000.000 g/mol (faixa de permeação entre, aproximadamente, 500 g/mol e 10.000.000 g/mol).

O monitoramento por ensaio mecânico de tração foi realizado na Máquina Universal de Ensaio, marca Instron, modelo 5569, distância inicial entre garras igual a 50mm, velocidade do ensaio igual a 500mm/min e largura e espessura dos corpos de prova iguais a 25,4mm e 47±6µm, respectivamente. Os procedimentos do ensaio mecânico de tração seguiram a norma ASTM D882 [67] e o monitoramento da degradação das amostras seguiu as diretrizes da norma ASTM D3826 [68], a qual considera degradada a amostra que apresentar 75%, ou mais, dos corpos de prova com deformação na ruptura menor ou igual a 5%. Neste ensaio foram utilizados 8 (oito) corpos de prova para cada respectivo tempo de ensaio termooxidativo de degradação.

### **3.2.5 Degradação Biótica**

Após o processo abiótico de degradação, amostras das formulações PEAD Puro tempo zero, MnII-191 termooxidada em estufa por 4.545h a 80°C e MnII-191 termooxidada em estufa por 7.750h a 60°C, foram submetidas à

degradação biótica, a qual se desenvolveu em solo padronizado (item VIII em Materiais) acondicionados, solo e amostras, em respirômetros de Bartha conforme a norma NBR ABNT 14283 [66]. O formato e as características do Respirômetro de Bartha é apresentado na Figura 3.2. A celulose microcristalina foi utilizada como referência de controle positivo do processo de biodegradação.

A atividade microbiana no solo foi monitorada pela técnica de respirometria, a qual quantifica o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) produzido pelos microrganismos no processo de biodegradação aeróbia. Nos processos aeróbios de biodegradação, o polímero pode ser utilizado como fonte de carbono pelos microrganismos e ser transformado em  $\text{CO}_2$  e biomassa. O respirômetro de Bartha (Figura 3.2), é um sistema fechado constituído de duas câmaras interligadas. Na câmara principal é depositado o solo (50g) e as amostras (duplicata) das respectivas formulações (PEAD e celulose), enquanto que na câmara secundária é depositado 10ml de solução padronizada de KOH 0,2N (Materiais VII); o dióxido de carbono produzido pelos microrganismos é absorvido pela solução de KOH. Nos respectivos tempos de monitoramento (ver resultados), a solução de KOH contendo  $\text{CO}_2$  absorvido é titulada em erlenmeyer (125ml) contendo 1,0ml de solução de  $\text{BaCl}_2$  1N (Materiais VII) e fenolftaleína como indicador. O  $\text{BaCl}_2$  promove a precipitação, na forma de  $\text{BaCO}_3$  (carbonato de bário), do carbono proveniente do  $\text{CO}_2$  absorvido. O conteúdo do erlenmeyer é titulado com solução padronizada de HCl 0,1N (Materiais VII). O Apêndice A apresenta uma imagem do sistema de biodegradação (respirômetro de Bartha) utilizado neste estudo.

O procedimento de pesagem (balança analítica) das massas (em duplicata) dos filmes de cada formulação de PEAD e da celulose foi realizado com rigorosa precisão para obtenção da mesma massa, para cada formulação, nos sistemas duplicados de biodegradação. Os valores das massas submetidas ao processo biótico de degradação foram:

- PEAD puro no tempo zero – 89mg;
- MnII-191/80 – 85mg;
- MnII-191/60 – 89mg;

- Celulose – 88mg.

A produção de CO<sub>2</sub> é calculada conforme a Equação 3.1:

$$\text{mg CO}_2 = (A - B) \cdot 50 \cdot 0,044 \cdot f_{\text{HCl}} \quad (3.1)$$

onde:

A – volume (ml) da solução de HCl aplicado na titulação da solução de KOH do respirômetro contendo apenas solo;

B – volume (ml) da solução de HCl aplicado na titulação da solução de KOH do respirômetro contendo solo e amostra para biodegradação (PEAD, por exemplo);

50 – fator de conversão equivalente em μmol de CO<sub>2</sub>;

0,044 – fator de conversão μmol de CO<sub>2</sub> em mg de CO<sub>2</sub>;

f<sub>HCl</sub> – fator de correção (padronização) da solução de HCl 0,1N.

Conforme a norma ABNT NBR 14283 [66], em um processo de biodegradação de um substrato orgânico, aproximadamente, 50% do carbono deste substrato é transformado em CO<sub>2</sub> e, aproximadamente, 50% do carbono é fixado no solo na forma de biomassa. Sendo assim, o Percentual de Eficiência de Biodegradação (EB%) é calculado de acordo com a Equação 3.2:

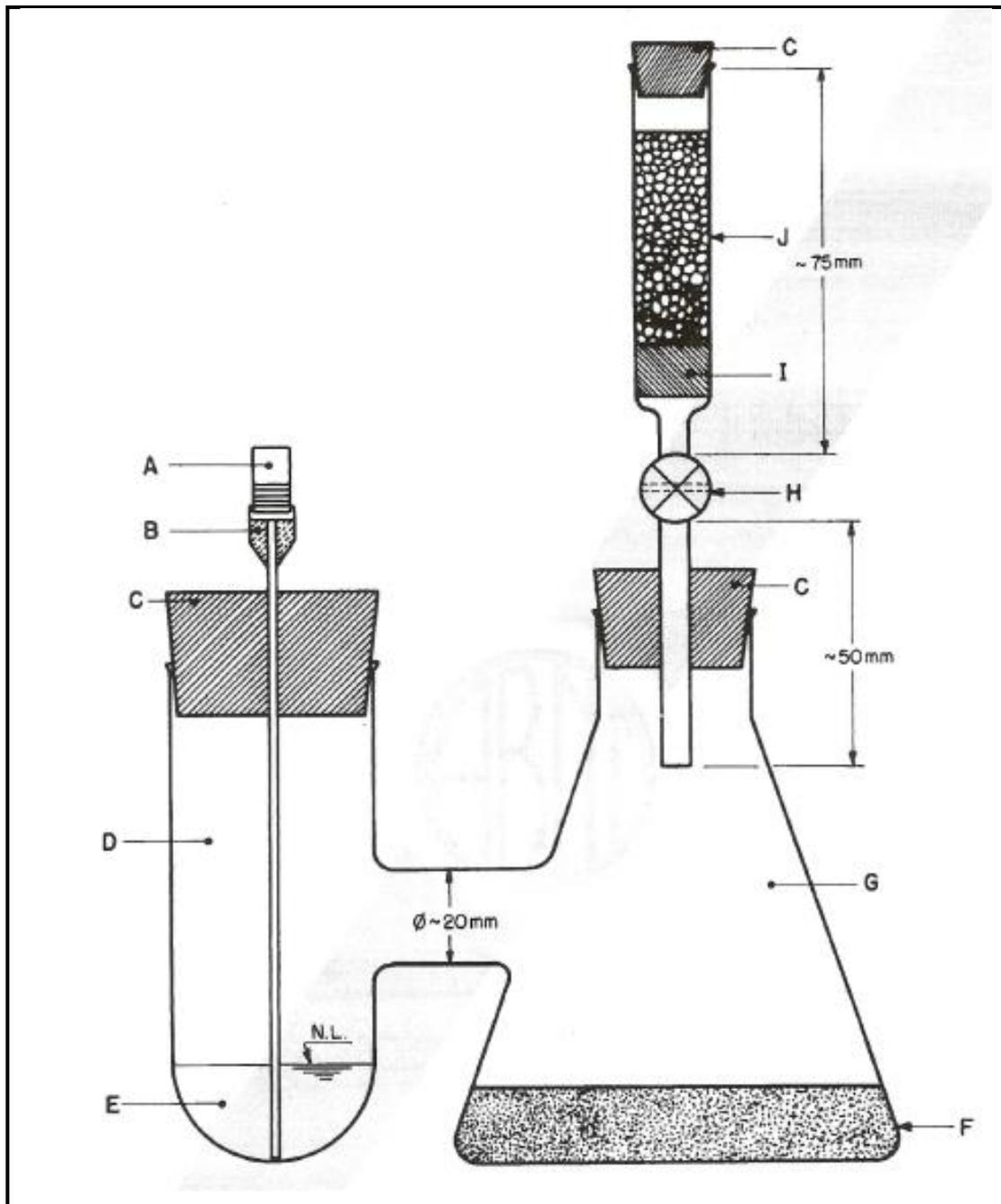
$$\text{EB\%} = (2 \cdot m_{\text{CA}} / m_{\text{CS}}) \cdot 100 \quad (3.2)$$

Onde:

m<sub>CA</sub> = massa de carbono (equivalente em carbono) acumulada;

m<sub>CS</sub> = massa de carbono existente em substratos fonte de carbono.

Na celulose, fórmula molecular (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, a quantidade de carbono representa 44,4% da massa total da celulose enquanto que no PEAD, fórmula molecular (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, a quantidade de carbono representa 85,7% da massa total do PEAD. De acordo com a norma ABNT NBR 14283 [66], um determinado material é definido como biodegradável se a EB% deste material for igual ou superior a 30% em 360 horas (15 dias) de processo biótico de degradação em solo, conforme procedimentos da norma.



**Figura 3.2** Respirômetro de Bartha: (A) rolha, (B) sonda uretral número 6 com bocal de conexão Luer, (C) rolha, (D) câmara secundária, (E) solução padronizada de KOH 0,2N, (F) solo e substratos, (G) câmara principal (erlenmeyer de 250ml), (H) válvula, (I) algodão e (J) filtro de cal absorvedora de CO<sub>2</sub> [66].



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos filmes planos de PEAD

Os resultados de caracterização dos filmes de PEAD utilizados neste estudo estão apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.4, na Figura 4.1 e nas Figuras do Apêndice B. Estes resultados apresentam as propriedades de cada formulação antes de serem submetidas aos processos abióticos de degradação. A Tabela 4.1 apresenta as concentrações, determinadas por fluorescência de raios-X, dos metais ferro e manganês nos filmes de PEAD em todas as formulações. Em princípio, as formulações PEAD Puro, MnII-45, MnII-191, MnII-374 e d2w-34 não deveriam apresentar Fe na composição. Entretanto, o metal foi detectado e, provavelmente, deve ter sido incorporado durante os processos de síntese e/ou transformação, uma vez que a maioria dos equipamentos utilizados nestes processos é fabricada com ferro ou liga metálica fundamentada em ferro e o atrito entre o PEAD e as paredes dos equipamentos podem promover o arraste deste elemento químico e, conseqüente, incorporação ao polímero. Os procedimentos de preparação das formulações foram realizados para obter concentrações aproximadamente iguais para comparação entre ferro e manganês. Entretanto, ocorreu uma significativa diferença entre a formulação FeII-90 e MnII-45 e esta ocorrência pode ser devido à duas causas: (a) a pequena quantidade de aditivo incorporado pode gerar, comparativamente, mais erros de manipulação e (b) incorporação de Fe, a partir de equipamentos, durante os processos de síntese e/ou transformação aos quais os materiais foram submetidos, visto que a maioria dos equipamentos utilizados nos processos de síntese e transformação do PEAD são fabricados com ligas metálicas fundamentadas em ferro. Sendo assim, do total de Fe contido nas formulações FeII-90, FeII-195, FeII-404 e FeIII-438, parte (aproximadamente 20mg/Kg de PEAD) pode ser proveniente somente dos equipamentos utilizados nos processos de extrusão (preparação das formulações e produção dos filmes), uma vez que não foi detectado ferro no PEAD original (grão de PEAD GM9450F) e no PEAD original micronizado

(Tabela 4.1). A fórmula química e o estado de oxidação do ferro incorporado às formulações a partir dos equipamentos são indefinidos, mas a quantidade incorporada é, relativamente, pequena e a incorporação ocorreu em todas as formulações, pois todas foram submetidas aos mesmos processos de extrusão.

**Tabela 4.1** Quantidade de metais de transição, Fe e Mn, nos filmes extrudados.

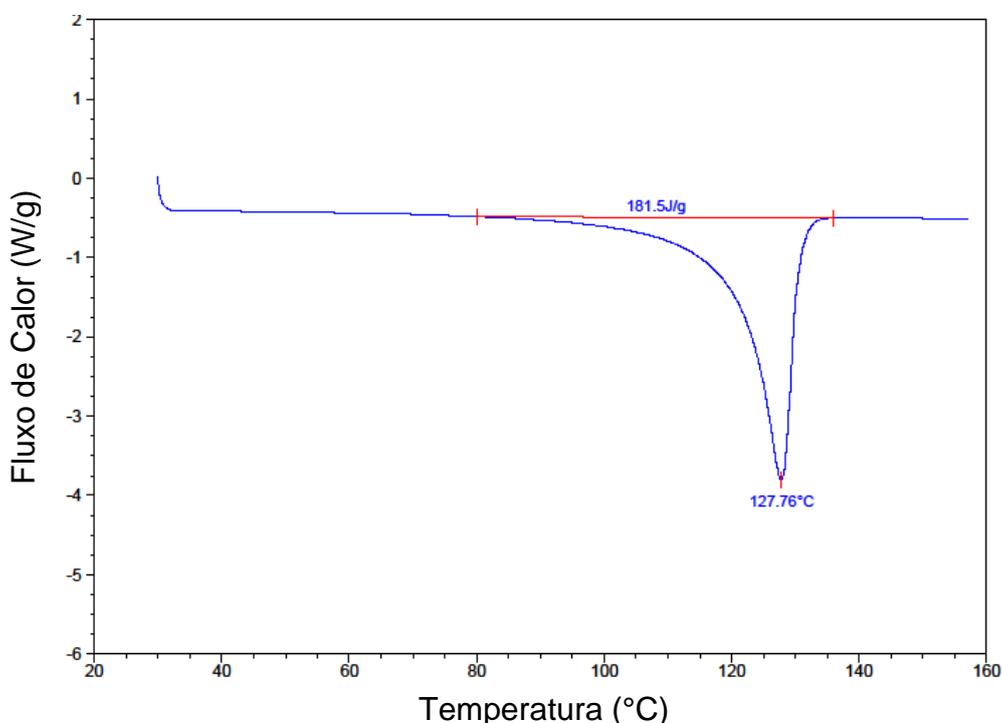
<b>Formulação</b>	<b>Fe (mg/Kg de PEAD)</b>	<b>Mn (mg/Kg de PEAD)</b>
PEAD GM9450F	Não detectado	Não detectado
PEAD micronizado	Não detectado	Não detectado
PEAD Puro	23 ± 5	Não detectado
Fell-90	90 ± 4	Não detectado
Fell-195	195 ± 11	Não detectado
Fell-404	404 ± 33	Não detectado
Fell-438	438 ± 27	Não detectado
MnII-45	15 ± 4	45 ± 7
MnII-191	18 ± 2	191 ± 11
MnII-374	22 ± 1	374 ± 31
d2w-34*	19 ± 5	34 ± 4

(\*) Formulação d2w-34: adição de 1%, em massa, do aditivo comercial d2w<sup>®</sup> ao PEAD.

A Figura 4.1, a Tabela 4.2 e as Figuras do Apêndice B apresentam os resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Esta técnica foi utilizada para auxiliar na definição da temperatura máxima de termooxidação e determinação da fração cristalina nos filmes de PEAD no tempo zero. Em processos oxidativos, a intensidade de degradação em polímeros semi-cristalinos depende da quantidade da fração cristalina no polímero, principalmente em função da difusão do oxigênio [22, 23]. Sendo assim, dependendo da temperatura, a fração cristalina do polímero pode sofrer variação e, com isto, pode comprometer o ensaio de degradação termooxidativa. Para não comprometer, relativo à variação da fração cristalina, a degradação termooxidativa dos filmes de PEAD, realizou-se ensaios de DSC (tempo zero) para definir a temperatura máxima de termooxidação e a temperatura máxima definida foi de 80°C. Como mostram os resultados (Figuras 4.1 e Figuras do Apêndice B), na temperatura de 80°C, ou menores,

não se observa alteração nos termogramas dos filmes de PEAD e, conseqüentemente, não ocorre variação da fração cristalina. A partir dos resultados de DSC também foram determinadas as frações cristalinas nos filmes de PEAD, no tempo zero, para cada uma das formulações e os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

A Figura 4.1, a Tabela 4.2 e as figuras do Apêndice B mostram os valores de temperatura de fusão e calor de fusão dos filmes de PEAD para todas as formulações e a Tabela 4.2 também mostra os valores de porcentagem de cristalinidade, os quais foram determinados a partir dos respectivos valores de calor de fusão. Conforme mostram os resultados, os valores de porcentagem de cristalinidade de cada formulação no tempo zero são, aproximadamente, iguais para todas as formulações. Sendo assim, a influência da fração cristalina nos processos oxidativos de degradação do PEAD neste estudo foi, aproximadamente, igual em todas as formulações.



**Figura 4.1** Termograma de DSC para a formulação MnII-45.

**Tabela 4.2** Temperatura de fusão, calor de fusão e cristalinidade, obtidos por DSC dos filmes de PEAD estudados ( $\Delta H_{f-PEteórico} = 69 \text{ cal/g}$  ou  $289 \text{ J/g}$ ) [13].

<b>Formulação</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>Calor de fusão (J/g)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
Puro	128,4 ± 0,3	181,4 ± 1,8	62,8 ± 0,6
Fell-90	128,3 ± 0,3	186,0 ± 4,2	64,4 ± 1,5
Fell-195	128,1 ± 0,1	184,3 ± 0,8	63,8 ± 0,3
Fell-404	128,2 ± 0,2	183,6 ± 0,4	63,5 ± 0,1
Fell-438	128,0 ± 0,2	182,7 ± 2,2	63,2 ± 0,8
MnII-45	127,9 ± 0,1	181,1 ± 2,0	62,7 ± 0,7
MnII-191	128,1 ± 0,4	179,1 ± 3,7	62,0 ± 1,3
MnII-374	128,2 ± 0,1	183,5 ± 0,8	63,5 ± 0,3
d2w-34	127,8 ± 0,1	180,7 ± 1,9	62,5 ± 0,7

Em estudos de degradação é importante conhecer as propriedades física, química e mecânica do material no início dos processos degradativos. Neste estudo, como descrito anteriormente, define-se o início dos processos oxidativos de degradação como “tempo zero” e as Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados de caracterização mecânica e química (massa molar), respectivamente, das formulações no tempo zero. Os resultados, principalmente de SEC (Tabela 4.4), mostram que, relativo à formulação PEAD puro, os metais de transição Fe e Mn promovem a degradação do PEAD durante os processos de extrusão (preparação das formulações e produção dos filmes), inclusive a formulação d2w-34, a qual foi submetida a apenas um processo de extrusão (produção do filme). Entretanto, os comportamentos do estearato de Fe e do estearato de Mn são distintos, pois a degradação promovida pelo estearato de Fe é diretamente proporcional à concentração do metal, enquanto que a degradação promovida pelo estearato de Mn é inversamente proporcional à concentração do pró-degradante. O PEAD, e demais polímeros, podem sofrer degradação durante os processos de transformação e a degradação pode ser mecânica (moagem, mistura e usinagem, por exemplo) ou termo-mecânica (extrusão, por exemplo), as quais promovem, na presença de oxigênio, a geração, entre outros, de grupos hidroperóxidos no PEAD [12, 22, 23]. Com exceção de trabalhos de pesquisa realizados em laboratório, os processos de transformação de polímeros são

realizados na presença de oxigênio e, com isto, é esperada a introdução, entre outros, de grupos hidroperóxidos no PEAD durante as etapas de processamento. A decomposição dos grupos hidroperóxidos em radicais livres instáveis é promovida pelos metais de transição (Figura 4.5) e, com isto, os metais de transição intensificam a propagação da degradação abiótica oxidativa. Portanto, os resultados apresentados pelo Fe são resultados esperados, pois quanto mais agente pró-degradante estiver presente, maior será a degradação do PEAD. Entretanto, o estearato de Mn apresenta, relativo à degradação termo-mecânica, comportamento contrário ao esperado, ou seja, proporcionalidade inversa entre a concentração do agente pró-degradante e a degradação do PEAD. Este comportamento pode ser explicado por dois fenômenos: (a) o aumento da concentração de estearato de Mn pode promover a interação entre as moléculas de estearato de Mn e, com isto, gerar aglomerados de estearato de Mn e, conseqüentemente, reduzir a ação do Mn como pró-degradante ao PEAD e/ou (b) a ação lubrificante do estearato de Mn pode reduzir o cisalhamento entre as moléculas de PEAD e entre as moléculas de PEAD e as partes metálicas da extrusora (rosca, cilindro e matriz), minimizando a degradação termo-mecânica durante o processamento. Estes fenômenos, que podem ter ocorrido individualmente ou associados, não foram investigados neste estudo, mas a investigação dos mesmos é importante, pois eles podem não ter ocorrido e o comportamento pode ser explicado por outro, ou outros, fenômenos. Os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura (Tabela 4.3) confirmam os resultados de SEC (Tabela 4.4) e, conseqüentemente, o comportamento das formulações MnII-45 e MnII191: quanto maior a degradação, menor a massa molar e, relativamente, menor resistência à tração na ruptura e menor deformação na ruptura. A relação entre propriedades mecânicas e massa molar está associada à variação da quantidade de enscos entre as moléculas do polímero devido à redução, ou aumento, da massa molar em função da degradação. O efeito de proporcionalidade inversa do estearato de Mn é, também, evidenciado no resultado de SEC da formulação MnII-374, a qual apresenta massa molar superior à formulação PEAD puro, indicando que o

processo de degradação desta formulação apresenta menor desempenho relativo à formulação PEAD puro e às demais. Os resultados (Tabelas 4.3 e 4.4) também mostram que o estado de oxidação do Fe (formulações FeII-404 e FeIII-438) não influencia no processo de degradação termo-mecânica do PEAD. A técnica de espectroscopia no infravermelho também foi utilizada para avaliar a degradação termo-mecânica nos filmes de PEAD, mas, em função da sensibilidade da técnica, não foi detectado carbonila nas amostras (Tabelas 4.5 e 4.6).

**Tabela 4.3** Propriedades mecânicas\* dos filmes de PEAD no tempo zero.

Propriedades	Puro	FeII 90	FeII 190	FeII 404	FeIII 438	MnII 45	MnII 191	MnII 374	d2w 34
Resistência à tração na ruptura (MPa)	55,8 ±10,3	62,8 ±8,5	58,1 ±7,2	57,0 ±10,8	63,2 ±12,6	30,2 ±1,8	29,7 ±3,0	47,4 ±4,2	65,7 ±6,1
Deformação na ruptura (%)	470 ±48	472 ±56	463 ±51	480 ±94	463 ±55	69 ±64	104 ±82	490 ±84	499 ±41

(\*) ASTM D882-12 - velocidade do ensaio igual a 500mm/min, distância entre garras igual a 50mm, largura do corpo de prova igual a 25,4mm e espessura média igual a 47±6µm.

**Tabela 4.4** Massa molar dos filmes de PEAD no tempo zero.

Formulação	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>
Puro	36.583	775.673
FeII-90	34.908	769.476
FeII-195	32.173	712.753
FeII-404	28.485	635.949
FeIII-438	26.835	633.742
MnII-45	5.665	635.268
MnII-191	11.797	763.521
MnII-374	18.036	840.015
d2w-34	35.171	712.165

A formulação d2w-34, apesar de ter sido submetida a apenas um processo de extrusão (produção do filme), apresenta, relativo à formulação PEAD puro, valor de massa molar discretamente menor. Entretanto, não é possível afirmar que o valor inferior de massa molar seja função da degradação durante o processamento, pois, mesmo que o aditivo d2w<sup>®</sup> seja um agente pró-degradante (sal orgânico de Mn), ele também possui, conforme informações do fabricante, estabilizantes para processamento e estocagem. Desta forma, a

discreta inferioridade, relativa à formulação PEAD puro, da massa molar pode ser devido ao PEBD, o qual é a matriz polimérica do aditivo. Conforme descrito em “Materiais”, o aditivo possui, comparado ao PEAD (0,33 g/10min, 190°C/5Kg), elevado valor de índice de fluidez (33,84 g/10min, 190°C/2,16Kg), o qual é função de baixos valores de massa molar. Sendo assim, a adição de 1% deste aditivo pode ter interferido nos resultados de SEC, reduzindo os valores de massa molar do PEAD.

## **4.2 Degradação Abiótica**

### **4.2.1 Termooxidação em estufa a 80°C e a 60°C**

Neste estudo, conforme descrito anteriormente, a degradação termooxidativa do PEAD foi monitorada por espectroscopia no infravermelho, SEC e ensaio mecânico de tração. Os resultados da termooxidação em estufa a 80°C e a 60°C do PEAD, com e sem agentes pró-degradantes, estão apresentados nas Tabelas 4.5 a 4.8 e nas Figuras 4.2 a 4.13. Assim como para o PEBD e PELBD em estudos anteriores [40-45, 47-57, 59-65], neste estudo todos os resultados mostram que os agentes pró-degradantes, fundamentados em metal de transição, aceleram o processo termooxidativo ao PEAD, seja a 80°C ou a 60°C. Entretanto, a degradação termooxidativa a 80°C é superior à degradação termooxidativa a 60°C, pois em temperatura, comparativamente, mais elevada, a quantidade estatística de moléculas com energia para romper ligações e a difusão do oxigênio no polímero sólido apresentam valores, comparativamente, superiores [22]. Esta comparação é melhor observada quando comparamos as formulações contendo Fe em ambas as temperaturas, pois, por apresentarem menor desempenho pró-degradante, a percepção da diferença entre a degradação do PEAD a 80°C e 60°C é mais nítida. Estes resultados indicam que a dependência da degradação termooxidativa do PEAD aditivado com agentes pró-degradantes com a temperatura de exposição é exponencial. Apesar de todos os agentes pró-degradantes intensificarem a termooxidação do PEAD a 80°C e 60°C de temperatura, o manganês, na forma



**Tabela 4.6** Índice de carbonila ( $1713\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$ ) em função do tempo de termooxidação, em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , do PEAD.

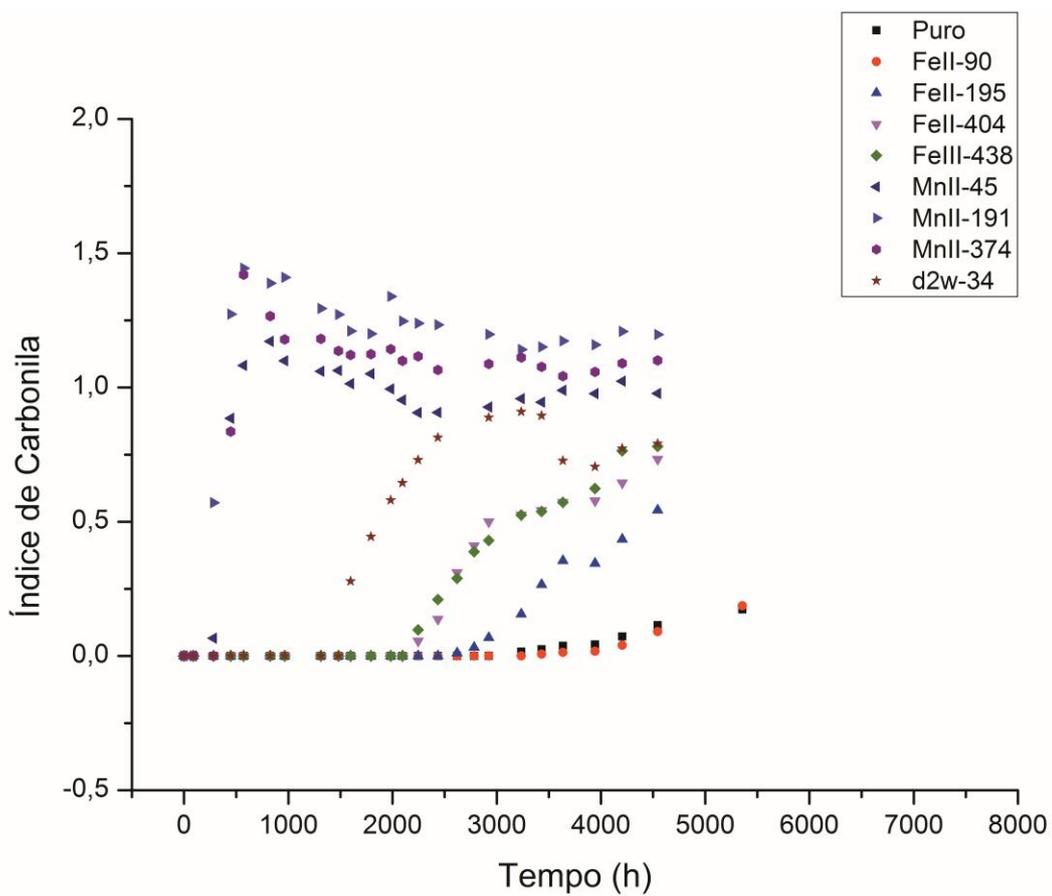
Tempo (h)	PEAD	Fell 90	Fell 195	Fell 404	Fell 438	Mnll 45	Mnll 191	Mnll 374	d2w 34
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
465	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
638	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,083± 0,059	0,0	0,0	0,0
776	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,257± 0,184	0,0	0,0	0,0
922	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,448± 0,195	0,0	0,0	0,0
998	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,526± 0,176	0,113± 0,080	0,0	0,0
1136	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,673± 0,131	0,597± 0,174	0,0	0,0
1290	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,695± 0,098	0,807± 0,052	0,077± 0,109	0,0
1476	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,722± 0,062	0,944± 0,018	0,337± 0,476	0,0
1650	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,811± 0,067	1,051± 0,062	0,451± 0,397	0,0
1836	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,822± 0,038	1,160± 0,149	0,806± 0,121	0,0
1969	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,838± 0,040	0,890± 0,177	0,936± 0,162	0,0
2253	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,867± 0,071	1,019± 0,056	0,999± 0,048	0,0
2469	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,828± 0,042	0,970± 0,121	1,018± 0,018	0,0
2630	0,0	0,0	0,0	0,011± 0,016	0,011± 0,016	0,917± 0,014	0,927± 0,056	0,974± 0,059	0,0
2886	0,0	0,0	0,0	0,032± 0,015	0,013± 0,018	-----	-----	-----	-----
2967	0,0	0,0	0,0	0,039± 0,016	0,021± 0,015	0,875± 0,099	0,965± 0,017	0,981± 0,050	0,007± 0,010
3216	0,0	0,0	0,0	0,059± 0,013	0,047± 0,017	-----	-----	-----	-----
3246	0,0	0,0	0,0	0,061± 0,014	0,051± 0,018	0,854± 0,078	1,071± 0,058	0,975± 0,016	0,053± 0,075
3438	0,0	0,0	0,0	0,078± 0,016	0,077± 0,023	-----	-----	-----	-----
3576	0,0	0,0	0,0	0,091± 0,018	0,086± 0,020	0,810± 0,065	1,039± 0,073	0,966± 0,026	0,154± 0,163
3714	0,0	0,0	0,0	0,105± 0,011	0,093± 0,022	-----	-----	-----	-----
3798	0,0	0,0	-----	0,114± 0,008	0,103± 0,019	-----	-----	-----	-----
3970	0,0	0,0	0,0	0,128± 0,021	0,138± 0,015	-----	-----	-----	-----
4077	0,0	0,0	-----	-----	-----	0,822± 0,083	0,982± 0,048	0,979± 0,021	0,587± 0,062
4330	0,0	0,0	-----	0,157± 0,032	0,178± 0,027	-----	-----	-----	-----
4366	0,0	0,0	0,009± 0,013	0,161± 0,029	0,182± 0,045	-----	-----	-----	-----
4726	0,0	0,0	0,015± 0,019	0,197± 0,032	0,202± 0,031	-----	-----	-----	-----
4942	0,0	0,0	0,018± 0,025	0,220± 0,035	0,214± 0,024	-----	-----	-----	-----
5302	0,0	0,0	0,030± 0,031	0,257± 0,024	0,250± 0,030	0,836± 0,079	0,958± 0,050	1,001± 0,097	0,698± 0,079
7414	0,0	0,0	0,104± 0,055	-----	0,347± 0,036	0,835± 0,007			
7774	0,0			0,330± 0,044					

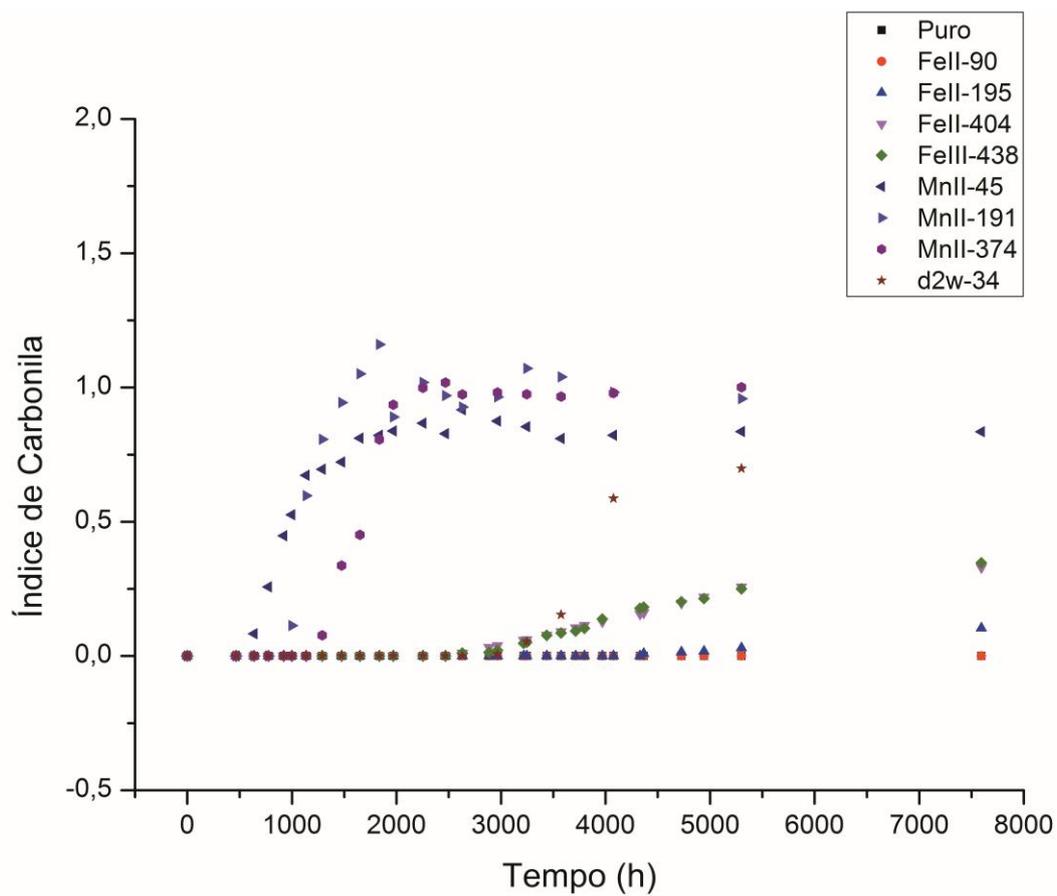
A distinção, relativa à ação pró-degradante, entre os dois metais é evidente no tempo de indução para início da termooxidação, na cinética da termooxidação e na intensidade da termooxidação em ambas as temperaturas. Na termooxidação a 80°C, por exemplo, os resultados (Tabela 4.5 e Figura 4.2) mostram que o tempo de indução da formulação Fell-195 é de, aproximadamente, 2.620 horas, enquanto que para a formulação MnII-191 (concentração, estatisticamente, igual à formulação Fell-195) o tempo de indução é inferior a 281 horas, ou seja, aproximadamente, nove vezes menor. É importante destacar que a 80°C o tempo de indução para a formulação PEAD Puro (referência) é de, aproximadamente, 3.235 horas, ou seja, aproximadamente, 23% superior à Fell-195. Na termooxidação a 60°C, devido à menor quantidade de energia, o Fe só apresenta ação pró-degradante em concentrações, relativamente, altas e elevados tempos de exposição ao processo termooxidativo (Tabela 4.6 e Figura 4.3). Para a formulação Fell-404, por exemplo, o tempo de indução para o início da detecção de carbonila é de 2.630 horas, enquanto que a formulação MnII-374 (concentração, estatisticamente, igual à formulação Fell-404) apresenta tempo de indução, aproximadamente, 50% menor (1.290 horas).

Na temperatura de 60°C o início da termooxidação das formulações PEAD puro e Fell-90 não foi, até 7.774 horas de exposição (finalização do ensaio), detectada pela técnica de espectroscopia no infravermelho, mas os resultados de SEC (Tabela 4.7) mostram significativa redução (aproximadamente, 57%) de massa molar (Mw) para a formulação Fell-90. O fato da técnica de SEC evidenciar a degradação na formulação Fell-90 e a técnica de espectroscopia no infravermelho não evidenciar pode ser devido à quantidade de amostra que cada técnica utiliza no ensaio de monitoramento, pois, na técnica de espectroscopia no infravermelho, a quantidade de amostra é, relativamente, pequena e o equipamento não consegue detectar a presença de carbonila na amostra, visto que a amostra é fina (filme) e a região de análise é pontual (restrita ao feixe de luz infravermelho). Por outro lado, nas análises de SEC foi utilizado, aproximadamente, 80mg (aproximadamente, 17cm<sup>2</sup> de área de filme de PEAD com espessura de 47±6µm) de amostra para cada

análise. Relativo à formulação PEAD puro, os resultados de SEC indicam que o polímero ainda se encontra na fase inicial de degradação, ou seja, etapa de ramificação e/ou reticulação entre as moléculas, a qual é inerente à maioria dos polietilenos.

O tempo de indução para início dos processos termooxidativos de degradação do PEAD não é a única diferença evidente entre o ferro e o manganês como agentes pró-degradantes. A cinética dos processos termooxidativos de degradação é, também, significativamente diferente entre os metais, pois, conforme mostram os resultados (Tabelas 4.5 a 4.7 e Figuras 4.2 e 4.3), o Mn, na forma de estearato de Mn, promove rápido aumento do IC nas três formulações que contém o sal orgânico e nas duas temperaturas (80°C e 60°C) de exposição, atingindo valores máximos de IC em 570 horas (formulações MnII-191 e MnII-374) e 826 horas (formulação MnII-45) de exposição termooxidativa a 80°C de temperatura e 1.836 horas (MnII-191), 2.469 horas (MnII-374) e 2.630 horas (MnII-45) de exposição termooxidativa a 60°C de temperatura. Por outro lado, a termooxidação do PEAD nas formulações que contém estearato de FeII e estearato de FeIII apresentou cinética lenta, principalmente na exposição à temperatura de 60°C. Ao final dos ensaios termooxidativos (5.358 horas a 80°C e 7.774 horas a 60°C), as formulações contendo ferro, com exceção da formulação FeII-90/60°C, ainda apresentavam tendência de crescimento lento do índice de carbonila. Não é possível prever quais valores de índice de carbonila as formulações contendo ferro poderiam atingir se os ensaios termooxidativos continuassem, mas é notável a superioridade do estearato de manganês, comparado ao estearato de ferro, relativa ao índice de carbonila para concentrações, estatisticamente, iguais dos metais. Em 2.245 horas de exposição termooxidativa à temperatura de 80°C, por exemplo, a formulação MnII-374 apresentou índice de carbonila, aproximadamente, vinte vezes maior que o índice de carbonila apresentado pela formulação FeII-404. Na termooxidação à temperatura de 60°C, após 5.302 horas de exposição, a formulação MnII-374 apresentou índice de carbonila, aproximadamente, quatro vezes maior que a formulação FeII-404.





**Figura 4.3** Influência dos agentes pró-degradantes estearato de ferro, estearato de manganês e d2w<sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação (estufa a 60°C) do PEAD.

**Tabela 4.7** Variação da massa molar do PEAD em função do tempo de termooxidação (60°C e 80°C).

Formulação	$M_n$ (tempo zero)	$M_w$ (tempo zero)	$M_n$ (4.545h/80)*	$M_w$ (4.545h/80)	$M_n$ (7.116h/60)**	$M_w$ (7.116h/60)
Puro	36.583	775.673	17.487	293.712	39.315	836.668
Fell-90	34.908	769.476	5.265	288.122	25.778	330.086
Fell-195	32.173	712.753	4.580	67.803	17.877	50.081
Fell-404	28.485	635.949	3.583	29.995	15.733	46.223
Fell-438	26.835	633.742	3.349	26.636	15.443	44.595
MnII-45	5.665	635.268	2.656	31224	7.573	19.204
MnII-191	11.797	763.521	2.001	16.493	8.713	19.857
MnII-374	18.036	840.015	232	12.637	9.715	22.821
d2w-34	35.171	712.165	241	25.900	9.586	23.382

(\*) – 4.545 horas de termooxidação a 80°C de temperatura.

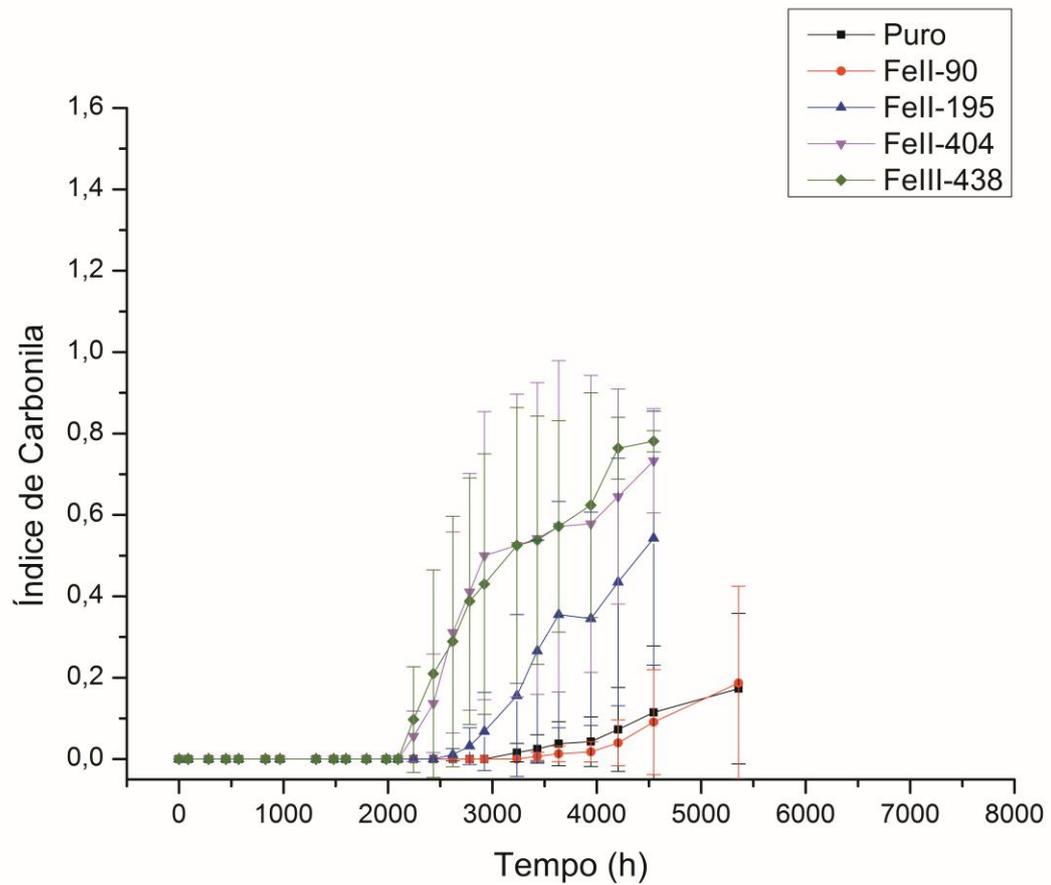
(\*\*) – 7.116 horas de termooxidação a 60°C de temperatura.

Não é possível prever quais valores de índice de carbonila as formulações contendo ferro poderiam atingir se os ensaios termooxidativos continuassem, mas é notável a superioridade do estearato de manganês, comparado ao estearato de ferro, relativa ao índice de carbonila para concentrações, estatisticamente, iguais dos metais. Em 2.245 horas de exposição termooxidativa à temperatura de 80°C, por exemplo, a formulação MnII-374 apresentou índice de carbonila, aproximadamente, vinte vezes maior que o índice de carbonila apresentado pela formulação Fell-404. Na termooxidação à temperatura de 60°C, após 5.302 horas de exposição, a formulação MnII-374 apresentou índice de carbonila, aproximadamente, quatro vezes maior que a formulação Fell-404.

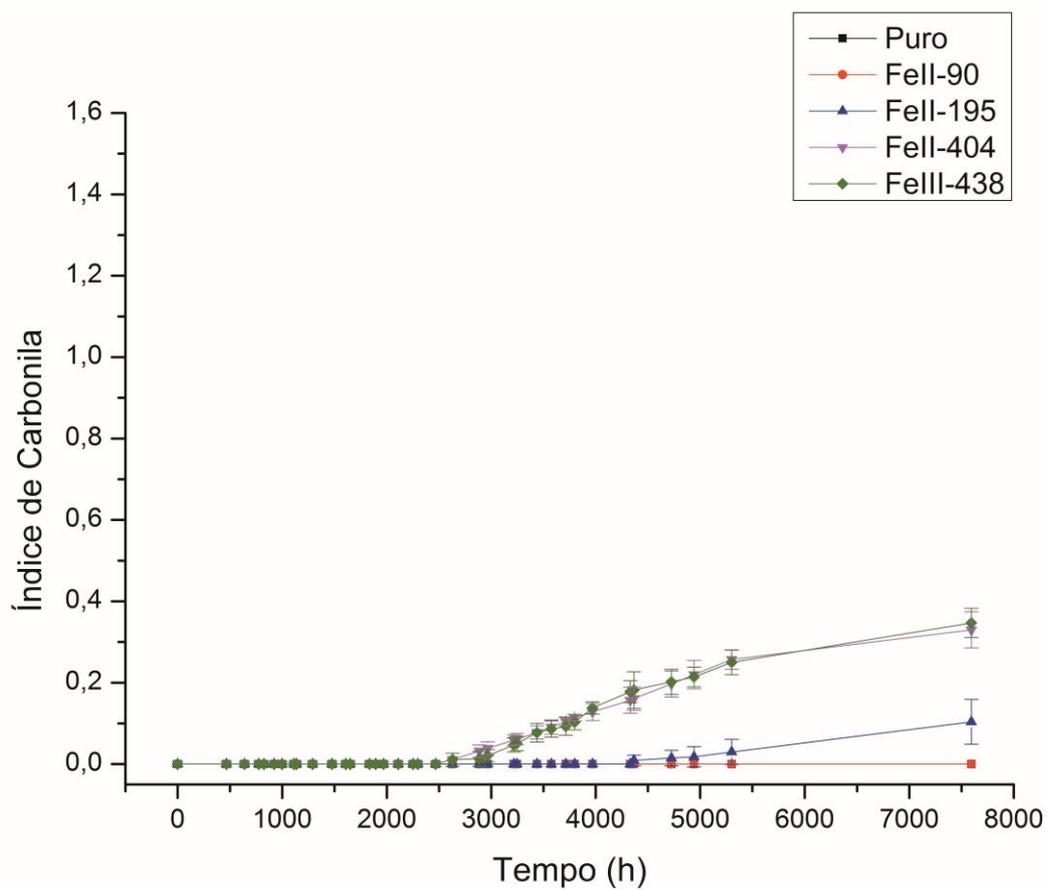
É importante destacar que as formulações comparadas (MnII-374 e Fell-404) possuem massa molar, principalmente  $M_w$ , diferentes no tempo zero (Tabelas 4.4 e 4.7). A massa molar  $M_w$  da formulação MnII-374 é, aproximadamente, 32% superior à massa molar  $M_w$  da formulação Fell-404 no tempo zero e os valores (Tabela 4.7) de massa molar ao final dos ensaios termooxidativos (80°C e 60°C) evidenciam a superioridade, como agente pró-degradante, do estearato de manganês, pois, mesmo apresentando massa molar  $M_w$  superior no tempo zero, a formulação MnII-374 apresenta, ao final dos ensaios termooxidativos, valores de  $M_w$  significativamente inferiores aos apresentados pela formulação Fell-404. A massa molar ponderal média ( $M_w$ )

da formulação MnII-374 é, aproximadamente, 58% e 51% menores que a massas molares  $M_w$  da formulação Fell-404 nas termooxidações às temperaturas de 80°C (4.545 horas) e 60°C (7.116 horas), respectivamente.

Os resultados da influência da concentração do ferro, na forma de estearato de ferro, nos índices de carbonilas, durante os processos termooxidativos de degradação (temperaturas de 80°C e 60°C), estão apresentados nas Tabelas 4.5 a 4.7 e nas Figuras 4.4 e 4.5. Os resultados obtidos neste estudo com o PEAD mostram, assim como em estudos anteriores com o PEBD e PELBD [40, 43, 51, 52, 54, 62], que a degradação termooxidativa em estufa a 80°C e a 60°C de temperatura do PEAD é diretamente proporcional à concentração do metal. Sendo assim, o comportamento, relativo à influência da concentração de ferro, dos processos termooxidativos de degradação do PEAD contendo estearato de ferro é igual ao comportamento das respectivas formulações no processo termo-mecânico de degradação. É importante destacar que em concentrações de ferro igual ou inferior à 90mg/(Kg de PEAD), o ferro, na forma de estearato de ferro, não interfere nos processos termooxidativos de degradação do PEAD, seja na temperatura de 80°C ou de 60°C. Para concentração igual ou inferior a 90mg/(Kg de PEAD), o tempo de indução é significativamente longo e a cinética do processo é, relativamente, lenta, principalmente na temperatura de 60°C. Os resultados de SEC (Tabela 4.8) mostram a significativa diferença entre a formulação Fell-90 e as formulações Fell-195 e Fell-404 nos processos termooxidativos de degradação a 80°C e 60°C de temperatura. Ao final dos ensaios termooxidativos, na temperatura de 80°C (4.545 horas) a massa molar  $M_w$  das formulações Fell-195 e Fell-404 é, aproximadamente, 76% e 90%, respectivamente, menor que a massa molar  $M_w$  da formulação Fell-90, enquanto que na temperatura de 60°C (7.1116 horas) a massa molar  $M_w$  das formulações Fell-195 e Fell-404 é, aproximadamente, 85% e 86%, respectivamente, menor que a massa molar  $M_w$  da formulação Fell-90.



**Figura 4.4** Influência do estearato de FeII e estearato de FeIII no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 80°C, do PEAD.

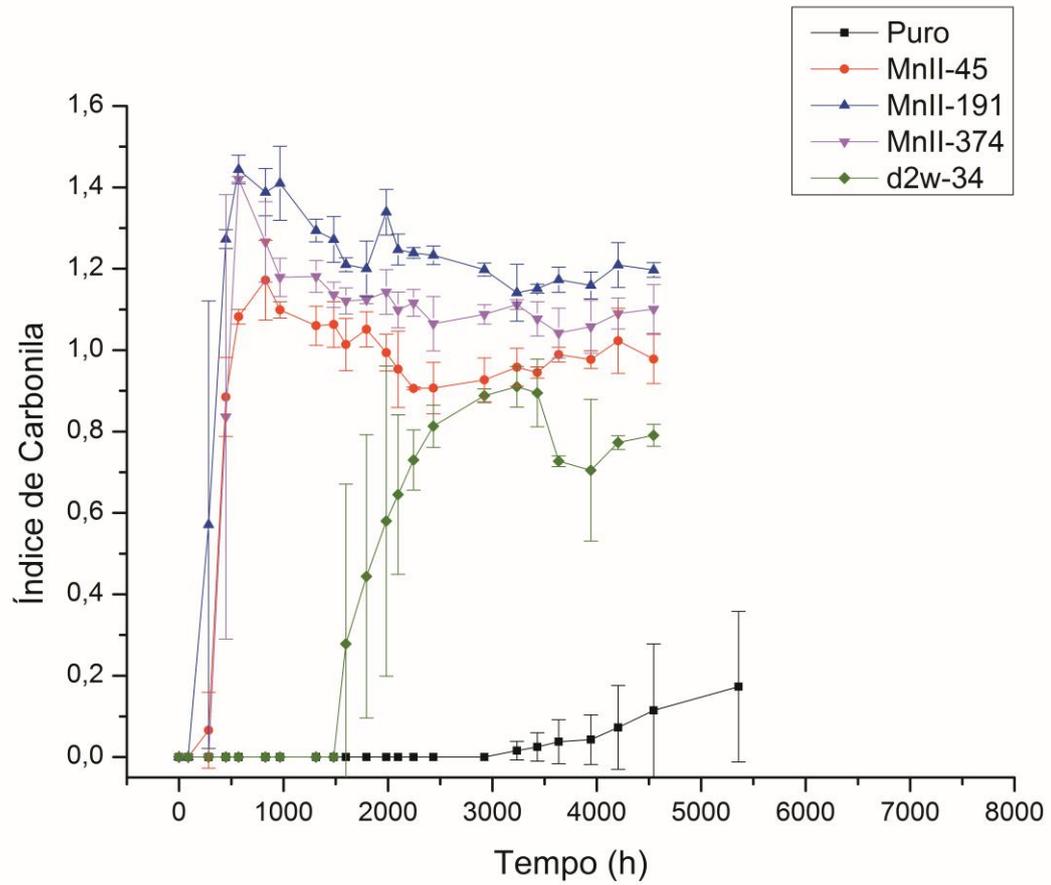


**Figura 4.5** Influência do estearato de FeII e estearato de FeIII no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 60°C, do PEAD.

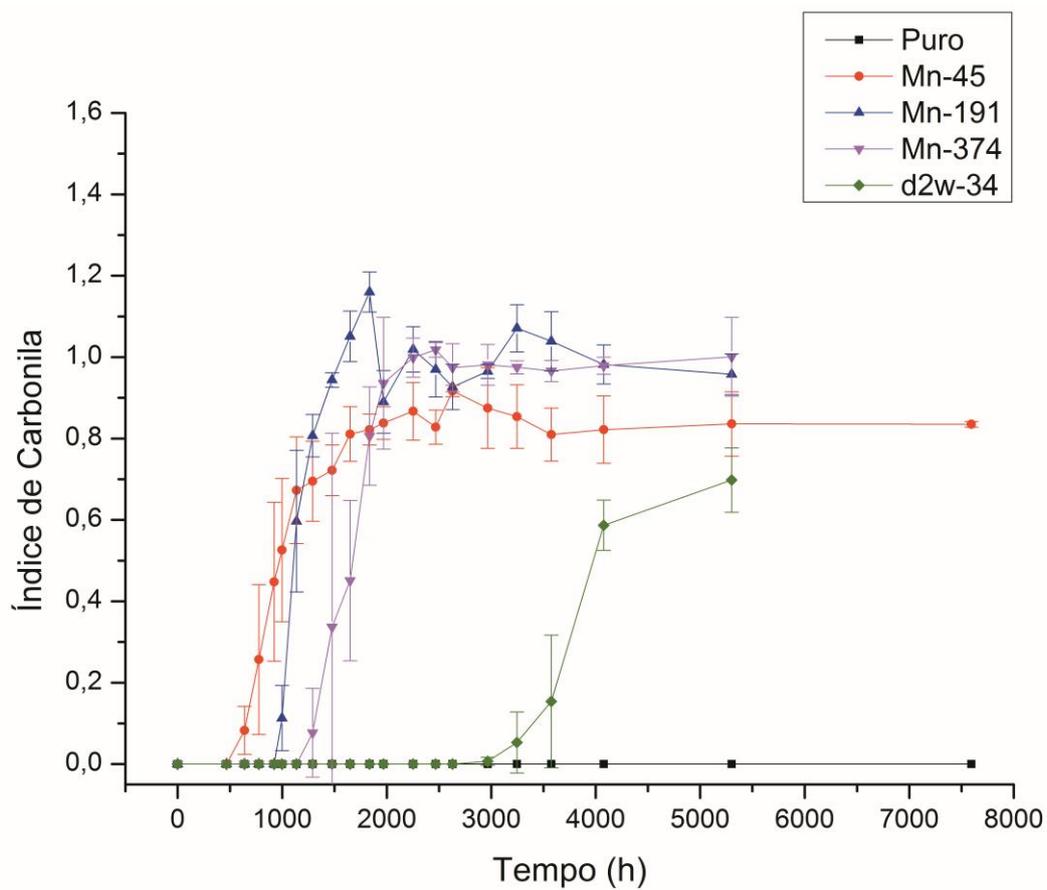
A influência da concentração do manganês, na forma de estearato de manganês, na degradação termooxidativa (estufa a 80°C e 60°C de temperatura) do PEAD pode ser observada nos resultados apresentados nas Tabelas 4.5 a 4.7 e nas Figuras 4.6 e 4.7. Conhecer as propriedades químicas, físicas e mecânicas e o histórico de processamentos de um material antes do início de um ensaio de degradação é muito importante e, neste estudo, para as formulações contendo estearato de manganês, o conhecimento destas propriedades e histórico é ainda mais importante, pois a interpretação dos resultados da termooxidação em estufa está diretamente associada aos resultados da degradação termo-mecânica (Tabelas 4.3 e 4.4). Isto não significa que para o estearato de ferro as condições iniciais e o histórico de processamentos sejam independentes da termooxidação em estufa, pois qualquer que seja o material ou o processo de degradação estudado, o estado do material no início do estudo influenciará decisivamente no processo de degradação que será estudado. A diferença entre o ferro e o manganês, ambos na forma de estearato do metal, é que na degradação termo-mecânica a concentração do ferro, como discutido anteriormente, é diretamente proporcional à degradação e na degradação termooxidativa também, ou seja, ocorre uma somatória de efeitos entre os dois tipos de degradação. Entretanto, para o manganês, a influência da concentração na degradação termo-mecânica é, como discutido anteriormente, inversamente proporcional, mas os resultados deste estudo indicam que na degradação termooxidativa do PEAD (estufa a 80°C e 60°C de temperatura) a influência da concentração do Mn (como estearato de manganês) é diretamente proporcional, como mostram estudos anteriores realizados com PEBD e PELBD aditivados com manganês [40, 43, 51, 52, 54, 62, 64, 65].

Se os resultados de espectroscopia no infravermelho (Tabelas 4.5 e 4.6 e Figuras 4.6 e 4.7) forem analisados isoladamente, conclui-se, no intervalo de concentração estudado, que a formulação com concentração intermediária de estearato de manganês (MnII-191) apresenta o melhor desempenho como agente pró-degradante ao PEAD em ambas as temperaturas (80°C e 60°C) de termooxidação; mesmo que a 60°C de temperatura o tempo de indução seja

superior à formulação MnII-45, nas duas temperaturas de termooxidação a formulação MnII-191 (concentração intermediária) apresenta cinética de degradação, discretamente, superior e atinge valores de índice de carbonila, relativamente, maiores que as outras duas formulações. Entretanto, analisando os resultados da termooxidação em estufa a 80°C e 60°C de temperatura (Tabelas 4.5 a 4.7 e Figuras 4.6 e 4.7) com os resultados da degradação termo-mecânica (Tabelas 4.3 e 4.4), nota-se a relação de proporcionalidade direta entre a concentração de estearato de manganês e a degradação termooxidativa em ambas as temperaturas de ensaio, pois, em função da proporcionalidade inversa entre concentração de Mn e degradação (processamentos), as formulações MnII-45 e MnII-191 iniciam os processos termooxidativos em estufa significativamente mais degradadas que a formulação MnII-374 (Tabelas 4.3 e 4.4), mas durante os processos de termooxidação, a formulação MnII-374, aproximadamente, iguala o desempenho das outras duas formulações, indicando que nos processos termooxidativos em estufa (80°C e 60°C de temperatura) a degradação é diretamente proporcional à concentração de estearato de manganês. Em 4.545 horas de ensaio a 80°C de temperatura, por exemplo, a massa molar  $M_w$  da formulação MnII-374 é 60% e 25% menor que as massa molares  $M_w$  das formulações MnII-45 e MnII-191, respectivamente. Entretanto, em 7.116 horas de termooxidação a 60°C de temperatura a massa molar  $M_w$  da formulação MnII-374 ainda é 18% maior que as outras duas formulações, mas se o ensaio estendesse por mais tempo, provavelmente, a massa molar  $M_w$  desta formulação poderia reduzir para valor inferior aos valores das formulações MnII-45 e MnII-191, pois, em função da menor temperatura (60°C) de ensaio, a formulação MnII-374, provavelmente, precisaria de mais tempo para igualar o nível de degradação com as outras duas formulações, visto que, conforme mostram os resultados (Tabelas 4.3 e 4.4), a massa molar  $M_w$  da formulação MnII-374 no início dos processos termooxidativos de degradação é, aproximadamente, 32% e 10% maior que as massas molares  $M_w$  das formulações MnII-45 e MnII-191, respectivamente.

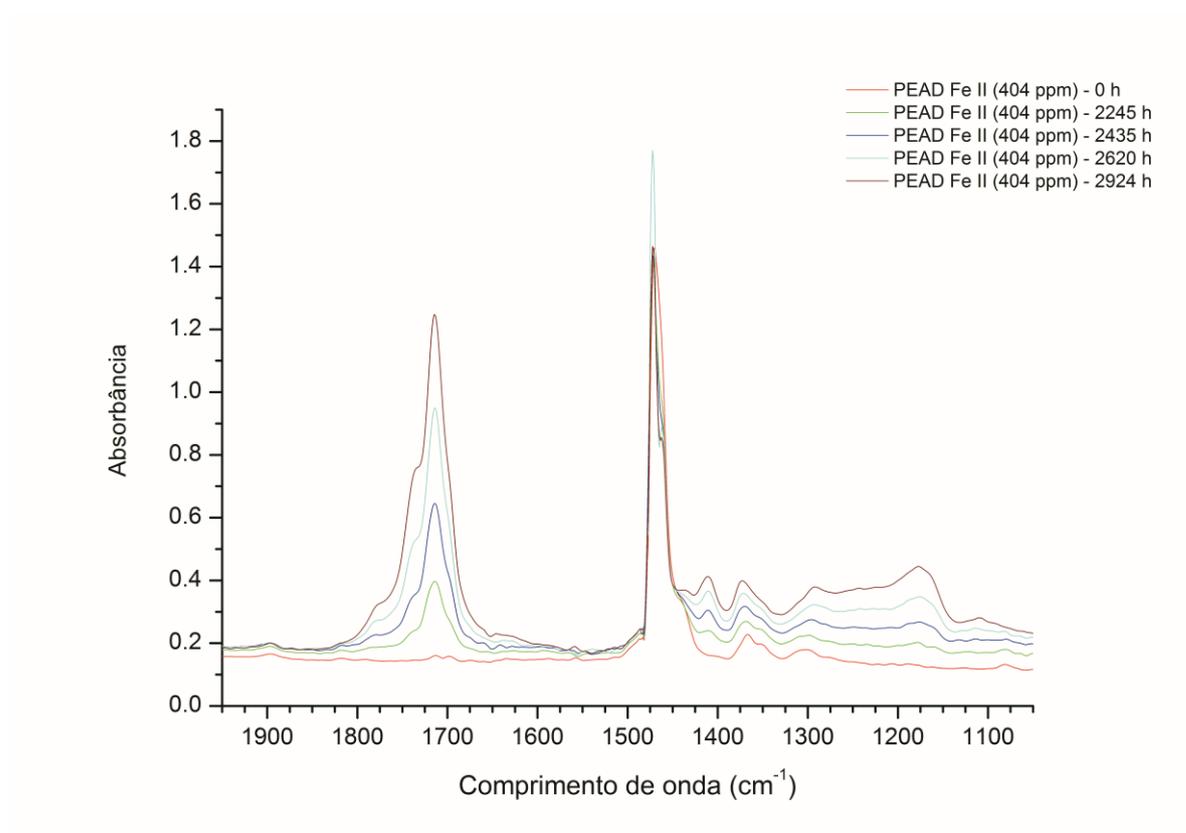


**Figura 4.6** Influência do estearato de Mn e do aditivo d2w<sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 80°C, do PEAD.

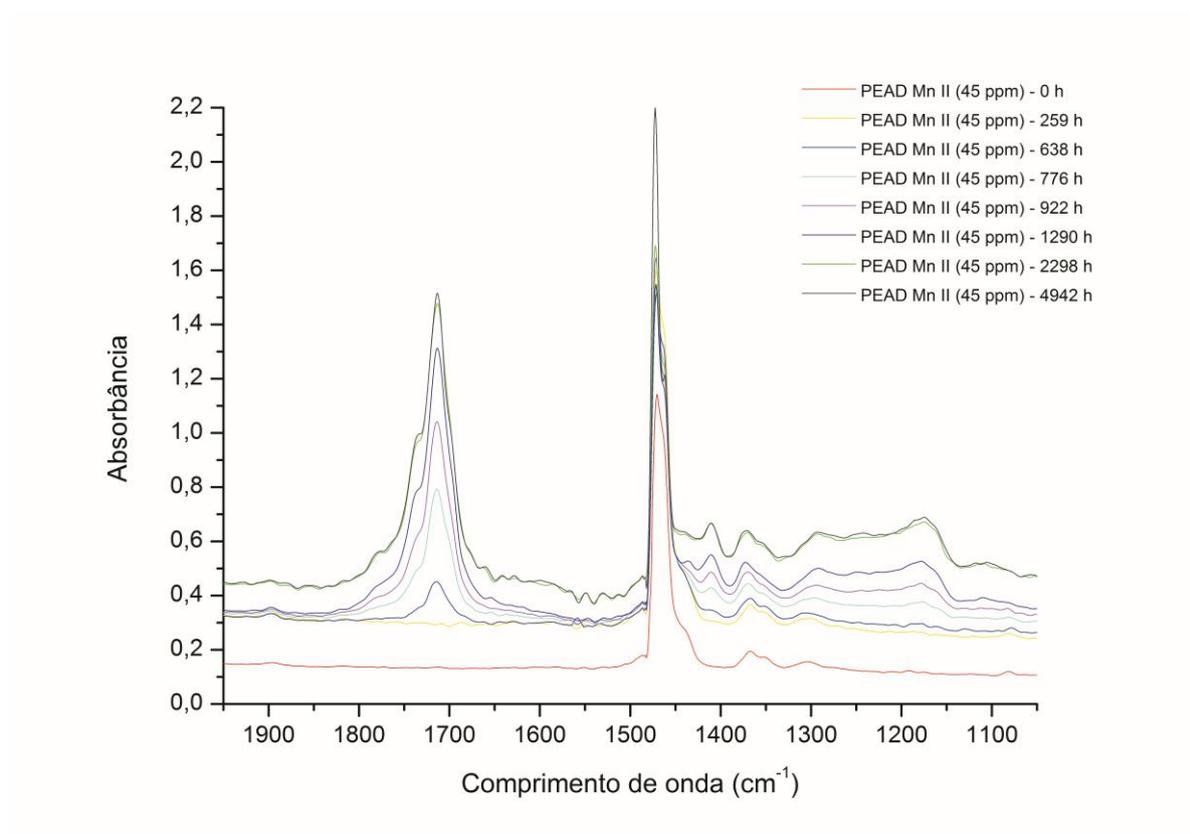


**Figura 4.7** Influência do estearato de Mn e do aditivo d2w<sup>®</sup> no índice de carbonila das amostras submetidas ao processo de termooxidação, em estufa a 60°C, do PEAD.

Os resultados (Tabelas 4.5 e 4.6 e Figuras 4.2 a 4.7) de espectroscopia no infravermelho mostram intensa atuação do manganês como agente pró-degradante nos processos termooxidativos do PEAD a 80°C e a 60°C de temperatura, nos quais o índice de carbonila atinge valores máximos expressivos e significativamente superiores às formulações contendo ferro e à formulação PEAD Puro. É importante destacar que após atingir valor máximo, o índice de carbonila apresenta, em ambas as temperaturas de termooxidação, discreta queda nos valores, mas mantém valores elevados de índice de carbonila. As principais alterações, relativas ao tempo zero, no espectro de infravermelho do PEAD degradado estão localizadas entre 1050 e 1450 $\text{cm}^{-1}$  e entre 1600 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ , como mostram as Figuras 4.8 e 4.9. Estes intervalos correspondem a diversos grupos orgânicos oxigenados, principalmente cetonas (1712-1723), ácidos carboxílicos (1250 e 1680-1725), ésteres (1050-1300), aldeídos (1675-1730), lactonas e perácidos (1770-1780) e éteres (1060-1300), os quais são produtos do processo de degradação oxidativa do PEAD [14, 44, 47]. O intervalo entre 1300 e 1450 $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido à deformação angular das ligações carbono e hidrogênio de diferentes espécies de hidrocarbonetos como grupos metila, metileno, isopropila entre outros, e o intervalo entre 850 e 1000 $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido à formação de insaturação; estas espécies podem ser formadas durante o processo de degradação, principalmente em função da cisão da cadeia polimérica [14, 23]. A relativa estabilização do índice de carbonila observada nas formulações contendo manganês não significa que o processo de degradação não ocorre mais. Uma provável explicação para a estabilização do índice de carbonila são as modificações químicas na cadeia carbônica principal e/ou no próprio grupo funcional (cetonas) responsáveis pela absorção de radiação infravermelho na região de 1713 $\text{cm}^{-1}$ , as quais ocorrem durante os processos termooxidativos de degradação e, com isto, ocorrem deslocamentos da região de absorção e, assim, a absorção na região de 1713 $\text{cm}^{-1}$  apresenta uma aparente estabilização. Por outro lado, em função da intensa ação pró-degradante do manganês, o filme de PEAD pode ter atingido o valor máximo de carbonila que poderia ser produzida no processo oxidativo de degradação relativo à espessura do filme de PEAD submetido à degradação.



**Figura 4.8** Variação dos espectros no infravermelho da formulação FeII-404 em função do tempo de termooxidação a 80°C de temperatura.



**Figura 4.9** Variação dos espectros no infravermelho da formulação MnII-45 em função do tempo de termooxidação a 60°C de temperatura.

O comportamento, relativo à absorção em  $1713\text{cm}^{-1}$ , observado nas formulações contendo Mn não é observado nas formulações contendo estearato de ferro, mas isto não significa que não possa ocorrer, pois, em função do relativo menor desempenho como agente pró-degradante do ferro, as formulações que contém o metal poderiam, em tempos maiores de ensaios termooxidativos, apresentar o mesmo comportamento das formulações contendo manganês. O tempo de ensaio também pode explicar os resultados do estudo da influência do estado de oxidação do metal de transição em processos de degradação do PEAD. A principal proposta de mecanismo de atuação dos metais de transição como agentes pró-degradantes é o mecanismo de Haber-Weiss (Figura 1.7), no qual a transição entre estados de oxidação diferentes do metal promovem a decomposição de grupos hidroperóxidos em radicais livres instáveis. Como pode ser observado na Figura 1.7, o mecanismo é formado por duas reações químicas (a e b) que envolvem, em cada reação, um estado de oxidação específico do metal. Estudos realizados anteriormente (50, 62) não esclarecem definitivamente se o estado de oxidação do metal de transição interfere na ação pró-degradante em processos oxidativos de degradação de polímeros. Neste estudo, os resultados de espectroscopia no infravermelho e SEC (Tabelas 4.5 a 4.7 e Figuras 4.4 e 4.5) mostram que o estado de oxidação do ferro (formulações FeII-404 e FeIII-438) não interfere nos processos termo-mecânico e termooxidativos de degradação do PEAD, indicando que as reações (a) e (b) da Figura 1.7 ocorrem com a mesma intensidade. Como as concentrações de ferro II ( $404 \pm 33\text{mg/Kg}$  de PEAD) e ferro III ( $438 \pm 27\text{mg/Kg}$  de PEAD) nas formulações FeII-404 e FeIII-438, respectivamente, são, estatisticamente, iguais, os resultados obtidos deste estudo contrariam os resultados obtidos em estudos anteriores com o PEBD [50, 62], os quais mostram que, para a mesma concentração do sal orgânico (estearato de FeII e estearato de FeIII), não há diferença na intensidade de degradação do PEBD e, fundamentado naqueles resultados, podemos concluir que o FeIII promove maior degradação ao polímero, pois, para concentrações iguais de estearato de ferro, a formulação

contendo estearato de FeIII possui, aproximadamente, 45% menos do metal de transição.

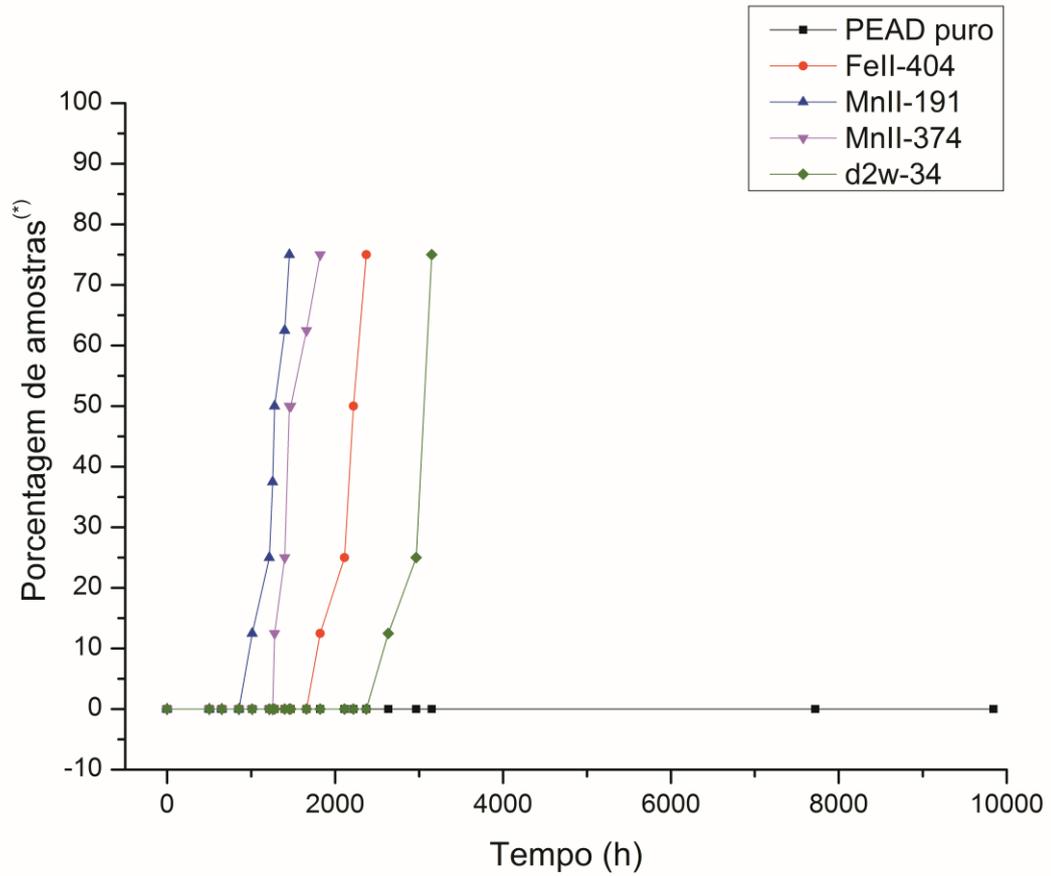
É importante destacar que o polietileno utilizado nos estudos anteriores [50, 62] é o PEBD e neste estudo utilizou-se o PEAD. Entretanto, mesmo sendo polietilenos diferentes, esperava-se que o FeIII promovesse, comparado ao FeII, maior degradação termo-mecânica e termooxidativa ao PEAD, pois as formulações possuem a mesma concentração do metal. No processo termooxidativo a 60°C de temperatura, as duas formulações (FeII-404 e FeII-438) apresentam tempo de indução para início da degradação maior e a cinética menor quando comparados aos valores do processo termooxidativo a 80°C de temperatura, mas em ambas as temperaturas de termooxidação as duas formulações apresentam comportamento, estatisticamente, iguais. É possível que, em função do discreto efeito acelerador da termooxidação do ferro, somente diferenças superiores a 45% entre as concentrações do FeII e FeIII e/ou tempo de ensaio de degradação significativamente maior poderão destacar o efeito promotor da degradação termo-mecânica e termooxidativas (80°C e 60°C) do FeIII, relativo ao FeII, no PEAD.

As técnicas de infravermelho e SEC são amplamente utilizadas no monitoramento de processos de degradação de polímeros. Entretanto, estas técnicas não possuem a capacidade de informar se um polímero, considerado degradado por espectroscopia no infravermelho e/ou por SEC, pode suportar uma determinada sollicitação mecânica. Sendo assim, o monitoramento da degradação de polímeros através de ensaios mecânicos são importantes para caracterizar a resistência mecânica de polímero em ensaio de degradação e, também, correlacionar as propriedades mecânicas às propriedades químicas e físicas do material. Neste estudo, o ensaio mecânico de tração foi utilizado para monitorar a degradação termooxidativa a 60°C de temperatura nas formulações PEAD Puro, FeII-404, MnII-191, MnII-374 e d2w-34. Conforme descrito anteriormente, os procedimentos do ensaio de tração seguiram a norma ASTM D882 [67] e o monitoramento da degradação das amostras seguiu as diretrizes da norma ASTM D3826 [68]. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.8 e nas Figuras 4.10 e 4.11 e mostram conformidade com os resultados de

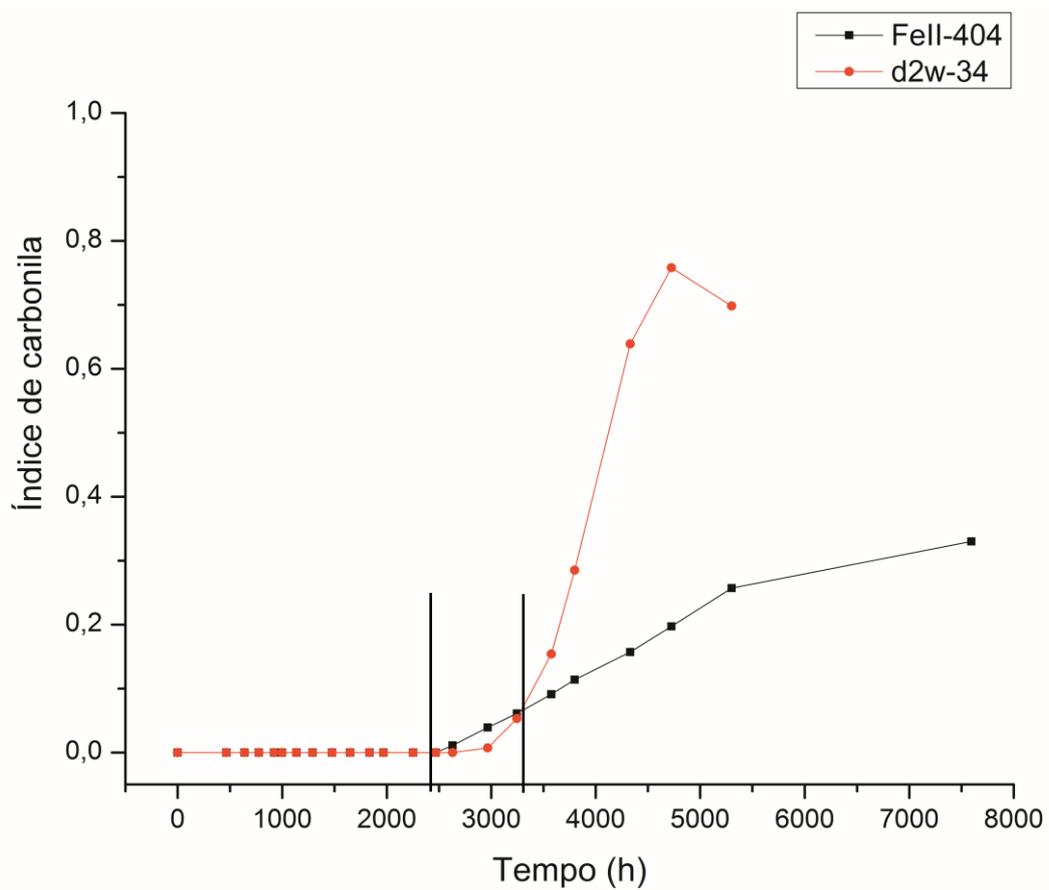
espectroscopia e infravermelho e SEC. O destaque do ensaio mecânico de tração está relacionado às formulações Fell-404 e d2w-34, pois a formulação Fell-404 degradou, segundo a norma ASTM D3826 [68], antes da formulação d2w-34. Esperava-se, em função dos resultados de espectroscopia no infravermelho e SEC, que a formulação d2w-34 atingisse a condição de, mecanicamente, degradada (ASTM D3826 [68]) antes da formulação Fell-404, o que, de acordo com os resultados de ensaio mecânico de tração, não ocorreu. Este comportamento pode ser explicado em função do tempo de indução e cinética de degradação que cada uma das formulações apresetaram nas respectivas técnicas de monitoramento.

**Tabela 4.8** Percentual de corpos de prova que apresentam deformação na ruptura igual ou inferior a 5% em função do tempo de termooxidação em estufa na temperatura de 60°C (ASTM D3826). Foram utilizados oito corpos de prova em cada tempo de monitoramento da termooxidação.

Tempo (h)	Puro (%)	Fell-404 (%)	MnII-191 (%)	MnII-374 (%)	d2w-34 (%)
0	0	0	0	0	0
501	0	0	0	0	0
648	0	0	0	0	0
852	0	0	0	0	0
1012	0	0	12,5	0	0
1215	0	0	25,0	0	0
1255	0	0	37,5	0	0
1279	0	0	50,0	12,5	0
1398	0	0	62,5	25,0	0
1455	0	0	75,0	50,0	0
1471	0	0		50,0	0
1659	0	0		62,5	0
1821	0	12,5		75,0	0
2112	0	25,0			0
2218	0	50,0			0
2370	0	75,0			0
2633	0				12,5
2966	0				25,0
3152	0				75,0
7720	0				
9842	0				



**Figura 4.10** Influência dos agentes pró-degradantes estearato de Fell, estearato de MnII e d2w<sup>®</sup> na deformação na ruptura do PEAD submetido à termooxidação em estufa a 60°C (ASTM D3826).



**Figura 4.11** Evolução do índice de carbonila das amostras Fell-404 e d2w-34 em função do tempo de termooxidação, em estufa a 60°C, do PEAD.

Nos resultados de espectroscopia no infravermelho e ensaio mecânico de tração, a formulação Fell-404 apresenta tempo de indução inferior ao tempo de indução da formulação d2w-34, mas, de acordo com os resultados de espectroscopia no infravermelho e SEC, após o início da degradação, a formulação d2w-34 mostra intenso aumento do processo termooxidativo. Quando a termooxidação atingiu 5.302 horas, o índice de carbonila da formulação d2w-34 é, aproximadamente, 2,7 vezes maior que o índice de carbonila da formulação Fell-404 e a 7.116 horas de exposição termooxidativa a massa molar  $M_w$  da formulação d2w-34 é, aproximadamente, 50% inferior à massa molar da formulação Fell-404. Como pode ser observado, o tempo de ensaio de espectroscopia no infravermelho e SEC são, significativamente, superiores que o tempo de monitoramento por ensaio mecânico de tração, visto que, para as duas primeiras técnicas, não existe, como existe para o ensaio mecânico de tração (2370 horas e 3152 horas para Fell-404 e d2w-34, respectivamente), limite de monitoramento da degradação. Sendo assim, mesmo que a formulação Fell-404 tenha atingido a condição de degradada, segundo a norma ASTM D3826 [68], antes da formulação d2w-34, a maior ação pró-degradante do manganês, relativa ao ferro, proporcionou à formulação d2w-34 valores superiores de índice de carbonila (5.320 horas) e valores inferiores de massa molar (7.116 horas) após o monitoramento por ensaio mecânico de tração ter sido encerrado (2.370 horas e 3.152 horas para Fell-404 e d2w-34, respectivamente), pois, conforme discutido anteriormente, a atividade pró-degradante do d2w<sup>®</sup> intensifica após o tempo de indução. É importante destacar que, de acordo com a norma ASTM D3826, a degradação das formulações Fell-404 e d2w-34 ocorre no intervalo de tempo no qual, de acordo com os resultados de espectroscopia no infravermelho, a degradação da formulação Fell-404 é superior à degradação da formulação d2w-34, como pode ser observado na Figura 4.11. Devemos destacar, também, que o ensaio mecânico de tração é função de um volume de material significativamente superior ao volume de material que a espectroscopia no infravermelho e SEC dependem. Na espectroscopia no infravermelho as amostras não foram destruídas e, com isto, a quantidade de amostra ensaiada é, além de

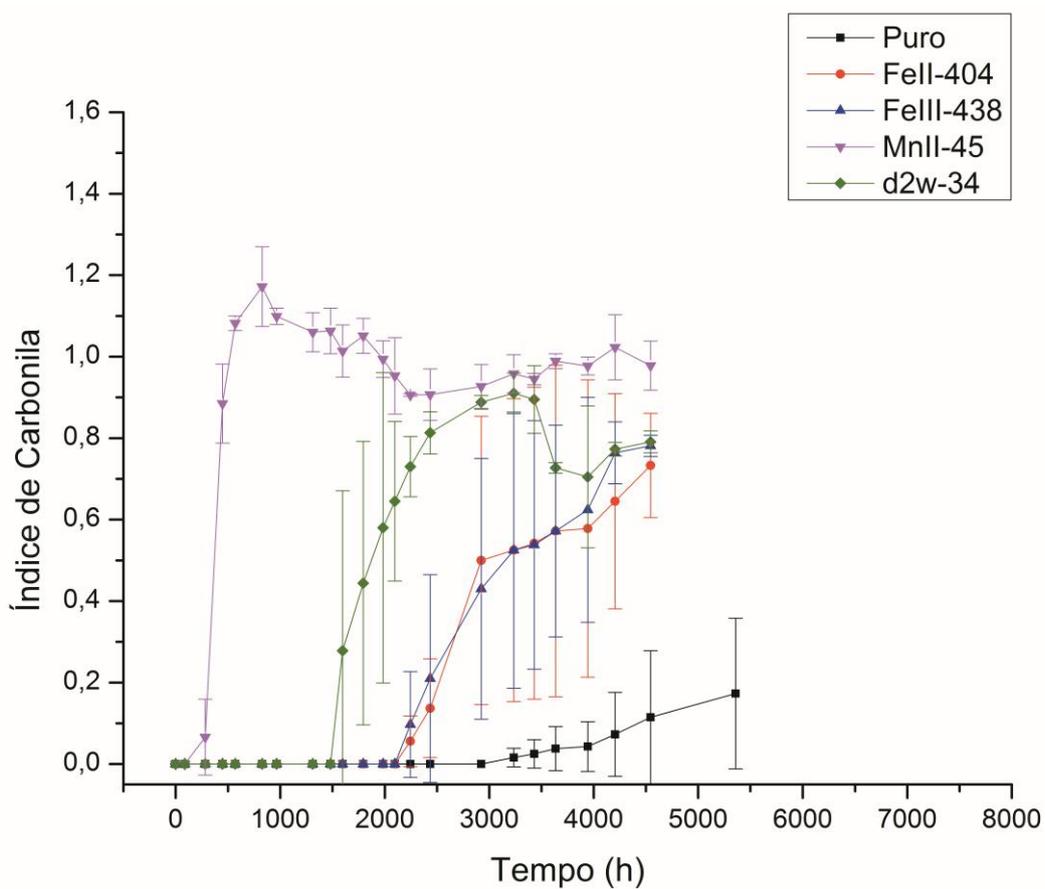
relativamente pequena, sempre a mesma, enquanto que nos ensaios mecânicos a destruição das amostras é inerente aos fundamentos da técnica e, por isto, para cada tempo de ensaio termooxidativo foi utilizado um conjunto (oito amostras) exclusivo e, conseqüentemente, o volume de material ensaiado foi significativamente superior ao volume de material utilizado nas outras técnicas, principalmente em espectroscopia no infravermelho. Portanto, em função das técnicas utilizarem quantidades diferentes de material para monitorar a degradação, é possível que, na comparação entre as técnicas, ocorra distinção de valores e comportamento, como destacado anteriormente para as formulações Fell-404 e d2w-34.

Os resultados indicam que as distinções são mais aparentes para as formulações que possuem agentes pró-degradantes menos eficientes (ferro) ou que contém estabilizantes na composição (d2w<sup>®</sup>), retardando o início do processo de degradação. Para as formulações MnII-191 e MnII-374, a degradação, segundo a norma ASTM D3826, ocorre em valores, estatisticamente, iguais de índice de carbonila:  $0,944 \pm 0,018$  a 1476 horas de exposição e  $0,806 \pm 0,121$  a 1836 horas de exposição. É importante destacar que a degradação das formulações MnII-191 e MnII-374, determinada por ensaio mecânico de tração, ocorre a 1.455 horas e 1.821 horas, respectivamente, tempos significativamente inferiores aos apresentados pelas formulações Fell-404 e d2w-34.

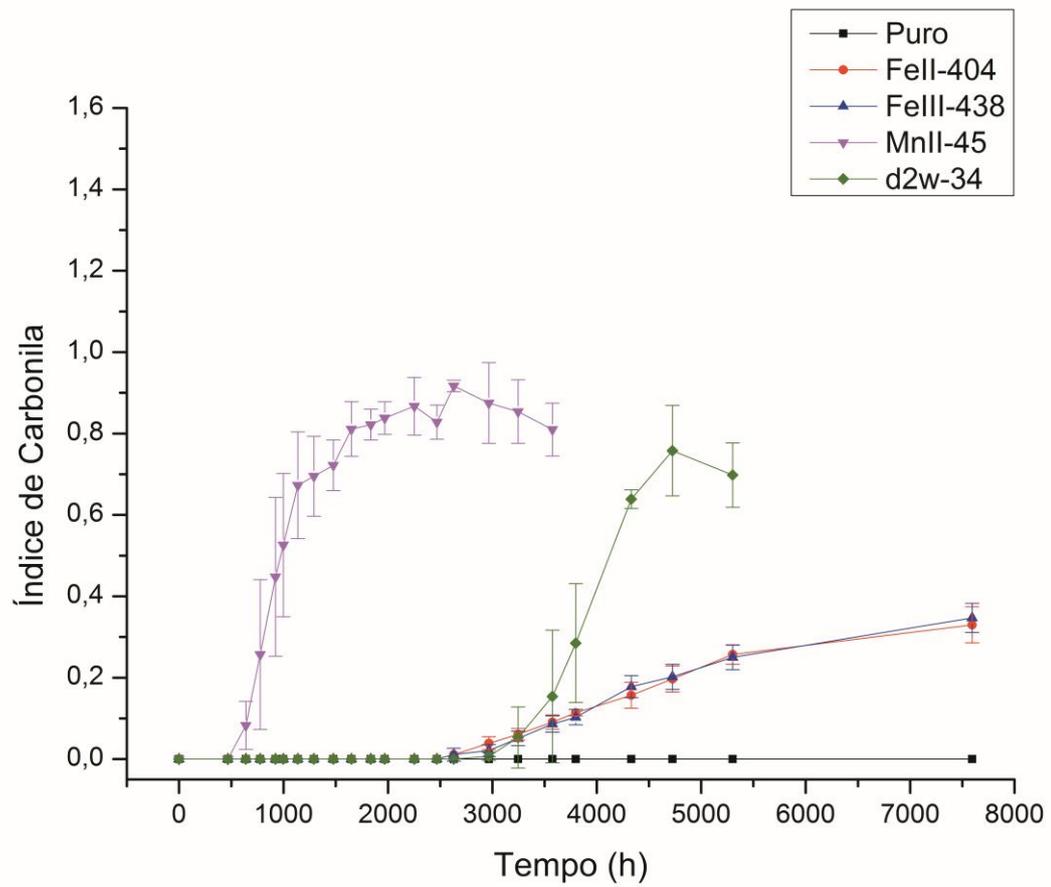
Os resultados da degradação termo-mecânica e termooxidativa (80°C e 60°C de temperatura) para a formulação d2w-34 (aditivo comercial d2w<sup>®</sup> - fundamentado em sal orgânico de manganês) estão apresentados nas Tabelas 4.5 a 4.7 e nas Figuras 4.2 a 4.7, 4.12 e 4.13. Os resultados mostram que o comportamento da formulação d2w-34 é distinto relativo às duas classes de agentes pró-degradantes (estearato de manganês e estearato de ferro). O tempo de indução para o início da termooxidação, a 80°C e 60°C de temperatura, na formulação d2w-34 é, discretamente, maior que os tempos das formulações que contém as maiores concentrações de estearato de Ferro (Fell-404 e FeIII-438), mas, comparado aos tempos das formulações contendo estearato de manganês, é um tempo, relativamente, elevado. Por outro lado,

após o início da degradação termooxidativa, a formulação d2w-34 apresenta a mesma cinética das demais formulações contendo estearato de manganês, ou seja, aceleração do processo termooxidativo, produção de, relativamente, grande quantidade de carbonila e redução da massa molar e, conseqüentemente, significativa intensidade de degradação (Tabelas 4.5 a 4.7 e Figuras 4.12 e 4.13).

A concentração do Mn na formulação d2w-34 ( $34 \pm 4 \text{ mg/Kg}$ ) é, aproximadamente, igual à formulação MnII-45 ( $45 \pm 7 \text{ mg/Kg}$ ) e, por isto, esperava-se o mesmo comportamento, mas o tempo de indução para início da termooxidação ao PEAD da formulação contendo d2w-34 é significativamente superior ao da formulação MnII-45. Por outro lado, após o tempo de indução, a aceleração apresentada nas reações de termooxidação das formulações d2w-34 e MnII-45 apresentam, aproximadamente, o mesmo comportamento. A distinção entre os tempos de indução para as formulações d2w-34 e MnII-45 pode ser explicada por dois fatores: (a) o PEAD da formulação d2w-34 foi submetido a um único processo de extrusão (produção dos filmes), pois o aditivo d2w<sup>®</sup> é fornecido na forma de concentrado disperso em PEBD e, conforme recomendação do fabricante, não é necessário realizar a pré-incorporação do mesmo e (b) conforme informações do fabricante, o aditivo concentrado possui, além do sal orgânico de Mn, um conjunto de estabilizantes (identificação não informada) com o objetivo de, conforme condições de processamento e estocagem específicas, controlar a vida útil do produto fabricado com o aditivo d2w<sup>®</sup>. Os dois fatores explicam a diferença de degradação no “tempo zero” entre as formulações e a menor degradação da formulação d2w-34 no “tempo zero” também é um fator que contribui para explicar o maior tempo de indução da mesma. Os resultados também mostram que o d2w<sup>®</sup> apresenta, comparado à formulação PEAD Puro (controle), significativa redução do tempo de indução e maior aceleração da termooxidação do PEAD em ambas as temperaturas (80°C e 60°C) de ensaio, evidenciando intenso processo de degradação, inclusive na comparação dos valores de índice de carbonila e massa molar no tempo final de ensaio.



**Figura 4.12** Índice de carbonila em função do tempo de termooxidação à temperatura de 80°C: comparação de desempenho do aditivo comercial d2w<sup>®</sup>.



**Figura 4.13** Índice de carbonila em função do tempo de termooxidação à temperatura de 60°C: comparação de desempenho do aditivo comercial d2w<sup>®</sup>.

#### 4.2.2 Ensaio de Intemperismo Acelerado

Os ensaios de termooxidação são muito importantes para o estudo da degradação de materiais poliméricos, principalmente quando estes materiais são aditivados com agentes pró-degradantes, pois nos ensaios termooxidativos é possível adequar a temperatura de ensaio para aumentar ou diminuir a intensidade da degradação e, assim, é possível estudar a degradação com maior precisão.

Na prática, a degradação que um polímero experimenta, quando utilizado ou descartado no meio ambiente, é promovida por, principalmente, energia térmica e energia eletromagnética e conhecer o comportamento deste polímero sob estas condições é muito importante para avaliar o desempenho ou decomposição do material naquele meio. Entretanto, os ensaios ambientais são conduzidos por anos até que os resultados conclusivos sejam obtidos, pois a radiação UV-B, que é a principal responsável pelas alterações fotoquímicas nos polímeros, contribui, em média, com 0,1% (0,05% no inverno e 0,2% no verão) da energia solar que atinge a superfície do planeta [23]. Com o objetivo de obter resultados rapidamente, utiliza-se equipamentos, como o Comixim C-UV Híbrido (Materiais e Métodos), por exemplo, os quais aceleram o processo de degradação e simulam a exposição ambiental do polímero.

A Tabela 4.9 apresenta a relação de tempo entre a degradação em meio ambiente e em equipamento de ensaio acelerado, quando submetido ao ensaio de intemperismo acelerado Q-UV, segundo a norma ASTM G154. Neste estudo, todas as formulações foram submetidas ao ensaio de intemperismo acelerado conforme a norma ASTM G154-ciclo 3. O ensaio foi monitorado por espectroscopia no infravermelho e os resultados estão apresentados na Tabela 4.10 e nas Figuras 4.14 a 4.16 e mostram, assim como nas degradações termo-mecânica e termooxidativa, que os agentes pró-degradantes estearato de manganês, estearato de ferro e o aditivo d2w<sup>®</sup> promovem, efetivamente, os processos termooxidativo e fotooxidativo de degradação do PEAD.

**Tabela 4.9** Correlação entre a exposição natural (África do Sul) e artificial acelerada Q-UV (ASTM G154) [70].

<b>Anos de exposição ao sol na África do Sul (anos)</b>	<b>Equivalente à exposição no QUV (h)</b>
1	400
2	750
3	1033
4	1316
5	1600
6	1880
7	2160
8	2440
9	2720
10	3000

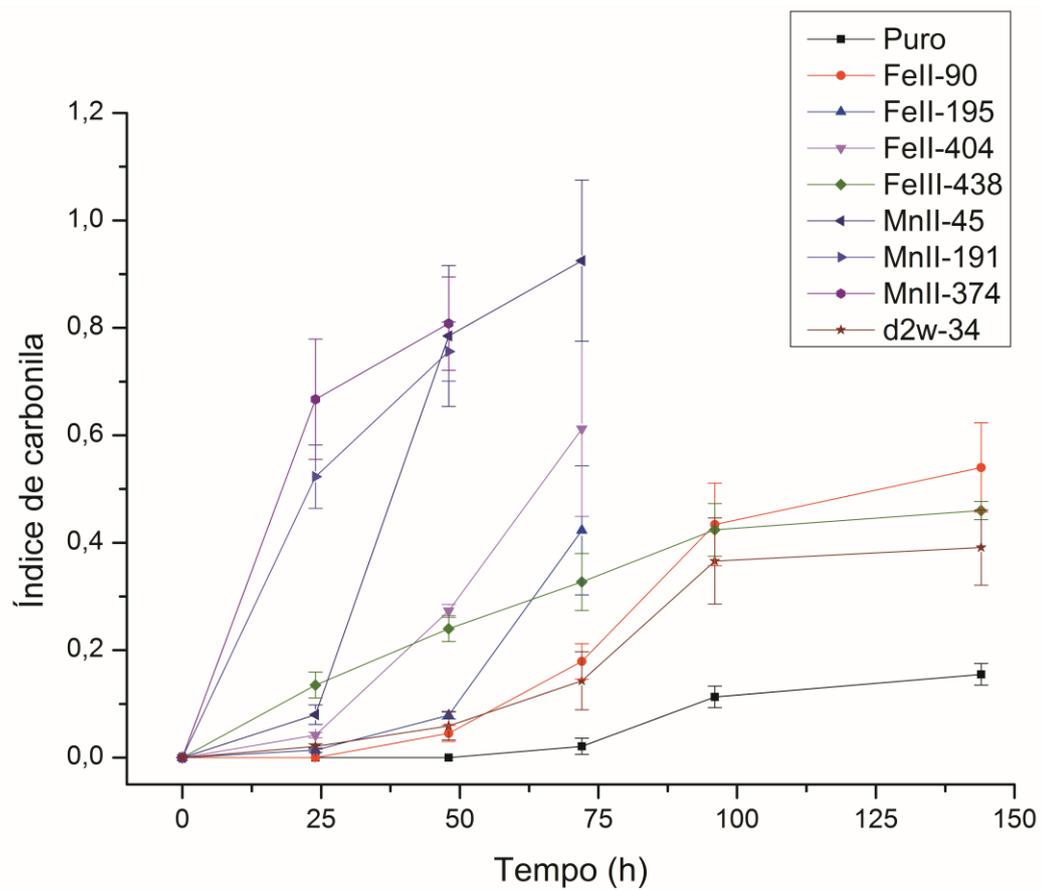
Entretanto, em função da presença de energia eletromagnética, a qual, na presença de oxigênio promove a fotooxidação, a degradação do PEAD no ensaio de intemperismo acelerado é, em todas as formulações, significativamente superior às degradações termooxidativas, a 80°C e 60°C de temperatura, apresentadas neste estudo. Isto ocorre porque a fotooxidação possui caráter auto-acelerativo mais acentuado que a termooxidação, pois a iniciação dos processos fotooxidativos de degradação é função, principalmente, da decomposição fotoquímica de grupos cromóforos (carbonilas, por exemplo), os quais são introduzidos na cadeia polimérica durante a síntese, processamento e utilização. Sendo assim, quando submetido à energia eletromagnética, a cinética da etapa de iniciação dos processos fotooxidativos é, relativamente, alta, mesmo que o processo ocorra à temperatura ambiente. É importante destacar que a formação de radicais livres nos processos termooxidativos de degradação é função, exclusivamente, da presença de oxigênio e da reação direta entre as moléculas de oxigênio e do polímero e a temperatura influi intensamente nesta reação [23]. O tempo de indução da formulação MnII-191, por exemplo, no ensaio de intemperismo acelerado é, aproximadamente, 12 e 42 vezes menor que no processo termooxidativo a 80°C e 60°C de temperatura, respectivamente. Para a formulação PEAD puro, em função da ausência de agente pró-degradante, a diferença é mais acentuada. O tempo de indução da formulação PEAD puro no ensaio de

intemperismo acelerado é, aproximadamente, 45 vezes menor quando comparado ao processo termooxidativo a 80°C de temperatura e na termooxidação a 60°C de temperatura a degradação não foi, até 7.774 horas de exposição, detectada por espectroscopia no infravermelho.

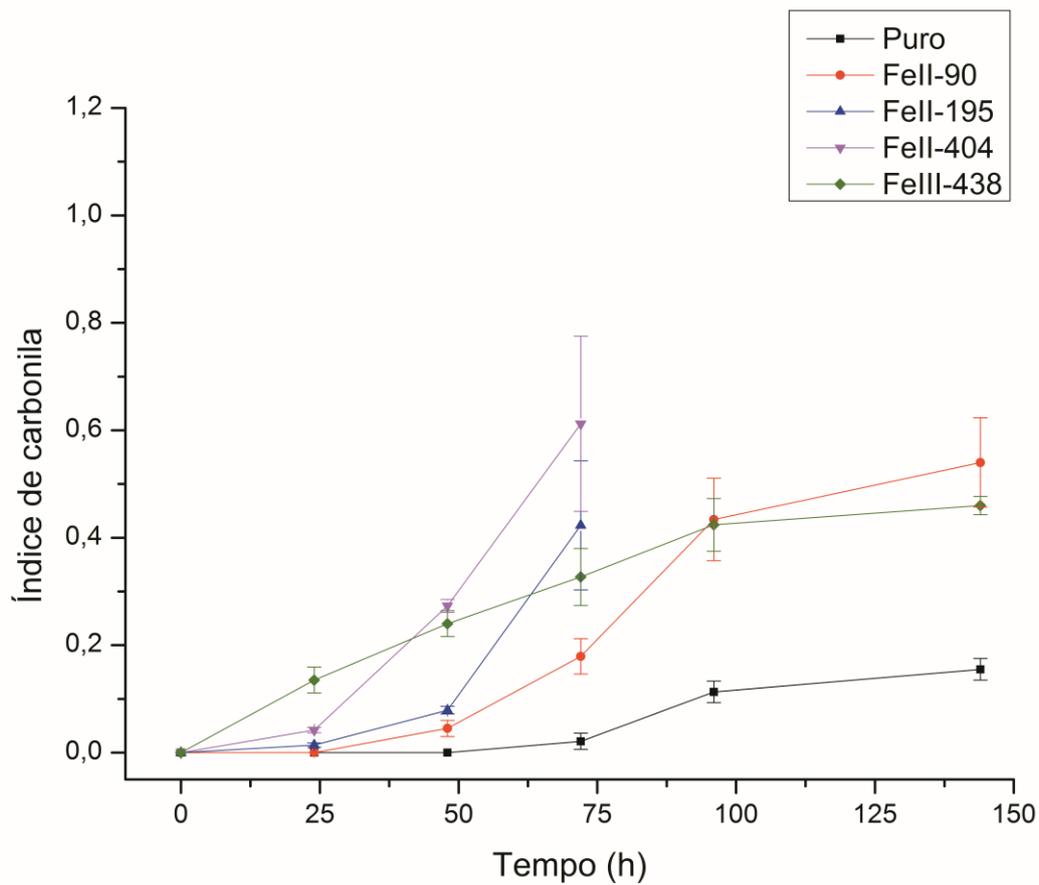
No ensaio de intemperismo acelerado, assim como nos processos de termooxidação apresentados neste estudo, a eficiência, como agente pró-degradante, do estearato de manganês é superior à eficiência do estearato de ferro. Entretanto, conforme mostram estudos anteriores [50, 55, 62], a diferença de eficiência entre os metais no ensaio de intemperismo acelerado não é, significativamente, acentuada como nos processos termooxidativos. Os resultados indicam que, na presença de grupos cromóforos, a energia eletromagnética minimiza a barreira energética para que a decomposição do hidroperóxido ocorra e, com isto, a diferença de eficiência, como pró-degradante, entre os metais é menos significativa, principalmente nas formulações com maior concentração de estearato de ferro. (Fell-195, Fell-404 e Fell-438). Mesmo apresentando algumas diferenças nos níveis de degradação, o tempo de indução, por exemplo, é o mesmo para as formulações contendo manganês e para as formulações Fell-195, Fell-404 e Fell-438, fato não observado nos processos termooxidativos a 80°C e 60°C de temperatura.

**Tabela 4.10** Índice de carbonila ( $1713\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$ ) em função do tempo de exposição ao intemperismo acelerado (ASTM G154-ciclo 3 [69]).

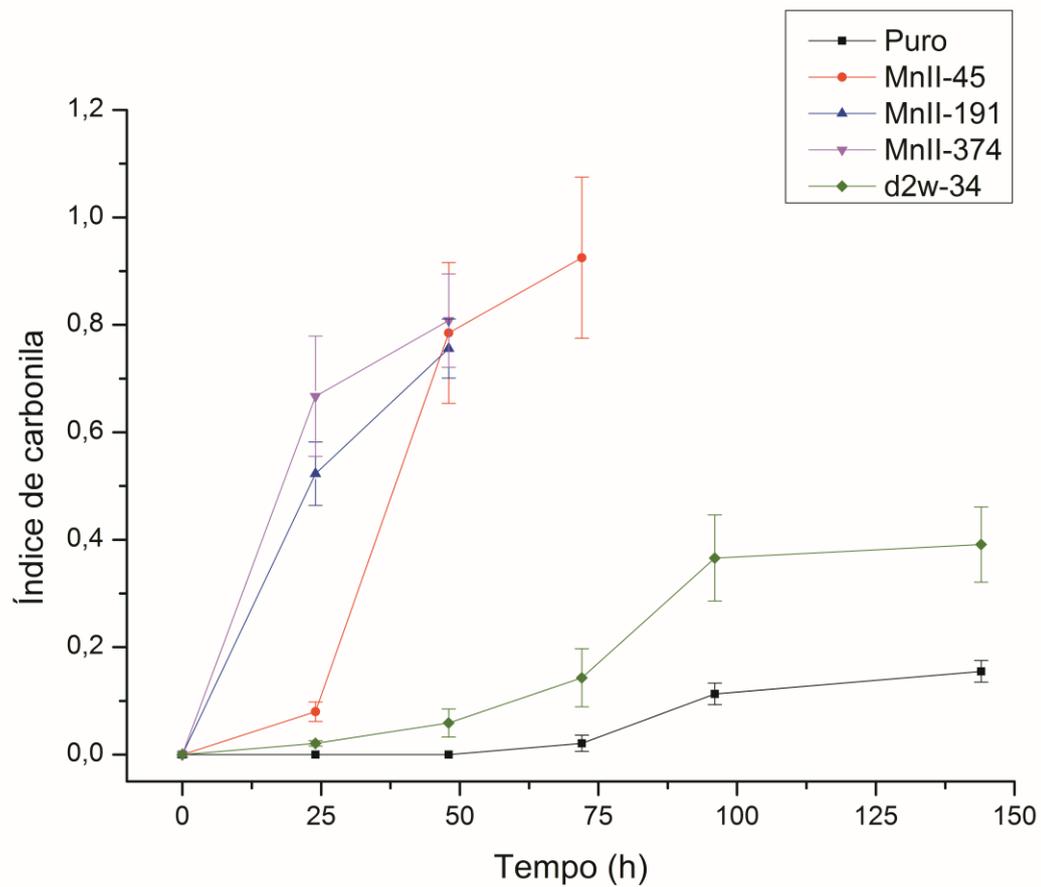
Tempo (h)	Puro	Fell 90	Fell 195	Fell 404	Fell 438	MnII 45	MnII 191	MnII 374	d2w 34
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
24	0,0	0,0	0,014± 0,004	0,042± 0,005	0,135± 0,024	0,080± 0,018	0,523± 0,059	0,667± 0,112	0,021± 0,005
48	0,0	0,045± 0,015	0,079± 0,007	0,273± 0,012	0,240± 0,024	0,785± 0,131	0,756± 0,055	0,808± 0,087	0,059± 0,026
72	0,021± 0,015	0,179± 0,033	0,423± 0,120	0,612± 0,163	0,327± 0,053	0,925± 0,150			0,143± 0,054
96	0,113± 0,020	0,434± 0,077			0,424± 0,049				0,366± 0,080
144	0,155± 0,020	0,540± 0,083			0,460± 0,017				0,391± 0,070



**Figura 4.14** Influência dos agentes pró-degradantes estearato de FeII, estearato de FeIII, estearato de MnII e d2w<sup>®</sup> na termo e fotooxidação, em ensaio de intemperismo acelerado, do PEAD.



**Figura 4.15** Influência do estearato de FeII e estearato de FeIII na termo e fotooxidação, em ensaio de intemperismo acelerado, do PEAD.



**Figura 4.16** Influência do estearato de Mn e do aditivo d2w<sup>®</sup> na termo e fotooxidação, em ensaio de intemperismo acelerado, do PEAD.

Os resultados (Tabela 4.10 e Figura 4.15) do ensaio de intemperismo acelerado, assim como nos processos termooxidativos, mostram que a degradação é diretamente proporcional à concentração do agente pró-degradante estearato de ferro. Entretanto, no ensaio de intemperismo acelerado a atuação do ferro como agente pró-degradante foi significativa em todas as concentrações estudadas. Em 72 horas de exposição, por exemplo, a formulação Fell-404 apresenta, aproximadamente, 3,4 vezes maior índice de carbonila relativo à formulação Fell-90, enquanto que na termooxidação a 80°C de temperatura, a diferença é de, aproximadamente, 8 vezes em 4.545 horas de exposição. Na termooxidação a 60°C de temperatura a comparação não pode ser realizada, pois a formulação Fell-90 não apresentou, até 7.774 horas de exposição, detecção, por espectroscopia no infravermelho, de carbonila nos corpos de prova.

Relativo ao estado de oxidação do ferro, os resultados do ensaio de intemperismo acelerado mostram, estatisticamente, pequena superioridade do Fell relativo ao FeIII até 72 horas de exposição. A destruição, devido à agressividade do ensaio, dos corpos de prova da formulação Fell-404 em 72 horas de exposição, compromete a avaliação do desempenho do estado de oxidação do ferro. Para uma avaliação mais precisa da influência do estado de oxidação na degradação causada por intemperismo acelerado é necessário tempos de ensaio mais longos e, para isto, é preciso adequar o equipamento e o corpo de prova para que este último resista às agressões impostas pelo ensaio.

Os resultados (Tabela 4.10 e Figura 4.16) das formulações que contém estearato de manganês mostram, nas primeiras 24 horas de exposição ao intemperismo acelerado, que a degradação do PEAD é diretamente proporcional à concentração de estearato de manganês e estes resultados confirmam a indicação dos resultados da termooxidação (80°C e 60°C de temperatura) sobre a relação entre degradação oxidativa e concentração do manganês. Após 48 horas de exposição ao intemperismo acelerado, devido à significativa eficiência do manganês como agente pró-degradante e do caráter auto-acelerativo da fotooxidação, as formulações apresentaram, conforme

resultados de índice de carbonila, intensidade de degradação, estatisticamente, iguais. Estes resultados, assim como os resultados dos processos termooxidativos, mostram, relativo à concentração do estearato de manganês, que, provavelmente, existe uma concentração ótima do agente pró-degradante, acima da qual não há diferença no nível de degradação, seja no tempo de indução ou na intensidade.

Assim como para as formulações contendo estearato de ferro, a intensa agressividade do ensaio provocou a perda dos corpos de prova das formulações MnII-191 e MnII-374, encerrando a possibilidade de comparação do comportamento entre as formulações que contem estearato de manganês. Entretanto, a formulação MnII-45 continuou, por mais 24 horas, aumentando o índice de carbonila, atingindo, com 72 horas de exposição, valor, significativamente, expressivo e, estatisticamente, igual ao valor apresentado, para esta formulação, na termooxidação a 80°C de temperatura após 826 horas de exposição.

Os resultados (Tabela 4.10 e Figura 4.14) de intemperismo acelerado para a formulação d2w-34 mostram que a atuação, como agente pró-degradante, do aditivo é, ao contrário da termooxidação, inferior ao desempenho das formulações que contem ferro, inclusive a formulação FeII-90 (menor concentração de ferro). Apenas a formulação PEAD puro degradou menos que a formulação d2w-34. No fim do ensaio (144 horas), por exemplo, o índice de carbonila da formulação d2w-34 é, aproximadamente, apenas 2,5 vezes maior que a formulação PEAD puro. Estes resultados indicam que a composição de estabilizantes que acompanham o aditivo prioriza a proteção contra a incidência de radiação eletromagnética no polímero. Por outro lado, a maioria dos estabilizantes incorporados em polímeros são consumidos durante a ação dos agentes (físicos e/ou químicos) de degradação, os quais os estabilizantes possuem a função de neutralizar. Portanto, em tempos de ensaio de intemperismo mais longos a formulação d2w-34, provavelmente, apresentará, após os estabilizantes serem consumidos, comportamento semelhante à formulação MnII-45.

### 4.3 Degradação Biótica

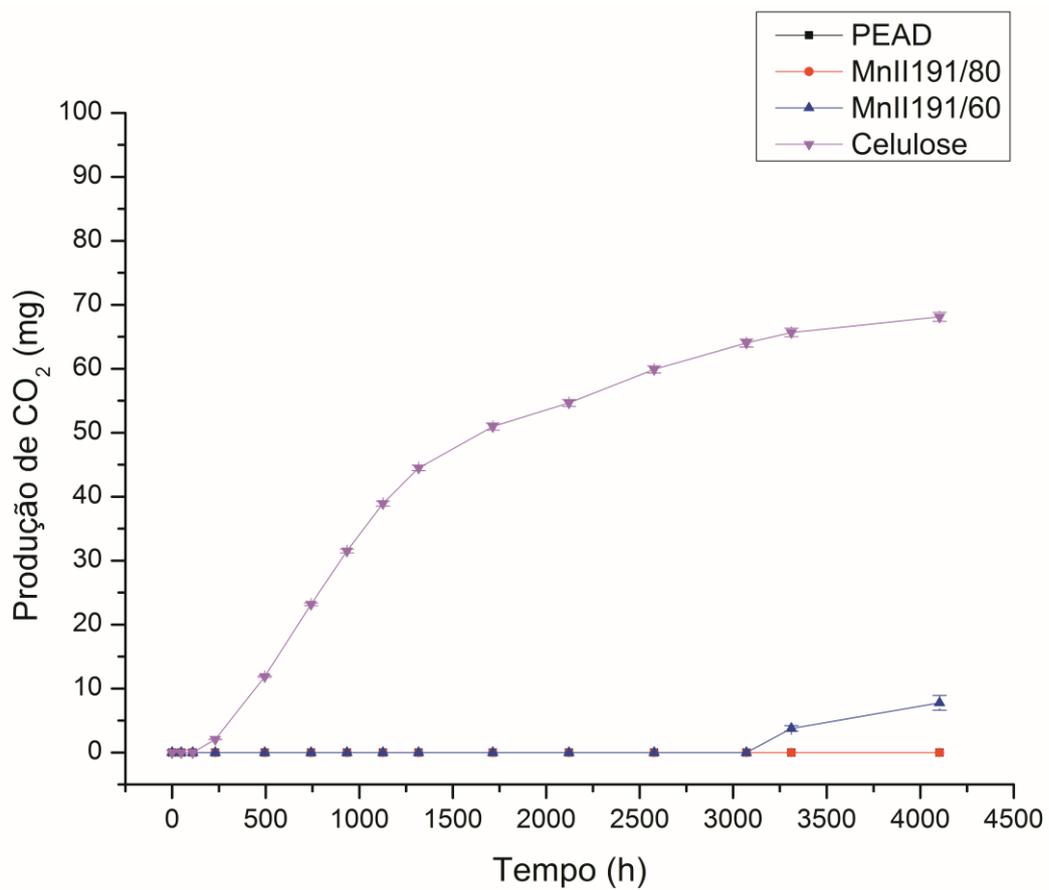
A degradação biótica das formulações PEAD puro (tempo zero), MnII-191 termooxidada em estufa a 80°C de temperatura por 4.545h (MnII-191/80) e MnII-191 termooxidada em estufa a 60°C de temperatura por 7.750h (MnII-191/60) desenvolveu-se, conforme a norma ABNT NBR 14283 [66], durante 4.103 horas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.11 e nas Figuras 4.17 a 4.19. As massas molares  $M_n$  e  $M_w$  da formulação MnII-191/80 após 4.545 horas de exposição são 2.001 g/mol e 16.493 g/mol, respectivamente, enquanto que as massas molares  $M_n$  e  $M_w$  da formulação MnII-191/60 após 7.775 horas de exposição são 7.530 g/mol e 17.192 g/mol, respectivamente. No tempo zero, as massas molares  $M_n$  e  $M_w$  do PEAD na formulação MnII-191 são 11.797 g/mol e 763.521 g/mol, respectivamente. Conforme a norma, a referência positiva da biodegradação das formulações PEAD puro, MnII-191/80°C e MnII-191/60 foi a celulose microcristalina. A escolha da formulação MnII-191 para ser submetida à biodegradação foi função da concentração (191mg/Kg de PEAD) do manganês na formulação, a qual está contida no intervalo de concentração aplicado comercialmente, e da intensidade de degradação abiótica apresentada pela formulação nos processos termooxidativos (temperaturas de 80°C e 60°C), os quais causaram significativa redução da massa molar e introdução de grupos orgânicos oxigenados nas moléculas do PEAD. A redução da massa molar e a introdução de grupos orgânicos oxigenados são fundamentais para transformar o PEAD em fonte de carbono para ser metabolizado por microrganismos. A formulação PEAD puro no tempo zero foi utilizada como referência negativa ao processo de degradação biótica. Os resultados da biodegradação dos sistemas Bartha contendo celulose mostram que o solo utilizado na realização dos processos bióticos de degradação possui significativa atividade microbiana. Em 4.103 horas (aproximadamente, 171 dias) de ensaio, a biodegradação da celulose metabolizou, aproximadamente, 47,6% do carbono da celulose na forma de CO<sub>2</sub>. Conforme a norma ABNT NBR 14283 [66], aproximadamente, 50% do

carbono dos substratos orgânicos são transformados pelos microrganismos em CO<sub>2</sub> e que os outros 50% são fixados no solo como biomassa.

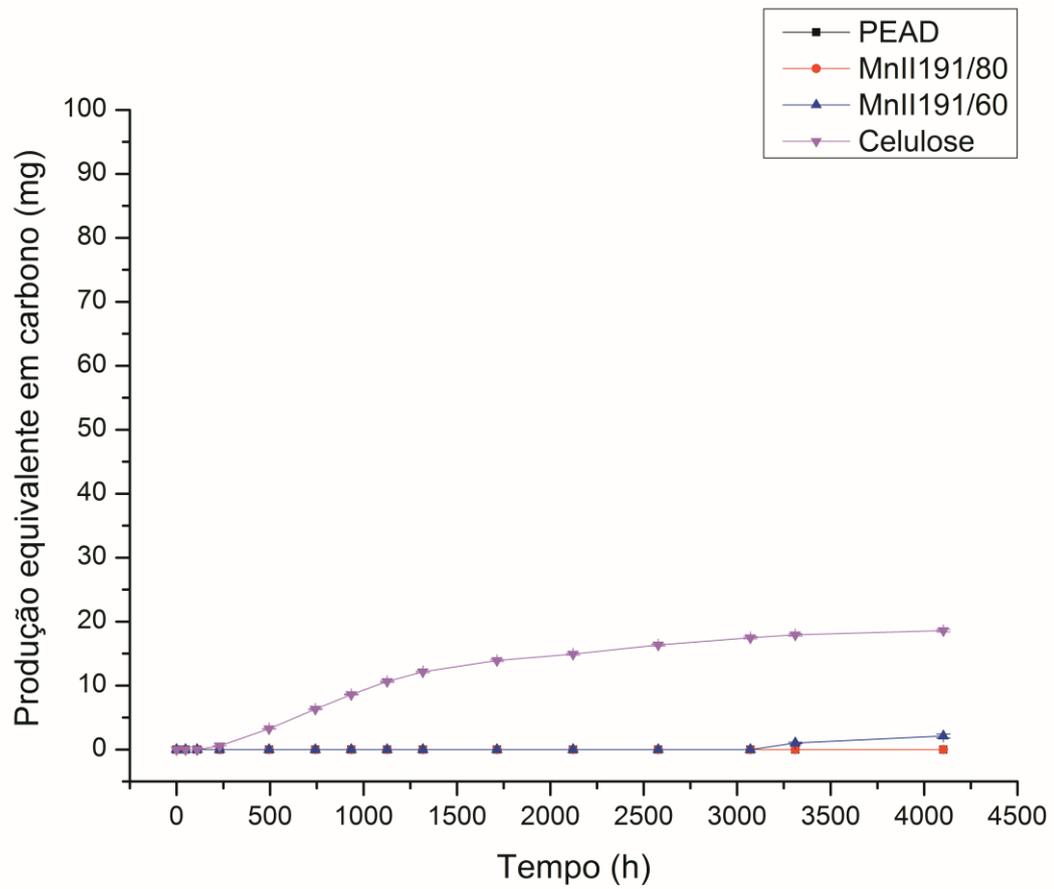
Os resultados da biodegradação da celulose mostram que a EB% é de, aproximadamente, 95,1% em 4.103 horas de ensaio biótico. O formato da curva de biodegradação da celulose indica, em 4.103 horas, que o processo biótico, para a celulose, está finalizando, pois, após apresentar um tempo de indução, relativamente, pequeno (230 horas), ocorre a etapa com cinética exponencial, na qual a biodegradação é intensa, e, por fim, a etapa de estabilização do processo, na qual a produção de CO<sub>2</sub> é significativamente reduzida, e a estabilização é demonstrada pelo platô da curva de cinética de biodegradação (Figura 4.17). Outro resultado importante são os dados estatísticos, os quais apresentam, relativamente, pequenos valores de desvio padrão e estes resultados indicam significativa homogeneidade do solo onde o processo de biodegradação ocorreu. É importante destacar que, de acordo com a norma ABNT NBR 14283, um determinado material é definido como biodegradável se a EB% deste material for igual ou superior a 30% em 360 horas (15 dias) de processo biótico de degradação em solo, conforme procedimentos da norma. Sendo assim, a celulose não é, conforme ABNT NBR 14283 [66], um material biodegradável, pois em 360 horas de biodegradação a EB% da celulose foi de, aproximadamente, 9,6%. Para atingir EB% igual a 30%, a celulose precisou de, aproximadamente, 706 horas (29,4 dias) de biodegradação.

**Tabela 4.11** Produção de CO<sub>2</sub> (mgCO<sub>2</sub>) e equivalente em carbono (mgC) em função do tempo de biodegradação em solo UFSCar.

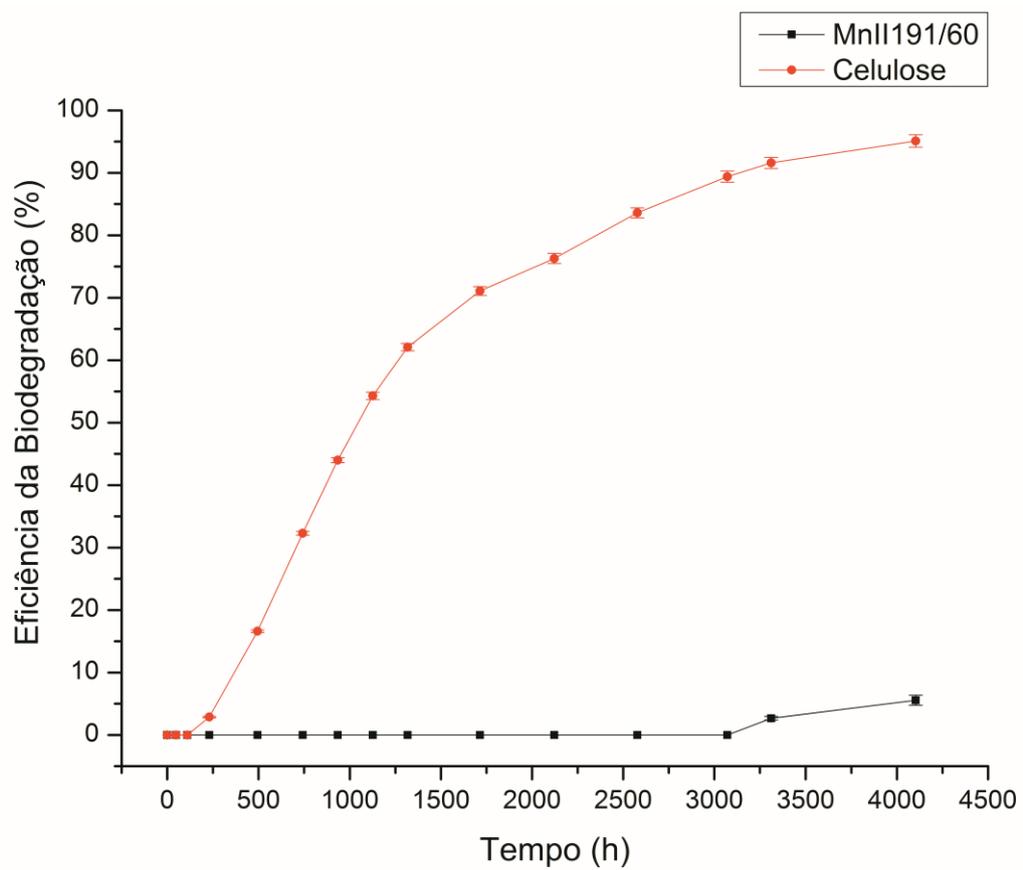
Tempo (h)	PEAD mgCO <sub>2</sub>	PEAD mgC	Mnll 191/80 mgCO <sub>2</sub>	Mnll 191/80 mgC	Mnll 191/60 mgCO <sub>2</sub>	Mnll 191/60 mgC	Celulose mgCO <sub>2</sub>	Celulose mgC
0	0	0	0	0	0	0	0	0
48	0	0	0	0	0	0	0	0
110	0	0	0	0	0	0	0	0
230	0	0	0	0	0	0	2,04±0,02	0,56±0,01
494	0	0	0	0	0	0	11,87±0,12	3,24±0,03
742	0	0	0	0	0	0	23,18±0,21	6,32±0,06
934	0	0	0	0	0	0	31,52±0,30	8,60±0,08
1126	0	0	0	0	0	0	38,92±0,38	10,62±0,11
1318	0	0	0	0	0	0	44,49±0,43	12,14±0,12
1714	0	0	0	0	0	0	50,96±0,55	13,91±0,14
2122	0	0	0	0	0	0	54,67±0,53	14,92±0,15
2578	0	0	0	0	0	0	59,89±0,57	16,34±0,15
3071	0	0	0	0	0	0	64,03±0,62	17,48±0,17
3311	0	0	0	0	3,77±0,44	1,03±0,12	65,68±0,82	17,92±0,22
4103	0	0	0	0	7,77±1,15	2,12±0,31	68,12±0,74	18,59±0,20



**Figura 4.17** Produção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em função do tempo de degradação biótica em solo UFSCar.



**Figura 4.18** Produção equivalente em carbono em função do tempo de degradação biótica em solo UFSCar.



**Figura 4.19** EB% em função do tempo de degradação biótica em solo UFSCar.

A proposta dos agentes pró-degradantes é, através de processos abióticos oxidativos de degradação, fragmentar e introduzir grupos oxigenados na molécula de polímeros, como o PEAD, por exemplo. Em função da intensidade da fragmentação e de oxidação das moléculas, o polímero poderá apresentar, após a degradação abiótica, características químicas distintas das características originais, podendo se transformar em uma fonte de carbono para o consumo microbiano [42, 43, 47, 48, 49, 54, 59]. Sendo assim, a biodegradação das amostras de PEAD puro no “tempo zero” deverá ocorrer em tempos, relativamente, elevados. Entretanto, as formulações MnII-191 termooxidadas a 80°C (4.545 horas) e a 60°C (7.116 horas) de temperatura, provavelmente, deverão, em função da significativa redução de massa molar e da intensa oxidação das moléculas, ser biodegradadas em tempos significativamente menores quando comparados ao tempo de biodegradação do PEAD puro no “tempo zero”. Esta expectativa pode se tornar uma realidade em função dos resultados apresentados na Tabela 4.11 e nas Figuras 4.17 a 4.19, os quais mostram o início do processo de biodegradação nos sistemas de Bartha que contém amostras da formulação MnII-191/60 (7.775 horas a 60°C de temperatura). De acordo com os resultados, o processo de biodegradação iniciou em 3.311 horas de ensaio e, com 4.103 horas de ensaio, apresentou EB% de 5,6%. A EB% ainda é, relativamente, pequena e não satisfaz nenhuma norma vigente, mas é um resultado importante, pois indica que o PEAD, previamente degradado por processos oxidativos, pode ser metabolizado por microrganismos em tempo, relativamente, menor quando comparado a um PEAD que não foi submetido a um determinado processo abiótico oxidativo de degradação.

O longo tempo de indução (3.311 horas) pode ser devido ao tamanho inadequado dos fragmentos oxidados gerados a partir da degradação abiótica oxidativa do PEAD. Durante as 3.311 horas de incubação, o processo oxidativo de degradação não paralizou, pois a degradação abiótica continua mesmo em temperaturas próximas à temperatura ambiente (28°C, por exemplo), principalmente quando o polímero é aditivado com agente pró-degradante (estearato de Mn). Provavelmente, ao longo das 3.311 horas, os fragmentos

contendo grupos orgânicos oxigenados tornaram-se ainda menores e mais oxidados e, assim, transformaram-se em fonte de carbono para serem metabolizados pelos microrganismos e, conseqüentemente, iniciaram a biodegradação nos sistemas de Bartha. Enquanto houver molécula para ser degradada, o processo abiótico oxidativo continua atuando, mesmo a 28°C e, sendo assim, espera-se que ao longo da incubação a degradação abiótica produza, a partir do PEAD, mais fragmentos oxidados para serem metabolizados pelos microrganismos existentes no solo UFSCar.



## 5 CONCLUSÕES

Fundamentado nos resultados de degradação de filmes de PEAD aditivado com agentes pró-degradantes estearato de ferro, estearato de manganês e d2w<sup>®</sup>, obtidos neste estudo, conclui-se que os metais de transição ferro e manganês aceleram o processo termooxidativo de degradação, a 80°C e 60°C de temperatura, e a degradação ao intemperismo acelerado (termo e fotooxidação) do PEAD. Especificamente à termooxidação, a degradação aumenta, significativamente, com o aumento da temperatura, indicando comportamento exponencial.

O manganês, comparado ao ferro, é significativamente mais eficiente, como agente pró-degradante, no processo termooxidativo de degradação do PEAD, apresentando menor tempo de indução e maior aceleração e intensidade de degradação. Na degradação ao intemperismo acelerado o manganês, comparado ao ferro, também apresenta maior eficiência pró-degradante, mas a diferença de desempenho entre os dois metais é significativamente menor. Os resultados dos ensaios termooxidativos e de intemperismo acelerado indicam que, relativo à concentração de estearato de manganês, provavelmente existe uma concentração ótima de manganês, acima da qual o nível de degradação do PEAD não apresenta diferença, seja no tempo de indução ou na intensidade.

A degradação termo-mecânica do PEAD durante os processamentos (preparação das formulações e produção dos filmes) é inversamente proporcional à concentração de manganês, mas na termooxidação (80°C e 60°C de temperatura) e, principalmente, na degradação ao intemperismo acelerado do PEAD os resultados indicam que a degradação é diretamente proporcional à concentração do metal. Para o ferro, a concentração do metal é diretamente proporcional à degradação do PEAD nos três processos experimentados, ou seja, termo-mecânico, termooxidativo (80°C e 60°C de temperatura) e intemperismo acelerado. Em função das condições (concentração do metal e tempo) dos ensaios de degradação, o estado de oxidação do ferro não interfere nos processos de degradação do PEAD.

O aditivo comercial d2w<sup>®</sup> (fundamentado em sal orgânico de manganês e estabilizantes) apresenta, no processo termooxidativo de degradação (80°C e 60°C de temperatura), comportamento intermediário entre o estearato de ferro e estearato de manganês, mas na degradação ao intemperismo acelerado o desempenho, como agente pró-degradante, do aditivo é inferior ao do estearato de ferro. Os resultados indicam que os estabilizantes, incorporados ao aditivo para garantir funcionalidade do produto durante sua vida útil, promovem maior proteção na fotooxidação do que na termooxidação.

A biodegradação da celulose microcristalina não atendeu à norma ABNT NBR 14284 [66], mas a Eficiência da Biodegradação (EB%) da celulose é, aproximadamente, 95,1% em 4.103 horas de incubação, indicando que o solo (UFSCar) utilizado para o processo de biodegradação apresenta atividade microbiana.

A biodegradação do PEAD foi observada nas amostras da formulação MnII-191/60. Apesar da EB% ser discreta (aproximadamente 5,6% em 4.103 horas de incubação), estes resultados mostram que o PEAD, previamente degradado por processos oxidativos, pode ser biodegradado em tempos, relativamente, menores quando comparado ao PEAD não submetido a processos abióticos oxidativos de degradação.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados obtidos neste estudo mostram o comportamento do PEAD, aditivado com agentes pró-degradantes, na degradação abiótica oxidativa (termo e foto-oxidativa) e na degradação biótica aeróbia. Entretanto, os resultados deste estudo também mostram que a pesquisa científica sobre o tema pode ser continuada, com o objetivo de responder à varias questões ainda não elucidadas. Seguem algumas sugestões de estudo, as quais poderão contribuir com a obtenção das respostas às questões pertinentes:

1- Estudar espécies químicas que possam ser incorporadas ao PEAD, absorvam no espectro de infravermelho e que não sejam susceptíveis aos processos de degradação aos quais o PEAD será submetido. Sendo assim, esta espécie poderá ser utilizada como referência à absorção dos grupos carbonilas na determinação do índice de carbonila.

2- Estudar a influência do estado de oxidação do ferro na degradação do PEAD empregando concentrações e tempo de ensaio maiores.

3- Estudar a influência do estado de oxidação do manganês na degradação do PEAD.

4- Estudar a influência da massa molar do PEAD na biodegradação do polímero.

5- Determinar a curva de Arrhenius (tempo e temperatura) na degradação do PEAD em função de propriedades mecânicas.

6- Determinar a curva de Arrhenius (tempo e temperatura) na degradação do PEAD em função da massa molar ótima, relativa à biodegradação.

7- Estudar mais detalhadamente a influência da concentração de manganês na degradação termo-mecânica do PEAD.

8- Estudar a relação pró-degradante e estabilizantes na degradação termo-mecânica, termooxidativa e fotooxidativa do PEAD.

9- Estudar a degradação do PEAD, puro e aditivado com pró-degradantes, ao intemperismo acelerado em tempos de ensaio maiores e utilizar espectroscopia no infravermelho e SEC como técnicas de

monitoramento. Sendo assim, será necessário adequar a amostra e o equipamento para viabilizar o monitoramento, principalmente por SEC.

10- Estudar a biodegradação de filmes de PEAD, submetidos anteriormente a processos de degradação abiótica, até que o processo biótico seja completo.

11- Estudar a influência dos resíduos dos agentes pró-degradantes no solo onde for desenvolvido processo de biodegradação.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Uda, M. J. (2011). *Logística reversa da reciclagem de garrafas PET em Curitiba* (Dissertação de Mestrado). Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba, Brasil.

[2] Fabro, A. T., Lindemann, C., & Vieira, S. C. (2007). Utilização de sacolas plásticas em supermercados. *Revista Ciências do Ambiente on-line*, 3 (1), 15-23.

<http://sistemas.ib.unicamp.br/be310/index.php/be310/article/viewFile/70/46>

[3] Tonello, D., Guissoni L. S., Rizzo M. R., Ribeiro & S. P Tisott, S. T. (2011). A polêmica da redução e extinção do uso das sacolas plásticas nos supermercados. *Fórum Ambiental da Alta Paulista*, 7 (4), 709-725. doi.org/10.17271/19800827742011146

[4] Jornal do Conselho Regional de Química – IV Região (2011). *Sacolas plásticas são mesmo prejudiciais?* São Paulo, SP - ano 20, nº110.

[file:///C:/Users/Alex%20Babetto/Downloads/info\\_110.pdf](file:///C:/Users/Alex%20Babetto/Downloads/info_110.pdf)

[5] Associação Brasileira da Indústria do Plástico – ABIPLAST (2013). *Perfil 2013 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*.

[http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013\\_abiplast\\_final\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf)

[6] Revista Reciclagem Moderna. (2009). *Sacolinha Plástica: preocupação ambiental ou disputa por um mercado*. São Paulo: Editora Ecobrasil Editora Ltda.

[7] Revista Reciclagem Moderna. (2011). *Sacolas Plásticas: os impactos no setor de reciclagem com o fim da sacola plástica*. São Paulo: Editora Ecobrasil Editora Ltda.

[8] Rolim, Silvia P. (2013). *Reciclagem e valorização de resíduos sólidos. Meio Ambiente. Sustentabilidade*. Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos – Plastivida.

<http://ptdocz.com/doc/430269/plastivida-%E2%80%93-instituto-s%C3%B3cio-ambiental-dos-pl%C3%A1sticos>

[9] Roman, A. (1995). *Transformação do Polietileno PEBD*. São Paulo, SP, Brasil: Editora Érica Ltda.

[10] Malpass, D. B. (2010). *Introduction to Industrial Polyethylene*. Hoboken, New Jersey, UEA: John Wiley & Sons, Inc..

[11] Sperling, L. H. (2002). *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey, UEA: John Wiley & Sons, Inc..

[12] Canevarolo, S. V. (2002). *Ciência dos Polímeros*. São Paulo, SP, Brasil: Artliber Editora Ltda.

[13] Peacock, A. J. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. New York, NY, UEA: Marcel Dekker, Inc..

[14] Boyd, R. N., Morrison, R. T. (1983). *Química Orgânica*. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian.

[15] Coutinho, F. M. B. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13 (1), 1-13.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100005>

[16] Lavorenti, A. (2002). *Equilíbrio dos Complexos e Quelatos*. Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP, Piracicaba, SP, Brasil.

- [17] Santos, J. H. Z. dos (2008). Alargamento da distribuição de massa molar de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos *dual-site*. *Química Nova*, 31 (5), 1199-1207.
- [18] Brydson, J. A. (1999). *Plastics Materials*. Oxford, New York, UEA: Butterworth-Heinemann.
- [19] Tadmor, Z. e Gogos, C. G. (2006). *Principles of Polymer Processing*. Hoboken, New Jersey, UEA: Published by John Wiley & Sons, Inc..
- [20] Han, C. D. (2007). *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Processing*. Oxford, New York, UEA: Oxford University Press, Inc..
- [21] Callister Jr., W. D. (2007). *Materials Science and Engineering : An Introduction*. New York, NY, UEA: John Wiley & Sons, Inc..
- [22] De Paoli, M. A. (2008). *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo, SP, Brasil: Artliber.
- [23] Agnelli, J. A. M. (2007). *Degradação e Estabilização de Polímeros* (Apostila do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros). Universidade Federal de São Carlo, São Carlos, SP, Brasil.
- [24] Rosa, D. S. e Pantano Fo., R. (2003). *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba, SP, Brasil: Moara Editora.
- [25] Martinez, G. R., Medeiros, M. H. G. e Di Mascio, P. (2000). Utilização de Endoperóxidos de Derivados de Naftaleno como Fontes Químicas de Oxigênio Singlete em Sistemas Biológicos – *Química Nova*, 23 (5), 686-689.  
<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n5/3060.pdf>

[26] Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C. & Leong, K. H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 36, 1015–1049. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002

[27] Koutny, M., Lemaire, J. & Delort, A-M. (2006). Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, 64, 1243–1252. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.060

[28] Gugumus, F. (2001). Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 1. New views of an old reaction. *Polymer Degradation and Stability*, 74, 327–339. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00165-3

[29] Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 1: Terminologia, ABNT NBR 15448-1 (2008). Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

[30] Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 2: Biodegradação e compostagem, ABNT NBR 15448-2 (2008). Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

[31] Determinação da biodegradabilidade aeróbia definitiva de materiais plásticos em um meio aquoso – Método por meio de análise de dióxido de carbono emitido, ISO 14852:1999(E) (1999).

[32] Franchetti, S. M. M. & Marconato, J. C. (2006). Polímeros Biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, 29 (4), 811-816. [http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No4\\_811\\_30-DV04397.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No4_811_30-DV04397.pdf)

[33] Luckachan, G. E. & Pillai, C. K. S. (2011). Biodegradable Polymers - A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ*, 19, 637–676.

doi: 10.1007/s10924-011-0317-1

[34] Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F. & Nava-Saucedo, J-E. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 73, 429–442.

doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064

[35] Lehninger, A. L. (1987). *Bioquímica*, vol. 2. São Paulo, SP, Brasil: Editora Edgard Blücher Ltda.

[36] Albertsson, A.-C., Andersson, S. O. & Karlsson, S. (1987). The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 18, 73-87.

[37] Osawa, Z. (1988). Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer Degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 20, 203-236.

[38] Klemchuk, P. P. (1990). Degradable Plastics: A Critical Review. *Polymer Degradation and Stability*, 27, 183-202.

[39] Kawai, F., Watanabe, M., Shibata, M., Yokoyama, S., Sudate, Y. & Hayashi, S. (2004). Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 105-114.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.015

[40] Albertsson, A.-C., Erlandsson, B., Hakkarainen, M. & Karlsson, S. (1998). Molecular Weight Changes and Polymeric Matrix Changes Correlated with the Formation of Degradation Products in Biodegraded Polyethylene. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 6 (4), 187-195.

doi:10.1023/A:1021873631162

[41] Chiellini, E., Corti, A. & Swift, G. (2003). Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 341–351.

doi:10.1016/S0141-3910(03)00105-8

[42] Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A-M., Lemaire, J., Sancelme, M. & Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 441–452.

doi:10.1016/S0141-3910(03)00129-0

[43] Jakubowicz, I. (2003). Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer Degradation and Stability*, 80, 39-43.

doi:10.1016/S0141-3910(02)00380-4

[44] Jakubowicz, I., Yarahmadi, N. & Petersen, H. (2006). Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1556-1562.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.018

[45] Sheikh, N., Akhavan, A., Naimian, F., Khoylou, F., Hassanpour, S. & Sohrabpour, M. (2006). Formulation of a Photosensitized Polyethylene Film; Its Structure and Property Variation Under the Weathering Conditions of Tehran. *Journal of Polymers and the Environment*, 14 (1), 103-109.

doi: 10.1007/s10924-005-8712-0

[46] Gugumus, F. (2002). Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 2. Thermal oxidation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 76, 329–340.

[47] Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S. & Baciù, R. (2006). Oxo-biodegradable carbon backbone polymers - oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2739-2747. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.022

[48] Chiellini, E., Corti, A. & D'Antone, S. (2007). Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers - biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1378-1383. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.007

[49] Ojeda, T. F. M., Dalmolin, E., Forte, M. M. C., Jacques, R. J. S., Bento, F. M. & Camargo, F. A. O. (2009). Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 965–970. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.011

[50] Roy, P. K., Surekha, P., Raman, R. & Rajagopal, C. (2009). Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1033–1039. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025

[51] Roy, P. K., Singh, P., Kumar, D. & Rajagopal, C. (2010). Manganese Stearate Initiated Photo-Oxidative and Thermo-Oxidative Degradation of LDPE, LLDPE and Their Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 524–533. doi:10.1002/app.31252

[52] Magagula, B., Nhlapo, N. & Focke, W. W. (2009). Mn<sub>2</sub>Al-LDH- and Co<sub>2</sub>Al-LDH stearate as photodegradants for LDPE film. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 947–954. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.007

[53] Vogt, N. B. & Kleppe, E. A. (2009). Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 659–663.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.002

[54] Fontanella, S., Bonhomme, S., Koutny, M., Husarova, L., Brusson, J.-M., Courdavault, J.-P., Pitteri, S., Samuel, G., Pichon, G., Lemaire, J. & Delort, A. M. (2010). Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1011-1021.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009

[55] Pablos, J. L., Abrusci, C., I. Marin, I., López-Marín, J., Catalina, F., Espí, E. & Corrales, T. (2010). Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2057-2064.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.003

[56] Manangan, T., Shawaphun<sup>1</sup>, S., Sangsansiri<sup>1</sup>, D., Changcharoen<sup>1</sup>, J. & Wacharawichanant S. (2010). Nano-Sized Titanium Dioxides as Photo-Catalysts in Degradation of Polyethylene and Polypropylene Packagings. *Science Journal Ubon Ratchathani University*, 1 (2), 14-20.

[57] Yang, R., Christensen, P. A., Egerton, T. A., White, J. R. & Maltby A. (2011). Spectroscopic Studies of Photodegradation of Polyethylene Films Containing TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1330–1338.

doi: 10.1002/app.31669

[58] Roy, P. K., Surekha, P. & Rajagopal, C. (2011). Surface Oxidation of Low-Density Polyethylene Films to Improve Their Susceptibility Toward

Environmental Degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2765–2773.

doi:10.1002/app.34097

[59] Abrusci, C., Pablos, J. L., Corrales, T., López-Marín, J., Marín, I. & Catalina, F. (2011). Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 451-459.

doi:10.1016/j.ibiod.2010.10.012

[60] Konduri, M. K. R., Koteswarareddy, G., Kumar, D. B. R., Reddy, B. V. & Narasu, M. L. (2011). Effect of Pro-Oxidants on Biodegradation of Polyethylene (LDPE) by Indigenous Fungal Isolate, *Aspergillus oryzae*. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 3536–3545.

doi:10.1002/app.33517

[61] Jakubowicz, I., Yarahmadi, N. & Arthurson, V. (2011). Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 919-928.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.031

[62] Focke, W. W., Mashele, R. P. & Nhlapo, N. S. (2011). Stabilization of Low-Density Polyethylene Films Containing Metal Stearates as Photodegradants. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 17, 21-27.

doi:10.1002/vnl.20248

[63] Jakubowicz, I. & Enebro, J. (2012). Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 316-321.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011

[64] Maryudi, Rosli Mohd Yunus, Abdurahman Hamid Nour, Mohammad Dalour Hossen Bag & Mohd Hanafiah Abidin (2012, March 23-24). The degradation of high density polyethylene containing manganese stearate under accelerated weathering. *IC-GWBT2012, Ahmad Dahlan University*, 11-20.

[65] Maryudi, Hisyam, A., Yunus, R. M.n & Bag, M. D. H. (2013, March-April). Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Carboxylate. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3 (2), 1156-1165.

[66] Resíduos em solos – determinação da biodegradação pelo método respirométrico, ABNT NBR 14283 (1999). Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

[67] Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM D882-12. US: ASTM International.

[68] Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test, ASTM D3826-98. US: ASTM International.

[69] Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM G154-12a. US: ASTM International.

[70] Roediger Agencies cc, Analytical Laboratory (2012, May). Recycling Report on d2w oxo-biodegradable Plastics, Reg nº 93/29837/23, Vat nº 4200155465, Polymer Science Building.

<http://www.i-ideais.org.br/admin/arquivos/1424286368.pdf>

## APÊNDICE A

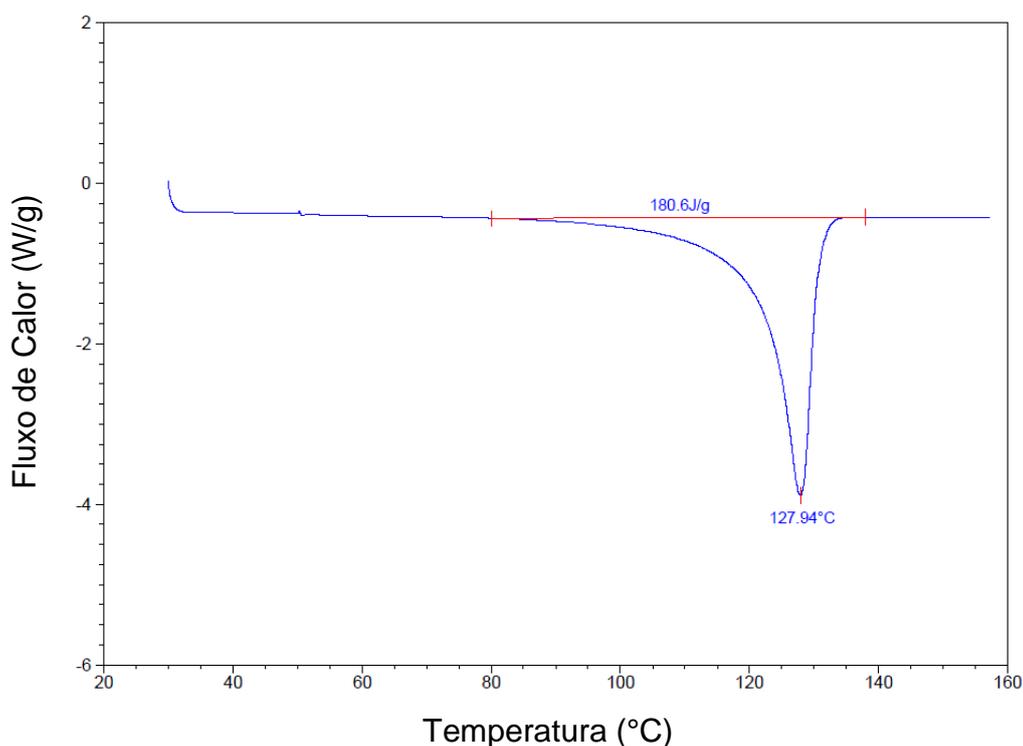


**Figura A.1** Sistema (Bartha) utilizado nos processos de biodegradação dos filmes de PEAD e celulose microcristalina.

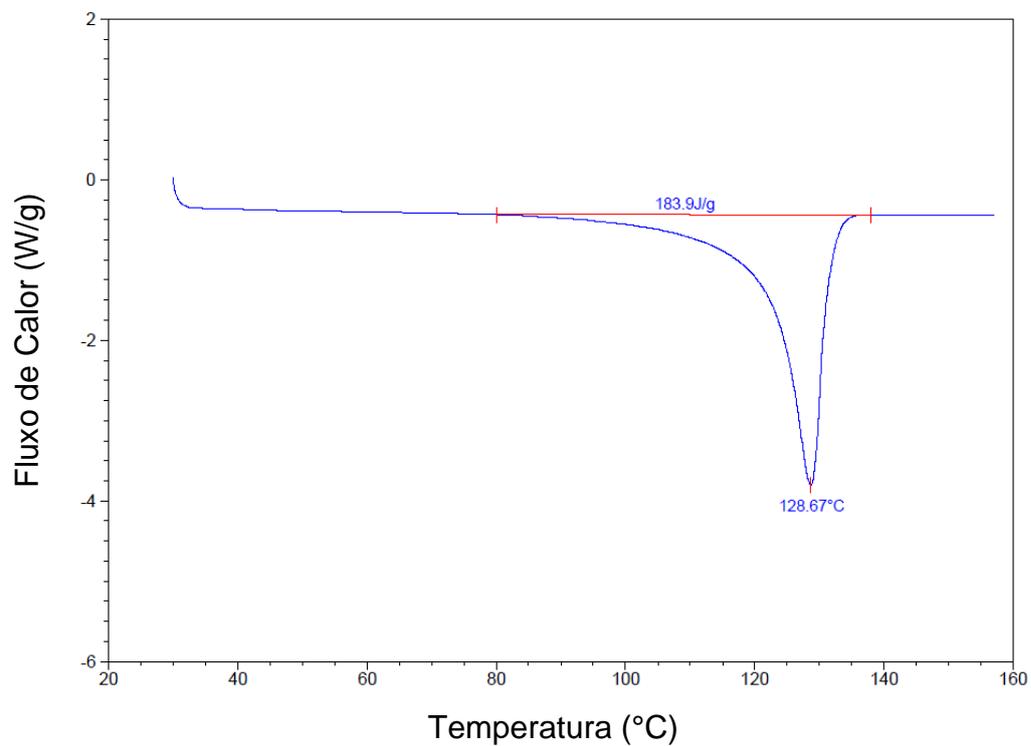


## APÊNDICE B

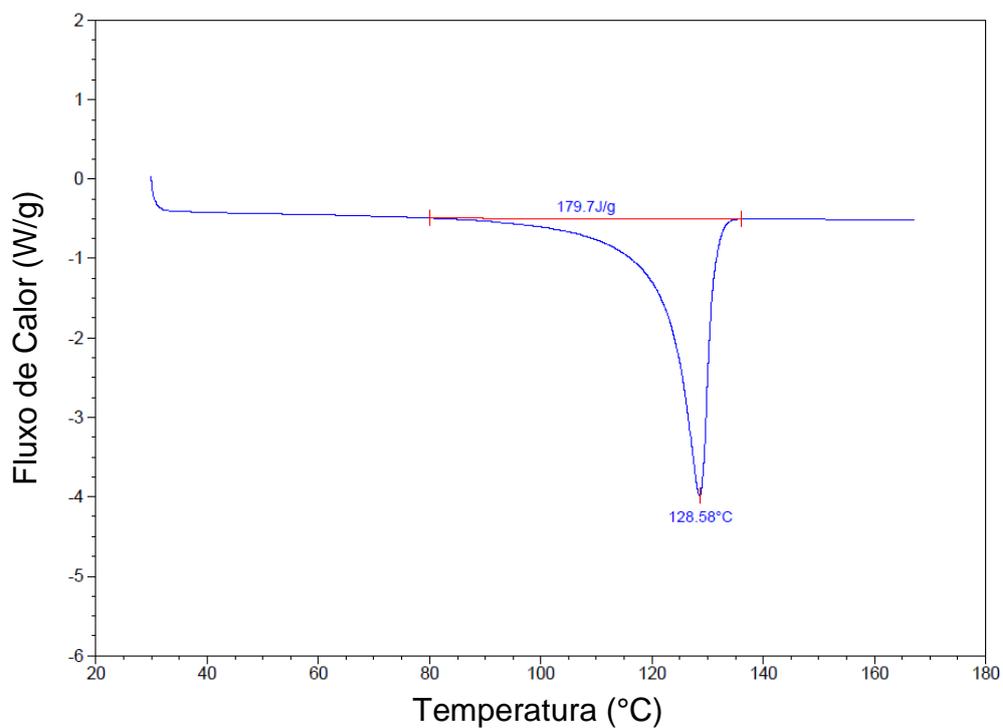
As Figura B.1 a B.27 mostram os resultados dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das formulações de PEAD puro e com os agentes pró-degradantes estearato de ferro, estearato de manganês e aditivo comercial d2w<sup>®</sup>. Os resultados fundamentaram a definição da temperatura máxima de termooxidação e a determinação da porcentagem de cristalinidade do PEAD nos filmes de cada formulação. Os ensaios foram realizados no equipamento marca TA Instruments, modelo Q200, velocidade do ensaio de 10°C/min e intervalo de temperatura entre 30°C e 160°C.



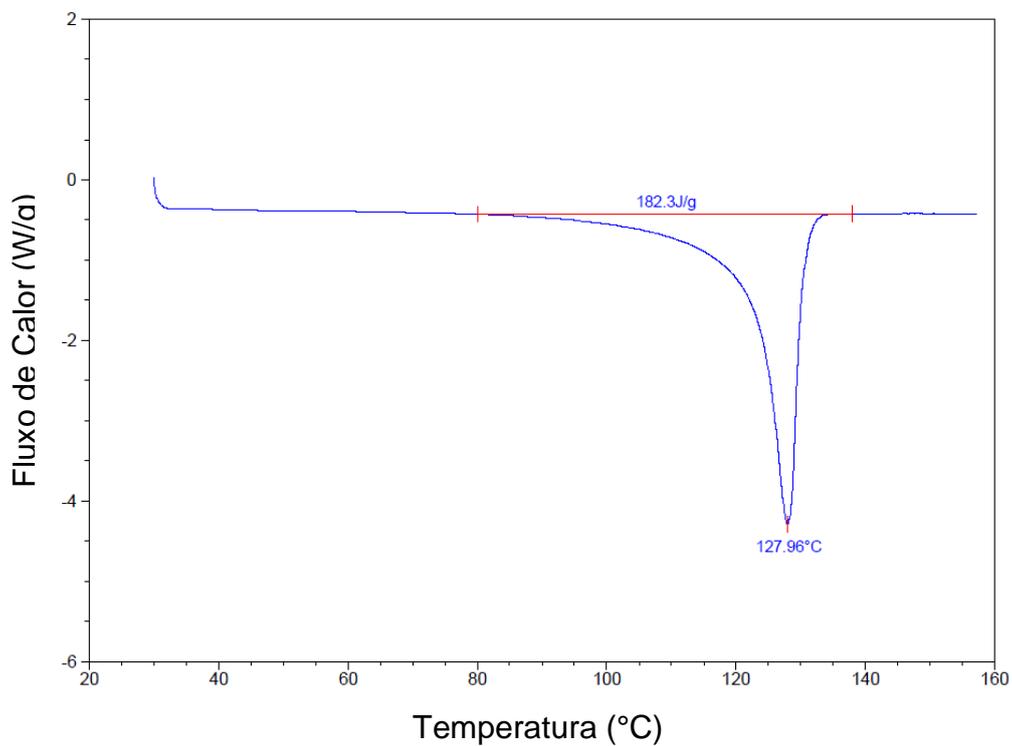
**Figura B.1** Termograma de DSC para a formulação PEAD puro.



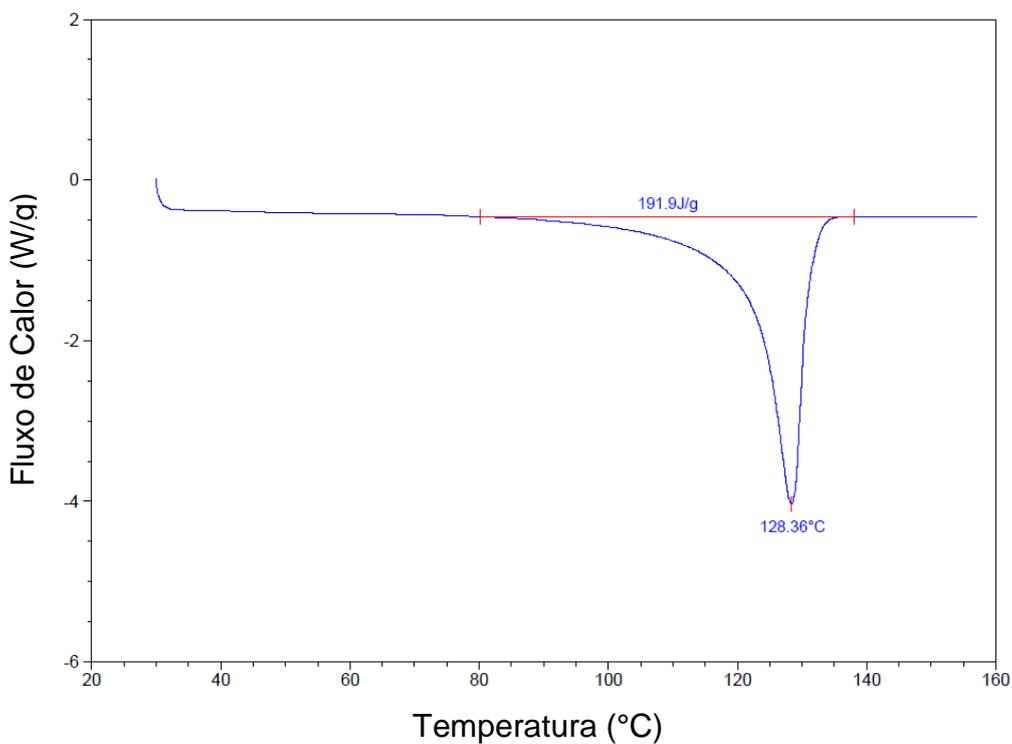
**Figura B.2** Termograma de DSC para a formulação PEAD puro.



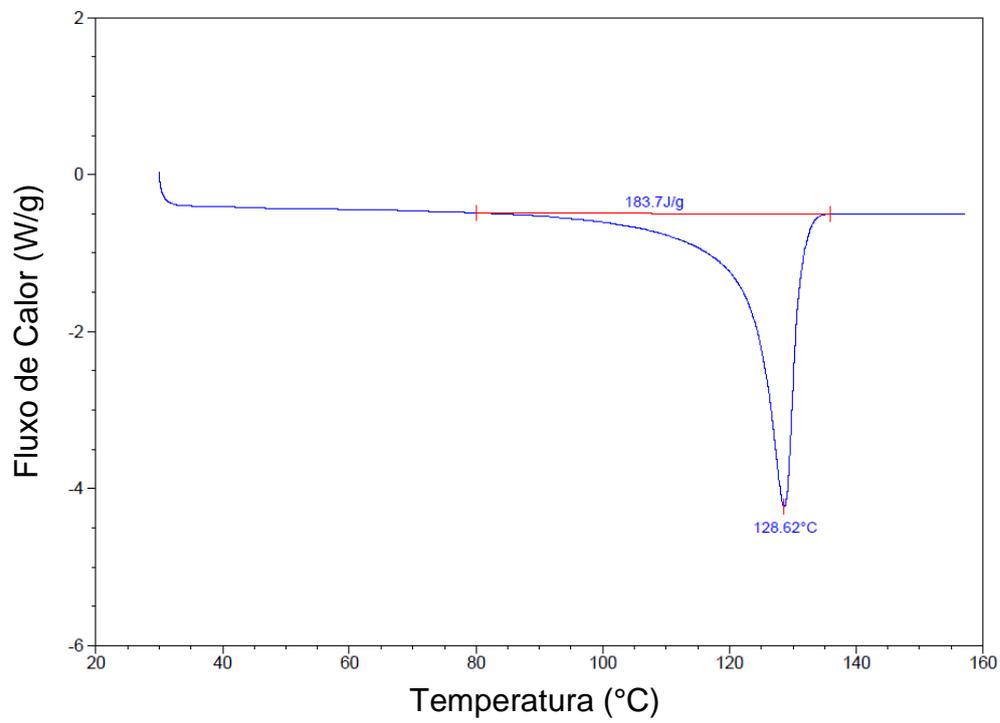
**Figura B.3** Termograma de DSC para a formulação PEAD puro.



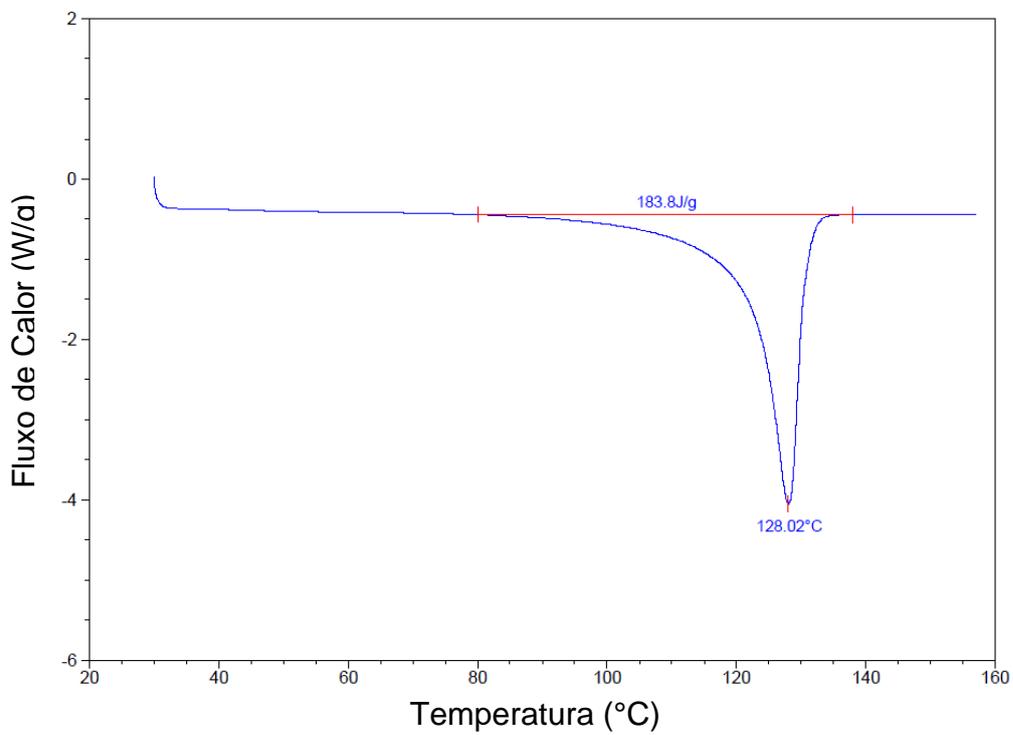
**Figura B.4** Termograma de DSC para a formulação Fell-90.



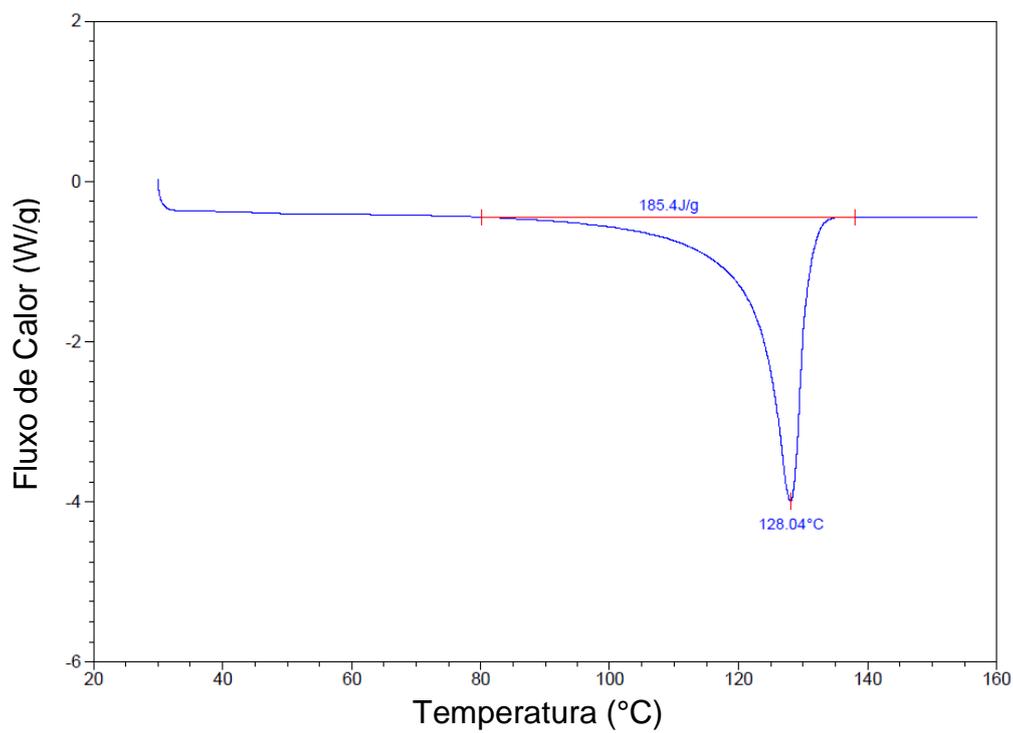
**Figura B.5** Termograma de DSC para a formulação Fell-90.



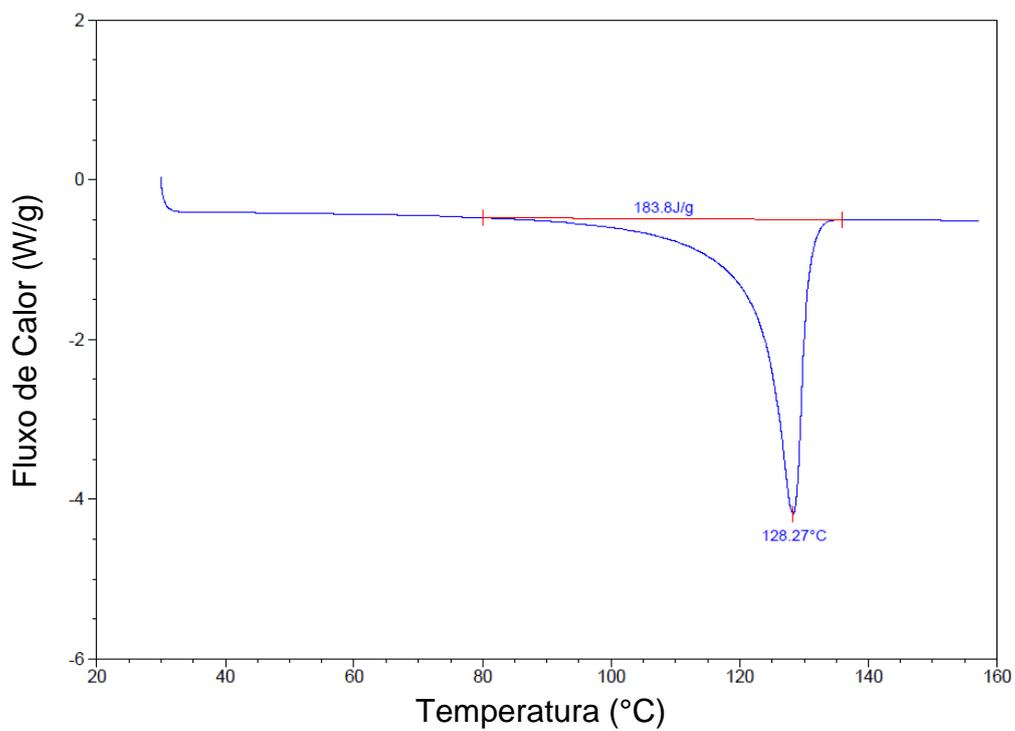
**Figura B.6** Termograma de DSC para a formulação Fell-90.



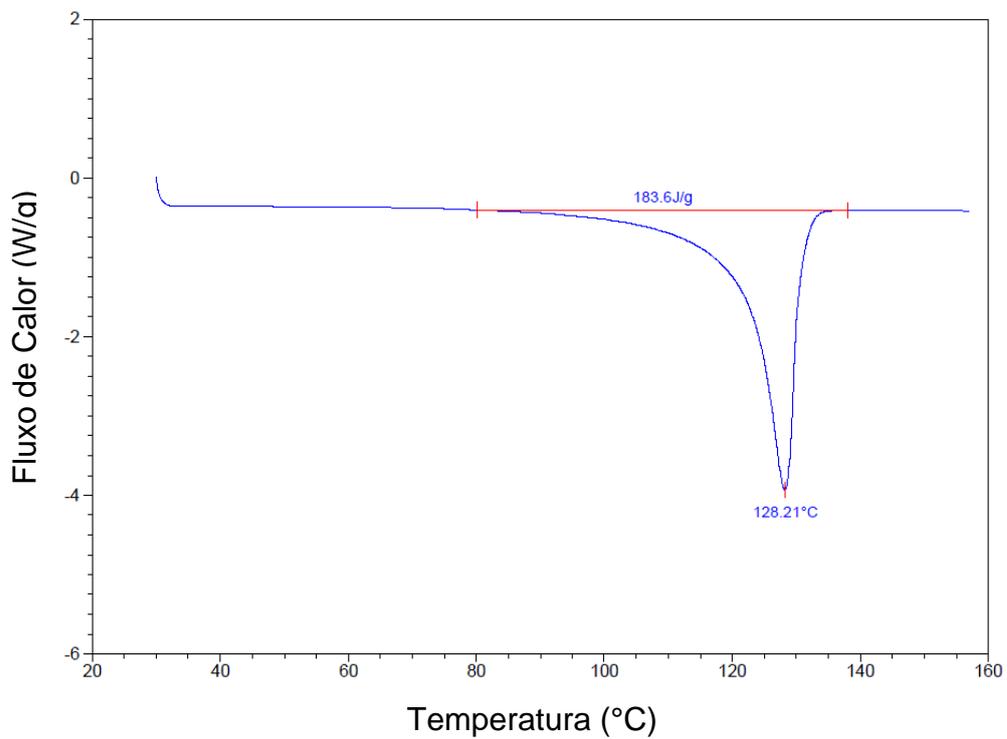
**Figura B.7** Termograma de DSC para a formulação Fell-195.



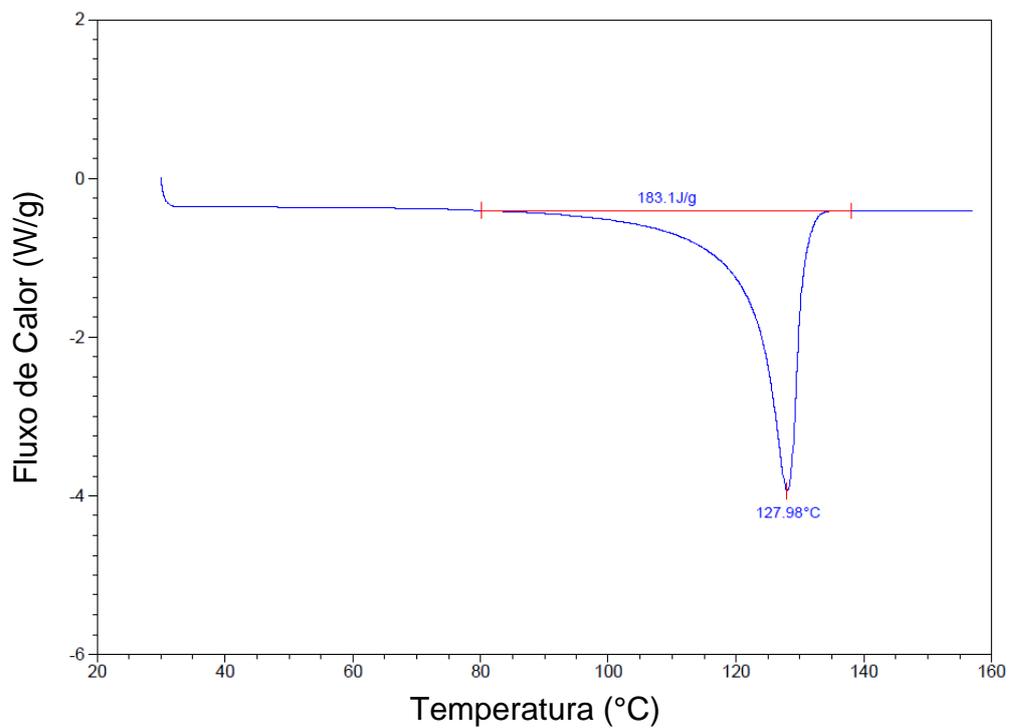
**Figura B.8** Termograma de DSC para a formulação Fell-195.



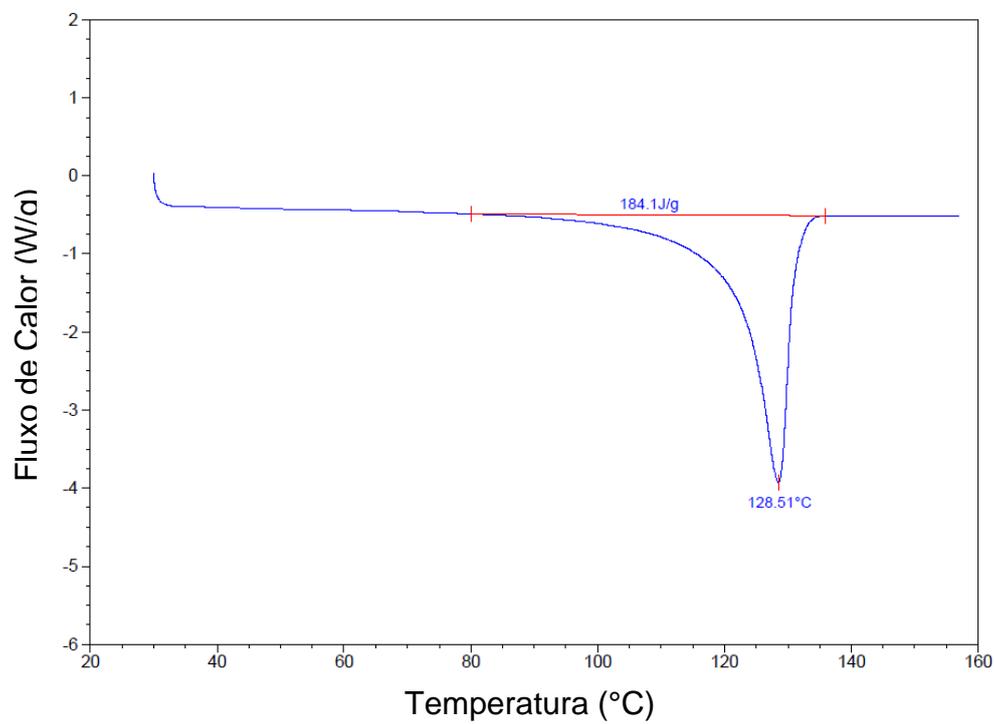
**Figura B.9** Termograma de DSC para a formulação Fell-195.



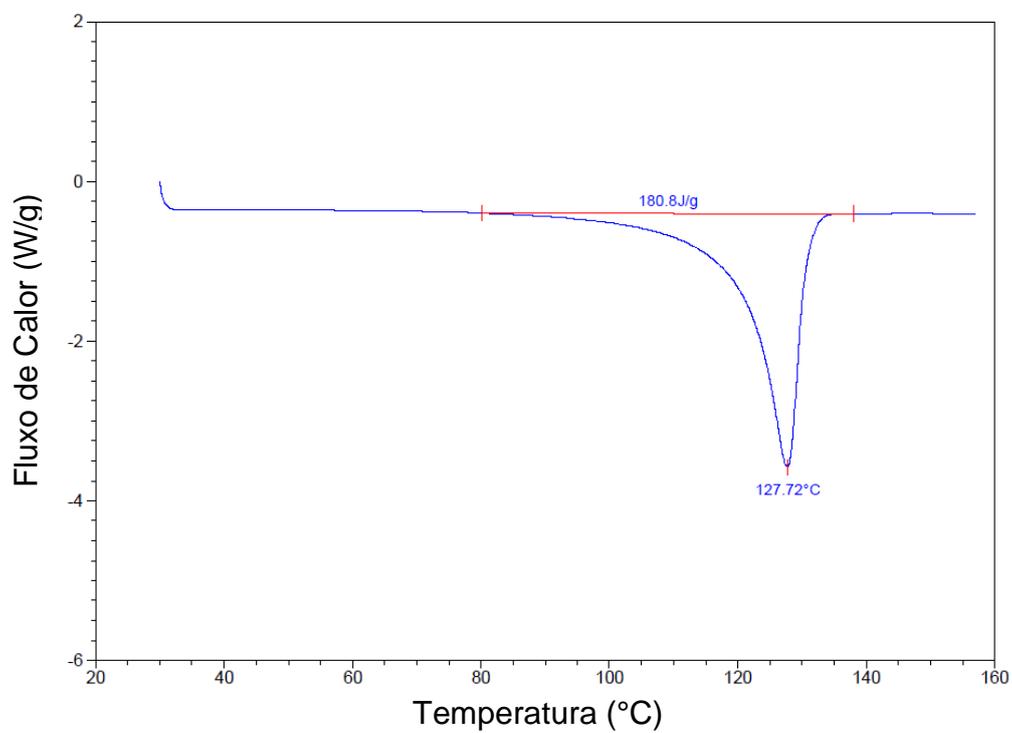
**Figura B.10** Termograma de DSC para a formulação Fell-404.



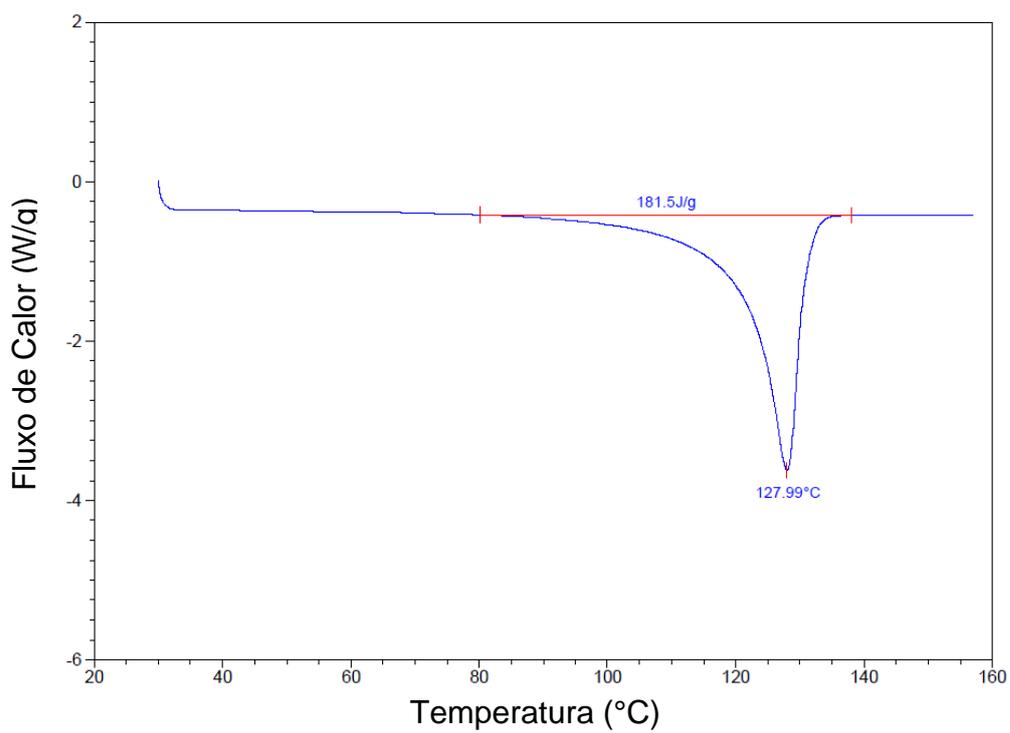
**Figura B.11** Termograma de DSC para a formulação Fell-404.



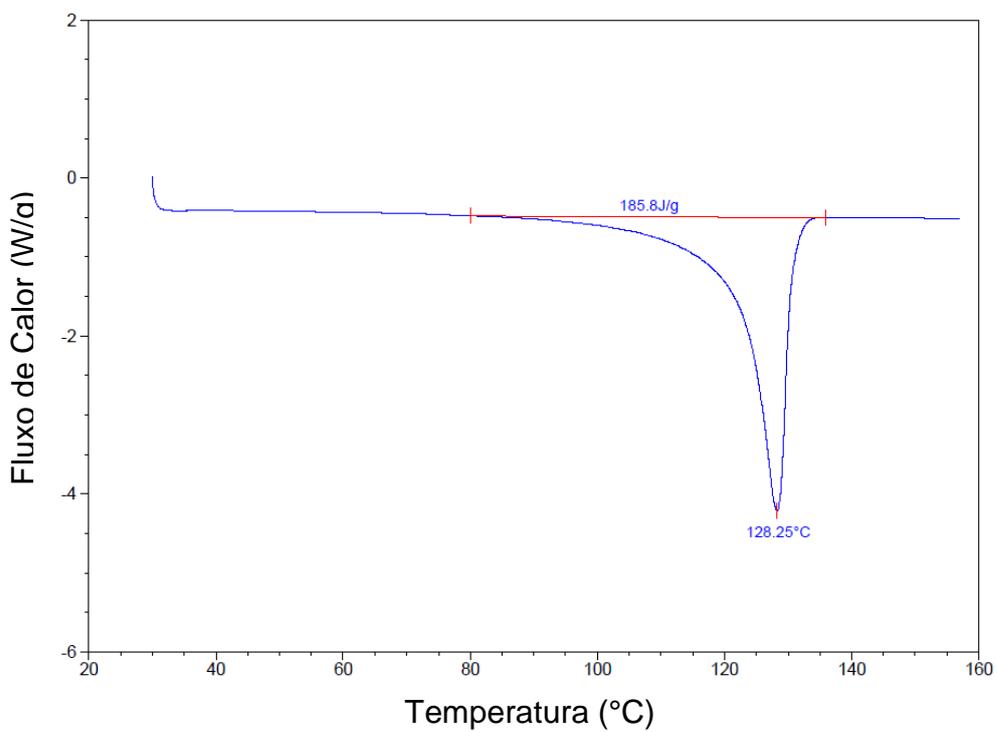
**Figura B.12** Termograma de DSC para a formulação FeII-404.



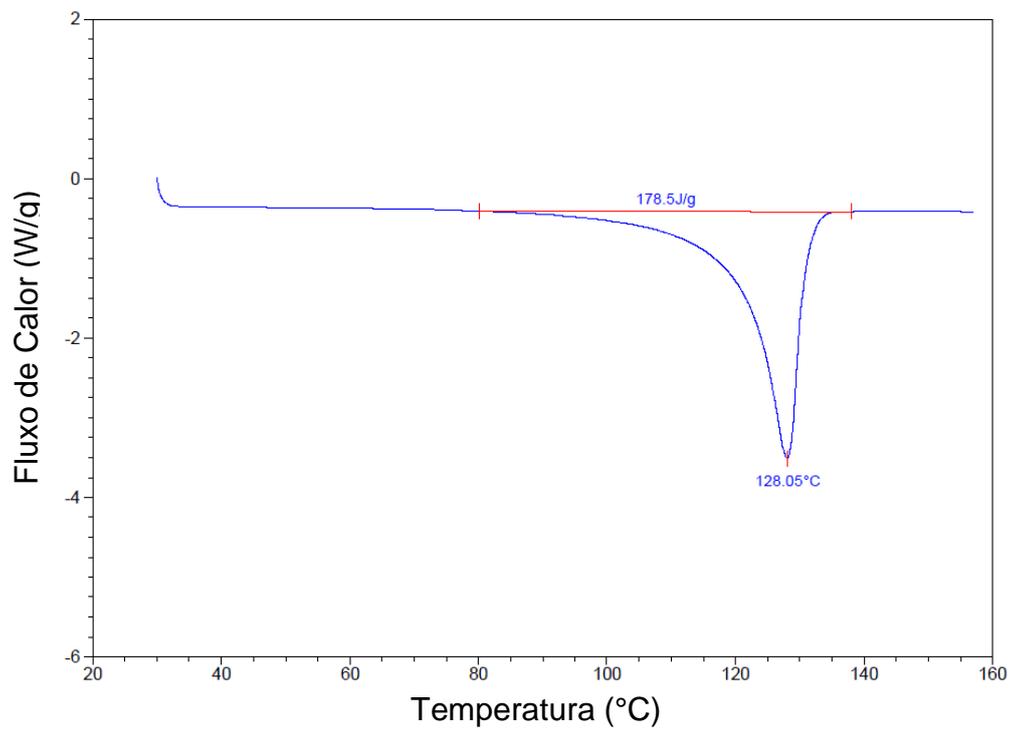
**Figura B.13** Termograma de DSC para a formulação FeIII-438.



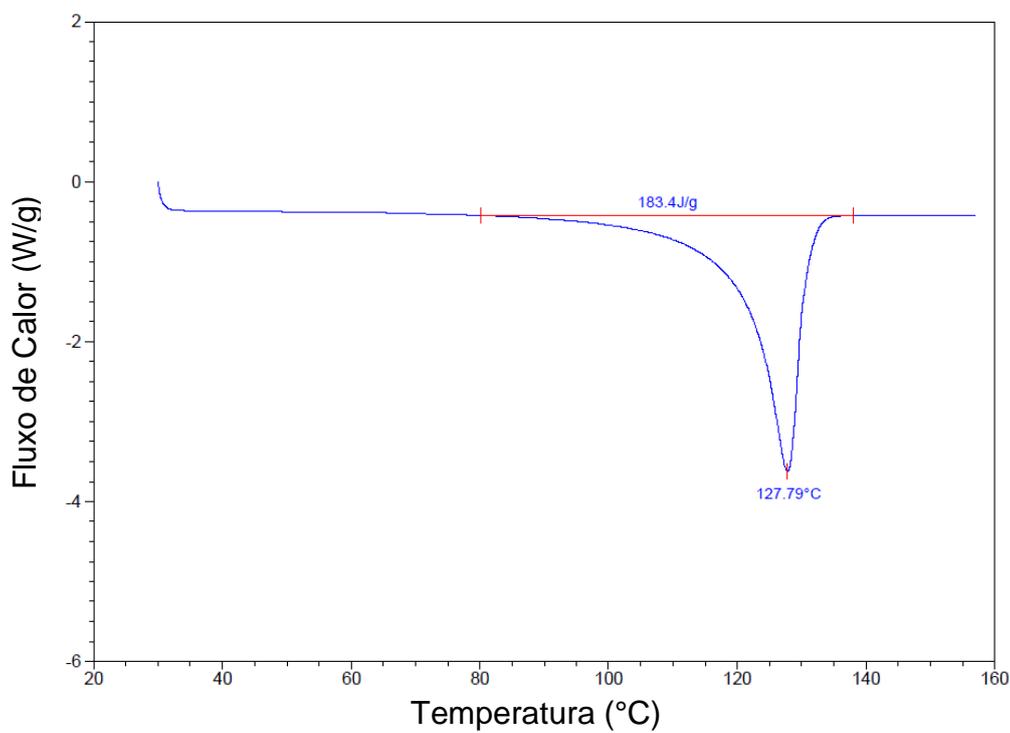
**Figura B.14** Termograma de DSC para a formulação FeIII-438.



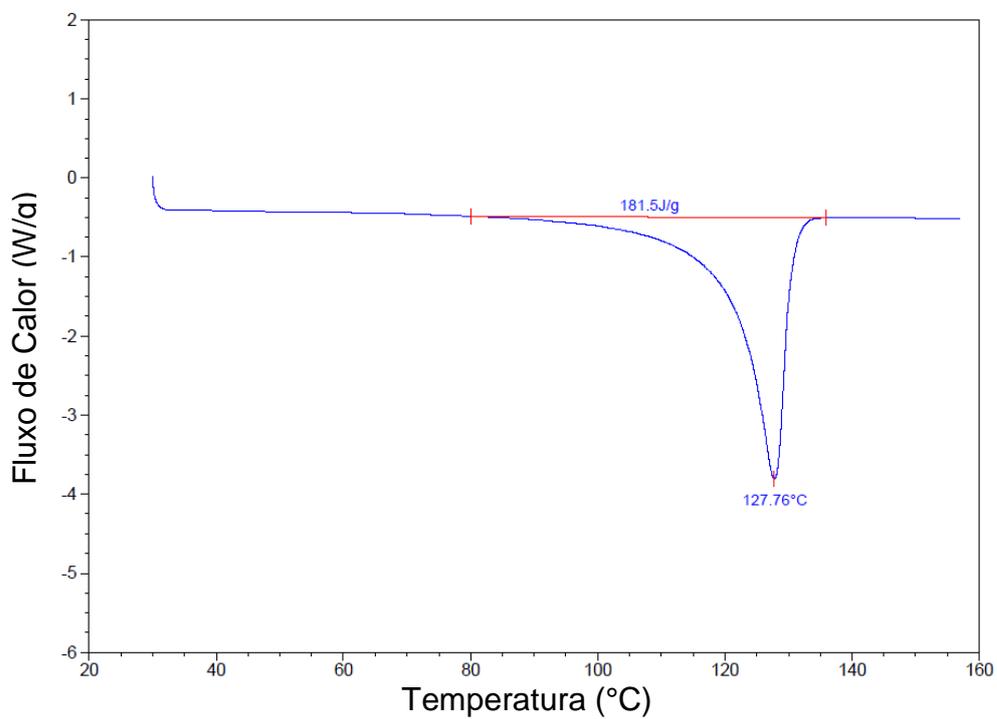
**Figura B.15** Termograma de DSC para a formulação FeIII-438.



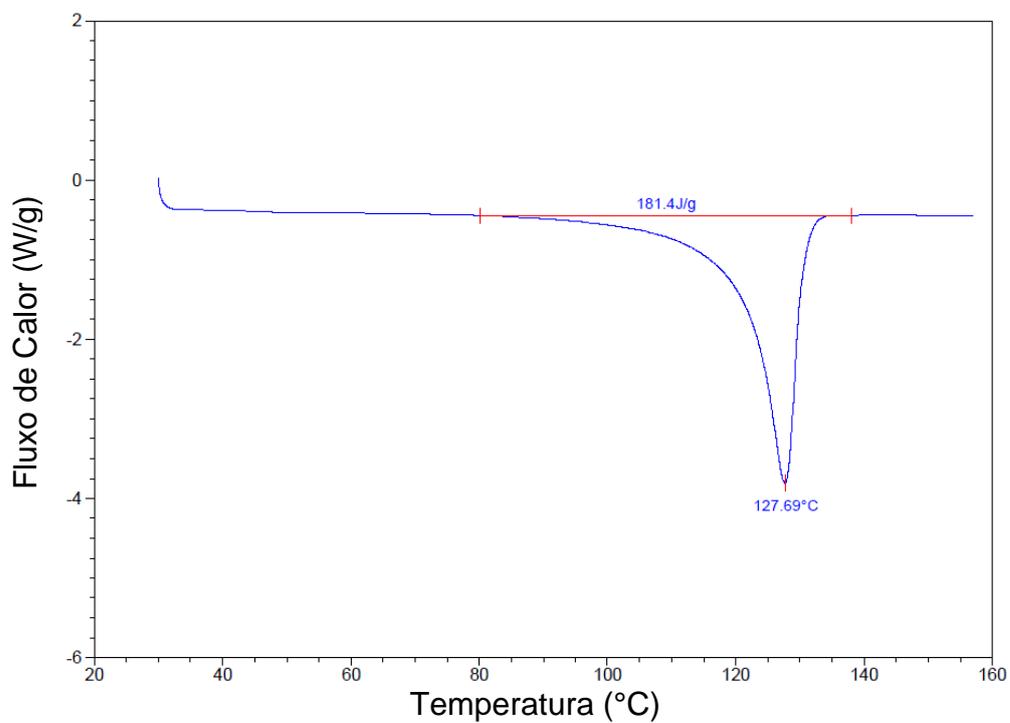
**Figura B.16** Termograma de DSC para a formulação MnII-45.



**Figura B.17** Termograma de DSC para a formulação MnII-45.



**Figura B.18** Termograma de DSC para a formulação MnlI-45.



**Figura B.19** Termograma de DSC para a formulação MnlI-191.

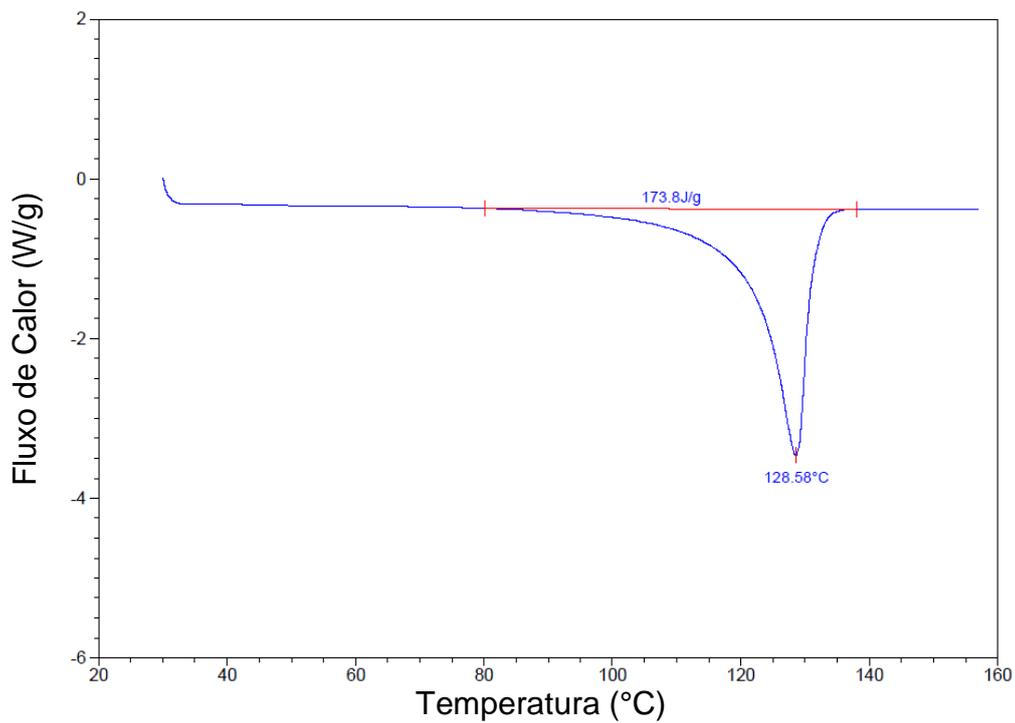


Figura B.20 Termograma de DSC para a formulação MnII-191.

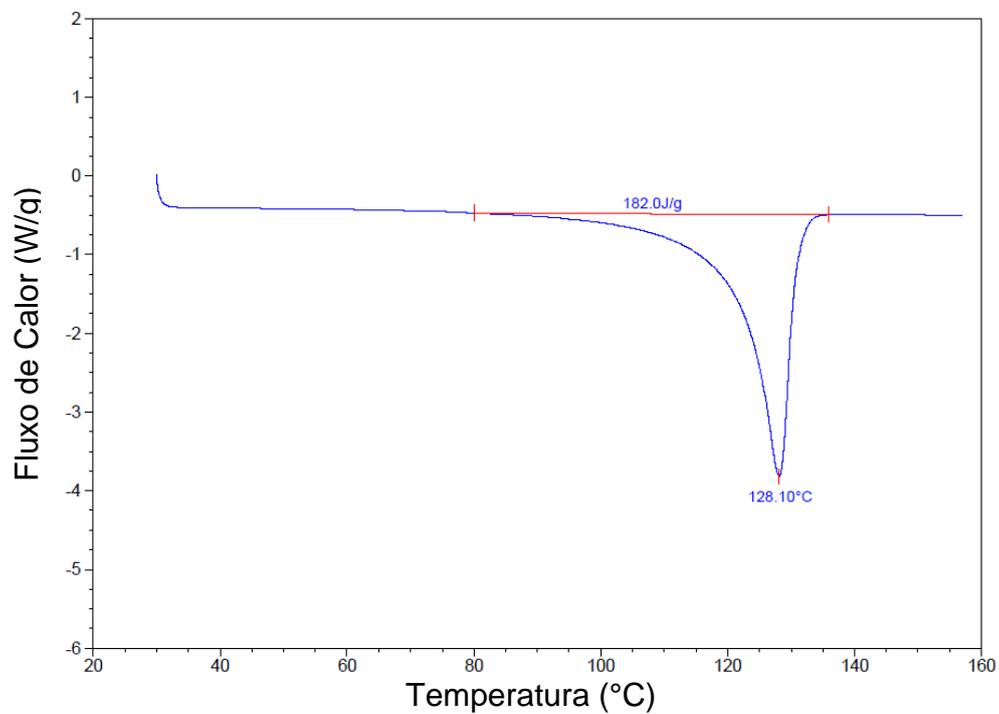


Figura B.21 Termograma de DSC para a formulação MnII-191.

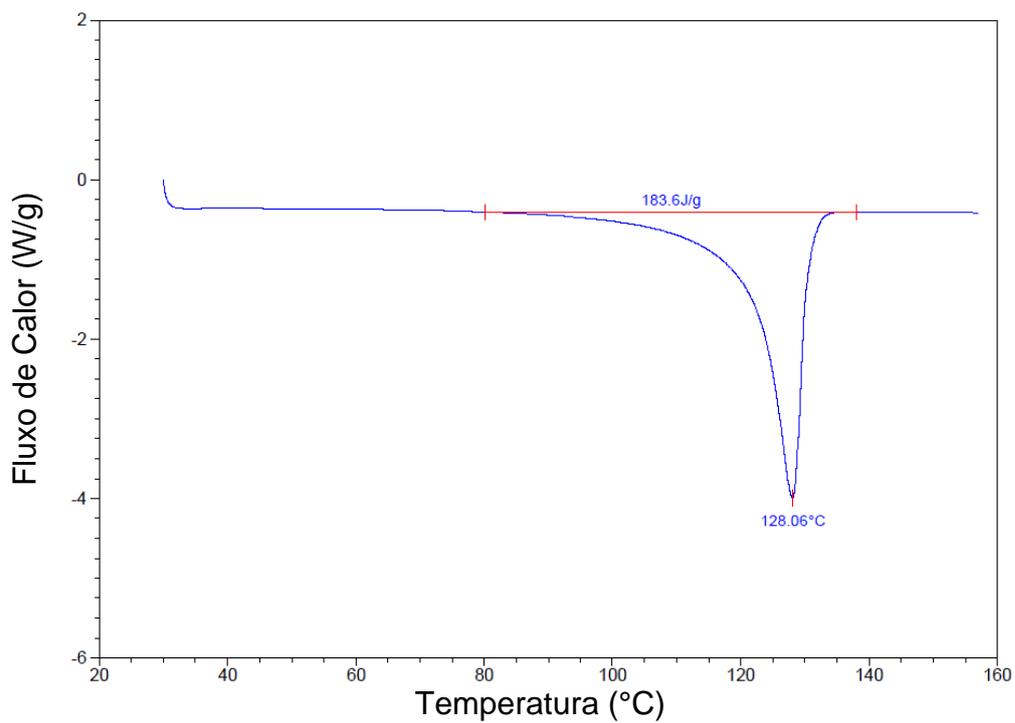


Figura B.22 Termograma de DSC para a formulação MnlI-374.

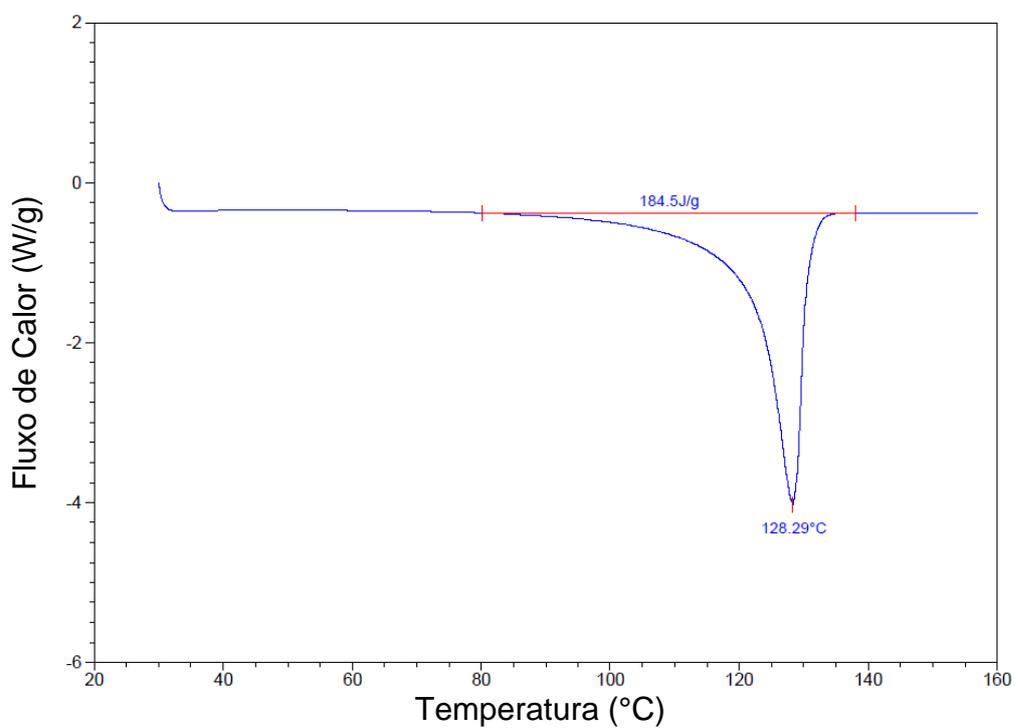


Figura B.23 Termograma de DSC para a formulação MnlI-374.

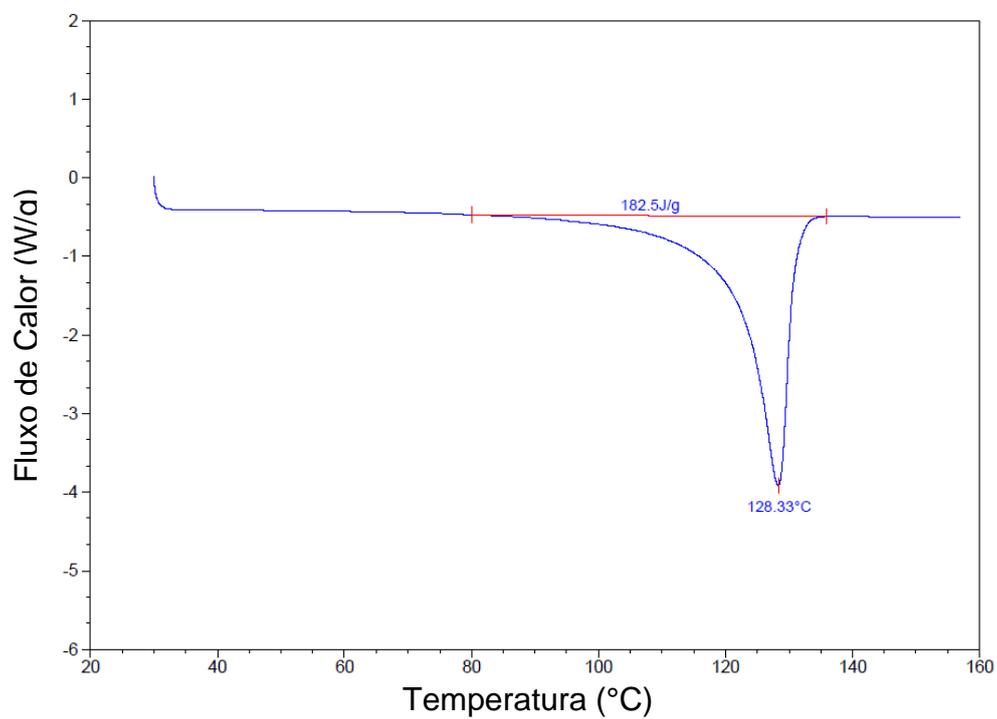


Figura B.24 Termograma de DSC para a formulação MnII-374.

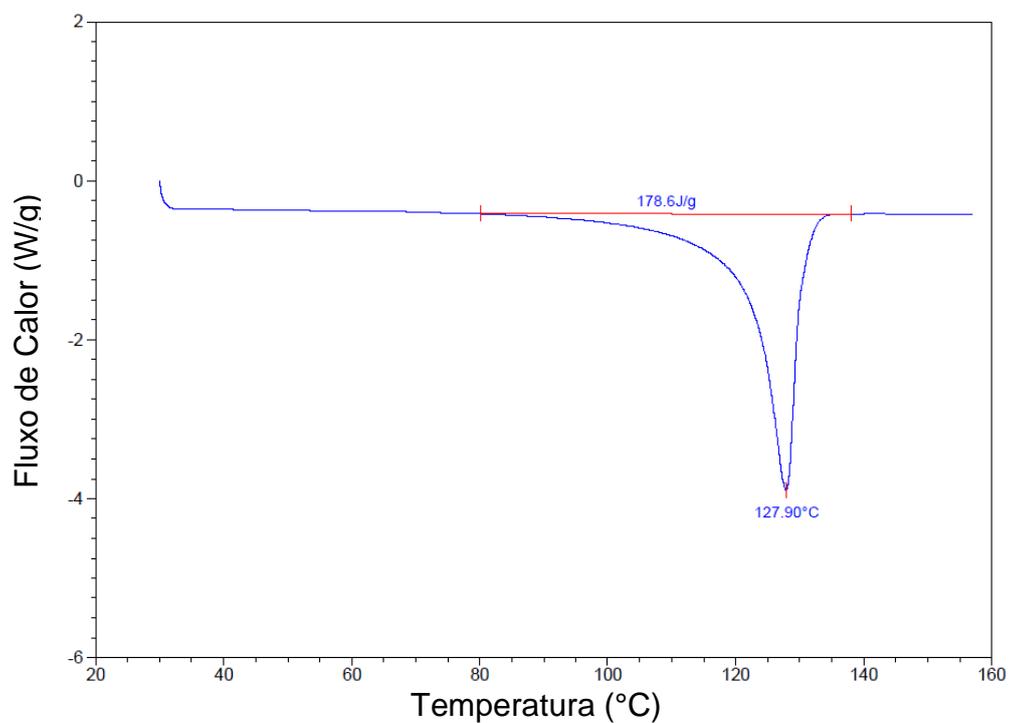


Figura B.25 Termograma de DSC para a formulação d2w-34.

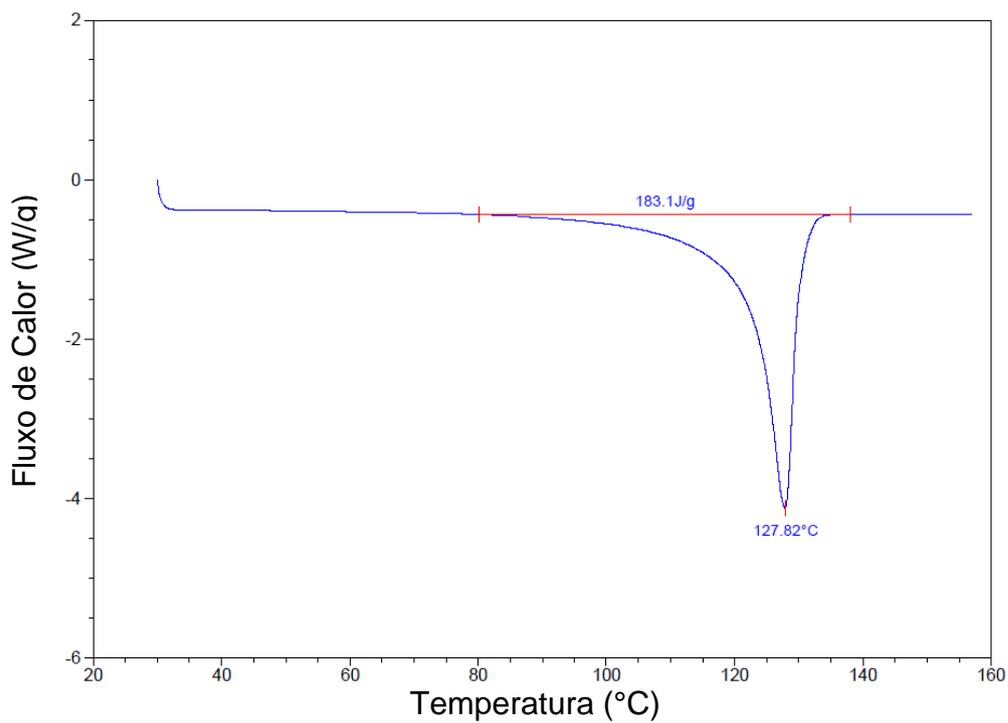


Figura B.26 Termograma de DSC para a formulação d2w-34.

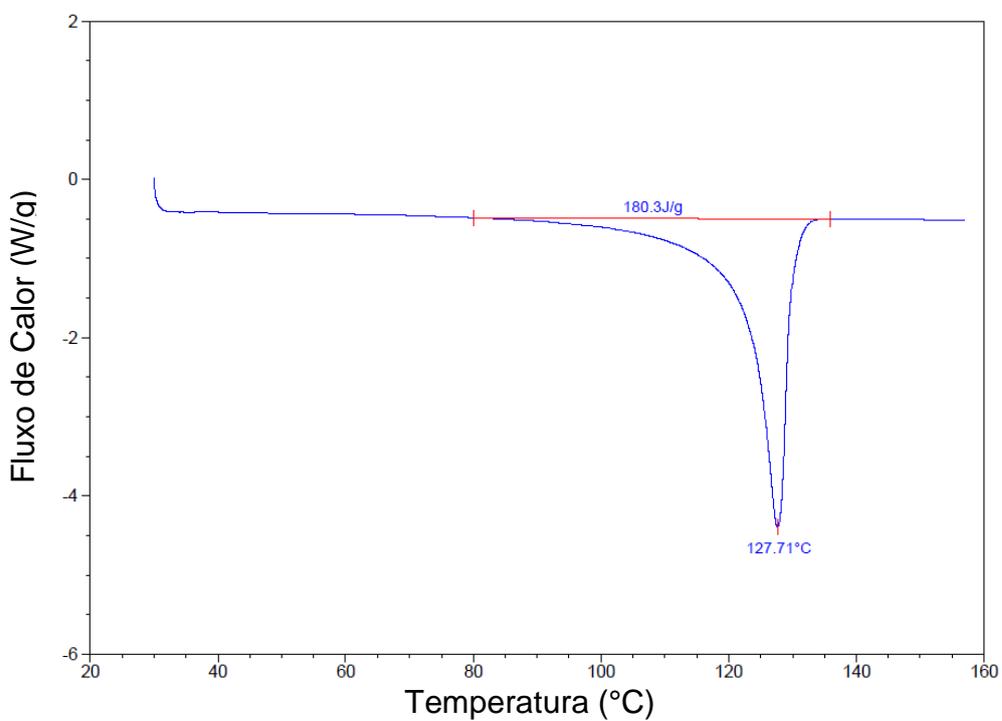


Figura B.27 Termograma de DSC para a formulação d2w-34.