

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CENTRO DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAS

ANA CAROLINA CUGLER MOREIRA

**MICROPLÁSTICOS: IMPACTO AMBIENTAL DE POLÍMEROS
FOTODEGRADADOS**

Sorocaba

2020

ANA CAROLINA CUGLER MOREIRA

**MICROPLÁSTICOS: IMPACTO AMBIENTAL DE POLÍMEROS
FOTODEGRADADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman
Coorientação: Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Sorocaba

2020

Cugler Moreira, Ana Carolina

Microplástico: Impacto Ambiental de Polímeros Fotodegradados / Ana Carolina Cugler Moreira. -- 2020.
90 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Walter Ruggeri Waldman
Banca examinadora: Jane Maria Faulstich de Paiva, Sandro Donnini Mancini, Luciana Camargo de Oliveira, Adriane de Medeiros Ferreira
Bibliografia

1. Polipropileno. 2. Fotodegradação. 3. Processo Oxidativo Avançado. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Carolina Cugler Moreira, realizada em 03/02/2020:

Profa. Dra. Jaine Maria Faulstich de Paiva
UFSCar

Prof. Dr. Sandro Donnin Mancini
UNESP

Profa. Dra. Adriane de Medeiros Ferreira
UNISO

Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira
UFSCar



Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos que me apoiaram e me ajudaram ao longo deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu orientador, Walter, por todo o conhecimento passado, pelo auxílio e pela paciência.

Agradeço ao meu coorientador, Sandro, pelo auxílio e por toda a contribuição dada a mim e ao meu projeto.

Agradeço a minha família, por me apoiar, pelo amor, pela paciência e pelo incentivo. Agradeço, especialmente, minha mãe e meu irmão pelas caronas dadas até a UFSCar, ao meu pai por todo o incentivo e conselhos que me deu e a minha irmã que me auxiliou em todas as minhas prévias.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa que me auxiliaram nesses dois anos de pesquisa. Aos meus amigos do programa de pós-graduação pelo apoio.

Agradeço a professora Adriana pela ajuda dada a mim e ao meu projeto.

Aos meus amigos, técnicos e professores, Elidiane e Nilson, do LaPTec pelo auxílio, conhecimento passado e pela disponibilidade de equipamento.

Agradeço ao técnico, Flávio, por ter me auxiliado e contribuído de forma relevante ao meu projeto. Agradeço a técnica, Daniela, por todo auxílio prestado a mim e ao meu projeto.

Agradeço ao professor Daniel, a professora Eliana e ao Lucas, da PUC – Sorocaba, pela disponibilidade de equipamento para realizar as análises e por toda atenção.

Agradeço ao meu programa de mestrado pelo suporte prestado.

Pesquisa apoiada pelo LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia (CNPEM / LNNano) no uso da instalação aberta.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, nº do processo: 1774198.

“Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo a passo, e cada homem depende do trabalho de seus predecessores. ”

Ernest Rutherford

RESUMO

MOREIRA, Ana Carolina Cugler. Microplástico: Impacto Ambiental de Polímeros Fotodegradados. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2020.

Plásticos vem sendo estudados pelo impacto ambiental que vem causando, uma vez que quando descartados no ambiente eles não desaparecem. Com o passar do tempo eles degradam e fragmentam em pedaços menores, podendo chegar a escala micro. Quando expostos a luz solar esses materiais podem fotodegradar, gerando fragmentos que podem ser consumidos por animais, seja de forma direta quando confundido com alimentos, ou de forma indireta quando ingerem alimentos/animais contaminados. Uma forma de verificar e quantificar os microplásticos (MP) presentes em animais marinhos e invertebrados é através de processos oxidativos avançados (POA). Os POAs são utilizados, principalmente, na oxidação de contaminantes persistentes, mas também vem sendo utilizados na separação da matéria orgânica e fragmentos plásticos por conta do seu poder oxidativo. Para verificar se os POAs agravam, de alguma forma, a fragmentação de polímeros degradados foi proposto analisar a interação entre POAs, como a reação Fenton e a solução alcalina, e amostras poliméricas com diferentes níveis de fotodegradação. Foram observadas variações superficiais em algumas amostras com níveis de degradação avançado, com maiores concentrações de carbonila. Em comparação entre o nível de degradação, as amostras com maiores concentrações de carbonila apresentaram variações pós ensaio enquanto amostras sem ou com pouca concentração de carbonila não apresentaram variações. Com estes resultados foi possível confirmar a interação de alguns POAs com os materiais fotodegradados e, portanto, que esse tipo de análise pode interferir na quantidade de fragmentos obtido após a digestão química dos animais marinhos e/ou invertebrados. Este resultado ajuda a colocar em perspectiva mais adequada a pesquisa feita com invertebrados que tiveram polímeros degradados como parte de sua dieta, uma vez que pode haver uma extrapolação incorreta na quantidade de MP presente nesses animais.

Palavras-chave: Polipropileno. Digestão. Processo Oxidativo Avançado. Fotodegradação. Aditivos.

ABSTRACT

MOREIRA, Ana Carolina Cugler. Microplástico: Impacto Ambiental de Polímeros Fotodegradados. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2020.

Plastics have been studied for their environmental impact, since when discarded in the environment they do not disappear. Over time they degrade and fragment into smaller pieces, reaching the microscale. When exposed to sunlight these materials can photodegrade, generating fragments that can be consumed by animals, either directly when confused with food or indirectly when they ingest contaminated food/animals. One way to verify and quantify the microplastics (MP) present in marine animals and invertebrate is through advanced oxidative processes (AOP). AOPs are mainly used in oxidation of persistent contaminants, but they have been used to separate organic matter and plastic fragments because of their oxidative power. In order to verify if the AOPs aggravate in some way the fragmentation of degraded polymer, it was proposed to analyze the interaction between AOPs, such as Fenton reaction and alkaline solution, and polymer samples with different photodegradation levels. Superficial changes were observed in some samples with advanced degradation levels, with higher carbonyl concentrations. Comparing the level of degradation, samples with higher carbonyl concentration showed variations post-tested, while samples without or with low concentration of carbonyl showed no variations. With these results it was possible to confirm the interaction of some AOPs with photodegraded materials and, therefore, that this type of analysis can interfere with the amount of fragments obtained after chemical digestion of marine animals and/or invertebrate. This result helps to put into perspective the research done with invertebrates that had degraded polymers as part of their diet, since there may be an incorrect extrapolation in the amount of MP present in these animals.

Keywords: Polypropylene. Digestion. Advanced Oxidative Process. Photodegradation. Additives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do polipropileno.	20
Figura 2: Primeira etapa da degradação polimérica. Onde R representa um polímero, H uma molécula de hidrogênio, R· e H· representam radicais.	23
Figura 3: Ciclo autocatalítico de degradação.	25
Figura 4: Representação da reação de Norrish tipo 1.	27
Figura 5: Representação da reação de Norrish tipo 2.	27
Figura 6: Representação esquemática da transição de um estabilizante para pró-degradante, em função da sua concentração.	30
Figura 7: Fluxograma simplificado do processo degradativo e impacto da ingestão de plástico.	34
Figura 8: Reação de oxidação do íon metálico e formação de radical hidroxila seguido da interação do radical com um molécula e formação de água, gás carbônico e os radicais orgânicos (R·).	37
Figura 9: Banco de polipropileno utilizado para a confecção de microplástico (pó) e lascas.	39
Figura 10: Amostras de microplástico (pó) e lasca de polipropileno retirar do banco.	40
Figura 11: Placa de polipropileno recortadas de material comercial (pasta escolar).	40
Figura 12: Câmara de fotodegradação acelerado, <i>labmade</i> , utilizada para obter níveis diferentes de degradação controlada do mesmo material.	41
Figura 13: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier da placa de polipropileno sem degradação para atribuição das bandas características da amostra.	52
Figura 14: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em reação Fenton (b) em chapa temperatura elevada e agitação por 6 horas.	54
Figura 15: Micrografias das amostras de lascas de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em reação Fenton (b) em chapa com temperatura elevada e agitação por 6 horas.	55
Figura 16: Micrografias das amostras de placas de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de fotodegradação acelerado (esquerda) e amostras de PP com o mesmo tempo de fotodegradação acelerado ensaiadas em reação Fenton (direita) em chapa com temperatura elevada e agitação por 6 horas.	56
Figura 17: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno em forma de pó (a) e lasca (b) ambas ensaiadas em reação Fenton em chapa aquecedora por 6 horas, com ênfase na região de interesse.	58
Figura 18: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de ensaio de fotodegradação acelerado (a) e amostras com o mesmo tempo de fotodegradação ensaiadas em reação Fenton (b) por 6 horas com agitação e temperatura controlada de 70°C, com ênfase na região de interesse.	61

Figura 19: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (b) em chapa com temperatura elevada e agitação por 3h15min.	63
Figura 20: Micrografias das amostras de lascas de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (b) em chapa com temperatura elevada e agitação por 3h15min.	64
Figura 21: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno em forma de pó (a) e lasca (b) ambas ensaiadas em solução alcalina com peróxido de hidrogênio em chapa com temperatura elevada e agitação por 3h15min, com ênfase a região de interesse.	65
Figura 22: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a); ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C (b); ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética (c) e ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética e temperatura controlada de 70°C (d). Todas ensaiadas por 6 horas.	67
Figura 23: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a); ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C (b); ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética (c) e ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética e temperatura controlada de 70°C (d). Todas ensaiadas por 10 minutos.	68
Figura 24: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno ensaiados em água deionizada por 10 minutos (a) e 6 horas (b) variando os parâmetros físicos, sendo eles temperatura elevada, agitação e combinação de temperatura elevada e agitação, com ênfase nas regiões de interesse.	69
Figura 25: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno ensaiadas em água deionizada por 10 minutos (a) e 6 horas (b) variando os parâmetros físicos, sendo eles temperatura elevada, agitação e combinação de temperatura elevada e agitação, com ênfase nas regiões de interesse.	70
Figura 26: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno com 0 dias de ensaio de fotodegradação acelerado ensaiadas em água deionizada com 3h15 e 6h de ensaio, com ênfase na região de interesse.	71
Figura 27: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a) e amostra ensaiada em solução alcalina em repouso (b) por 3h15min.	72
Figura 28: Micrografias das amostras de placa de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de fotodegradação acelerado (esquerda) e amostras de PP com a mesmo tempo de fotodegradação acelerado ensaiadas em solução alcalina (direita) em repouso por 3h15min.	74
Figura 29: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno em forma de pó (a) e lasca (b) ensaiadas em solução alcalina em repouso por 3h15min, com ênfase na região de interesse.	76

Figura 30: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de ensaio de fotodegradação acelerado (a) e amostras com o mesmo tempo de fotodegradação ensaiadas em solução alcalina em repouso (b) por 3h15min, com ênfase na região de interesse. .77

Figura 31: Representação gráfica da variação de massa, em porcentagem, em função do tempo de ensaio, em minutos, das amostras de pedaço com superfície degradado e pedaço sem superfície degradada. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação da nomenclatura das amostras.....	46
Tabela 2: Atribuição das principais bandas de polipropileno.	53
Tabela 3: Atribuição das bandas referente a degradação do polipropileno.	59
Tabela 4: Informações sobre o tempo de ensaio e variação de massa da amostra com superfície degradada, em gramas (g) e porcentagem (%).	78
Tabela 5: Informações sobre o tempo de ensaio e variação de massa da amostra sem superfície degradada, em gramas (g) e porcentagem (%).	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

%	Porcentagem
[]	Concentração Molar
°C	Grau Celsius
AOP	Do inglês “ <i>Advanced Oxidative Process</i> ”, significando Processo Oxidativo Avançado
ASTM	Do inglês “ <i>American Society for Testing and Materials</i> ”
ATR	Do inglês “ <i>Attenuated Total Reflectance</i> ”, significando Reflexão Total Atenuada
BPA	Bisfenol-A
C	Carbono
cm	Centímetro
ex	Exemplo
Fe	Ferro
FeSO₄	Sulfato Ferroso
FTIR	Do inglês “ <i>Fourier Transform Infrared Spectrometry</i> ”, significando Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
G	Gramas
GPGP	Do inglês “ <i>Great Pacific Garbage Patch</i> ”, significando Grande Porção de Lixo do Pacífico
H	Hidrogênio
h	Hora
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio
i.e.	Do latim “ <i>id est</i> ”, significando isto é
KOH	Hidróxido de Potássio
Km	Quilômetro
L	Litro
LaPTec	Laboratório de Plasma Tecnológicos
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
mA	Miliampère
m t	Milhões de Tonelada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MP	Microplástico
O	Oxigênio
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PP	Polipropileno
ppm	Partes por milhão
PUC	Pontifícia Universidade Católica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	POLÍMERO	18
3.1.1	Plásticos	19
3.1.2	Polipropileno	20
3.1.3	Microplástico	20
3.2	MATERIAIS OXIDEGRADÁVEIS.....	21
3.3	DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA	23
3.3.1	Tipos de Degradação Polimérica	27
3.4	ADITIVOS.....	29
3.5	IMPACTO AMBIENTAL	32
3.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	35
3.6.1	Reação Fenton	36
3.6.2	Solução Alcalina	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	39
4.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	42
4.2.1	Reação Fenton	42
4.2.2	Solução Alcalina com Peróxido de Hidrogênio	43
4.2.3	Verificação dos Parâmetros de Ensaio dos POAs	43
4.2.4	Solução Alcalina	44
4.2.5	Secagem e Armazenamento	44
4.2.5.1	Identificação das Amostras	44
4.3	PORCENTAGEM DE INORGÂNICOS.....	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO.....	50
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.4.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
5	RESULTADOS e discussões FINAIS	52
5.1	REAÇÃO FENTON.....	53
5.2	SOLUÇÃO ALCALINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	62
5.3	VERIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ENSAIO DOS POAS	66
5.4	SOLUÇÃO ALCALINA	72
5.5	PORCENTAGEM DE INORGÂNICOS.....	77
6	Conclusão	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

Plásticos são, em sua grande maioria, polímeros sintéticos derivados de petróleo, uma fonte não renovável, e não são classificados como biodegradáveis (ABIPLAST, 2017). São considerados materiais inertes, de baixo custo, resistentes a degradação e com boas propriedades podendo substituir materiais nas mais diversas áreas (COLE et al., 2011). Os mais comuns são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) (LI, W. C.; TSE; FOK, 2016).

Sua produção em massa teve início na segunda guerra mundial, em 1940 (COLE et al., 2011), e chegou a 348 milhões de toneladas mundiais em 2017 (PLASTICSEUROPE, 2018). Como é um produto leve, descartável e apresenta um bom tempo de utilização, os materiais plásticos são produzidos e descartados muito rapidamente (ABIPLAST, 2017). Um baixo índice de reciclagem e de descarte correto, faz com que muitos desses materiais consigam chegar a mares e oceanos (COLE et al., 2011).

Quando em oceanos, os plásticos tendem a acumular e se espalhar por conta da sua leveza, criando ilhas de acumulação de lixo que são mantidos pelos giros marítimos (COLE et al., 2011; THEOCEANCLEANUP, 2017). A exposição a intempéries, como calor e umidade, faz com que esses materiais degradem atingindo tamanhos menores, chegando muitas vezes em dimensões menores que 5 milímetros (mm) (HANN et al., 2016; LI, W. C.; TSE; FOK, 2016). O descarte incorreto, as ilhas de acumulação de lixo e os tamanhos variados de plásticos fazem com que a poluição plástica chegue a cadeias tróficas por ingestão errônea feita pelos animais marinhos (FOEKEMA et al., 2013; THEOCEANCLEANUP, 2017).

O impacto dessa ingestão vai desde bioacumulação, já que não são materiais biodegradáveis, até possível absorção de poluentes persistentes (FOEKEMA et al., 2013), como o bisfenol A (BPA), que podem estar adsorvidos na superfície polimérica (COLE et al., 2011). Uma vez que os plásticos contaminados entram em contato com animais marinhos via ingestão, humanos também podem ser afetados, já que estão no topo das cadeias alimentares (LI, W. C.; TSE; FOK, 2016; ROCHMAN et al., 2015).

Uma forma de realizar a coleta de microplásticos (MP) em animais é através de processos oxidativos avançados (POA), também conhecidos como digestão química (MUNNO et al., 2018). Esses processos utilizam de seu caráter oxidativo para oxidar a matéria orgânica, remanescendo somente os microplásticos, que são ditos inertes

(FOEKEMA et al., 2013; MASURA et al., 2015) ou tolerantes (MUNNO et al., 2018) a essas reações, sendo possível realizar a quantificação de microplásticos nesses animais.

Muitas vezes esses plásticos já se encontram em níveis consideravelmente avançado de degradação, o que pode resultar em uma interação entre os POAs e o polímero degradado e causar uma interpretação errônea dos resultados obtidos sobre a concentração de microplástico em animais. Com isso foi proposto um estudo para a verificar a interação desses polímeros degradados com os POA.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo da interação dos diferentes níveis de degradação do polipropileno com processos oxidativos avançados, sendo eles reação Fenton e solução alcalina. Para isso, foram realizados os seguintes objetivos específicos:

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir de microplástico, lascas e placa de PP;
- Realizar ensaio das amostras PP em reação Fenton, solução alcalina e água deionizada;
- Estudar a interação entre o polímero, com diferentes níveis de degradação, e a digestão química;
- Analisar e caracterizar as possíveis interações existentes.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLÍMERO

Polímeros, por definição, são macromoléculas formadas por monômeros via polimerização, formando unidades repetitivas (mero) (JENKINS, A. D.; KRATOCHVÍL, P.; STEPTO, R. F. T.; SUTER, 1996). Os polímeros podem ser categorizados por seu tamanho, estrutura química, interações moleculares, suas propriedades, e ainda sua origem, podem ser divididos como naturais ou sintéticos (MANO; MENDES, 2004; PAOLI, 2008).

Os polímeros naturais são aqueles provenientes de fontes renováveis, i.e. fontes animais ou vegetais, são exemplo a celulose e o colágeno (KABASCI, 2014). São polímeros obtidos via biossíntese de compostos químicos, produzidos via enzimas por organismos vivos (KARLSSON; ALBERTSSON, 1998; PUSKAS; HELFER, 2018). É uma síntese similar a polimerização por condensação (CARRAHER, 2003), conferindo elevada massa molar e uma organização das cadeias, ofertando certa resistência mecânica para a utilização final dos polímeros (MANO; MENDES, 2004), porém com a evolução da indústria, da necessidade de materiais mais eficazes e duráveis e com a redução do preço do petróleo, os polímeros baseados em petróleo, i.e. sintéticos (VROMAN; TIGHZERT, 2009), começaram a ser mais explorados.

Com isso a classe dos polímeros sintéticos, aqueles fabricados pelo homem, começaram a ter um espaço significativo no nosso cotidiano a partir da segunda guerra mundial por conta do seu baixo custo de fabricação e suas propriedades. Os polímeros sintéticos são derivados, principalmente, de petróleo, podendo ser obtidos via polimerização de adição ou condensação, apresentando alta massa molar e uma ampla aplicação (WILLIAN D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Os polímeros sintéticos apresentam a vantagem das confecções da sua estrutura química e propriedades, conferindo-lhes, assim, propriedades únicas e estruturas inéditas (LAMBERT, 2013; SAWA, 1996). Essas e outras vantagens, como produtos finais mais leves, acabam fazendo com que polímeros sintéticos sejam os melhores para substituição de alguns materiais, como metal, cerâmica e vidro em determinadas aplicações, seja diminuindo custo ou melhorando a performance final do produto (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000). Os polímeros sintéticos mais

comuns são o polietileno e o polipropileno, não sendo considerados biodegradáveis (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

3.1.1 Plásticos

Plástico é um termo utilizado para descrever polímeros sólidos, em sua grande maioria sintético, junto de possíveis aditivos para melhora de suas propriedades (AMMALA et al., 2011; MANO; MENDES, 2004). Apresentam uma grande variedade de propriedades como durabilidade, leveza, versatilidade, boas propriedades mecânicas, entre outras que dependem da sua utilização final, da sua estrutura, da forma de fabricação e dos reagentes utilizados (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; RODRIGUES et al., 2018). Por conta das suas propriedades e pelo seu baixo custo, os plásticos podem ser utilizados como embalagens, na indústria automotiva, de construção, de revestimento, uso doméstico, eletrônicos, entre outras (XU et al., 2018).

Os plásticos chegaram a produção mundial de 348 milhões de toneladas (m t) em 2017, onde 64,4 m t foram produzidas somente na Europa (PLASTICSEUROPE, 2018). Desses 64,4 m t produzidas, uma demanda de 51,2 m t foi dividida entre setores de embalagens, construção, automotiva, eletrônica, agricultura, entre outras áreas (PLASTICSEUROPE, 2018). O PE e PP foram alguns dos polímeros que obtiveram as maiores demandas europeias em 2017, sendo uma porcentagem total de 29,8% e 19,3%, respectivamente (PLASTICSEUROPE, 2018). Ao final do ciclo de utilização de materiais plásticos uma parte é coletada e outra não. A parte não coletada acaba sofrendo descarte incorreto e muitas vezes parando em mares. 41,6% da parte de plástico coletada é submetido a recuperação de energia, 31,1% é reciclado e 27,3% é descartado em aterros, isso na Europa (PLASTICSEUROPE, 2018).

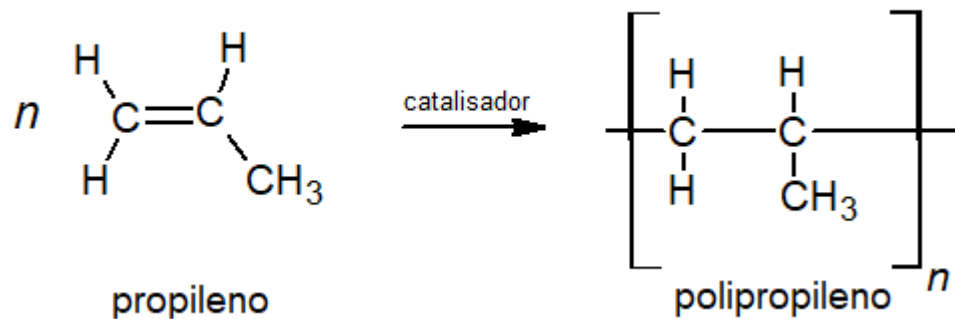
Na América Latina a contribuição porcentual na produção mundial de plástico é de 4% (PLASTICSEUROPE, 2018). No Brasil, em 2017, foram produzidos 6,13 milhões de toneladas de plásticos processados, onde parte dessa produção (5,8%) foi exportada para outros países (ABIPLAST, 2017). No total, foram consumidos 6,5 m t, onde o principal importador foi a China (ABIPLAST, 2017). O maior consumo brasileiro de plástico está concentrado na área de construção civil, com 25,2%, seguido da área alimentícia (18,6%) e artigos de comércio (10%) (ABIPLAST, 2017). O PE e o PP são, assim como na Europa, os polímeros mais consumidos, chegando a 31,9% e 21,6 %, respectivamente.

respectivamente (ABIPLAST, 2017). Após o consumo de plástico nas mais diversas áreas, há uma estimativa de que apenas 550 mil toneladas (8,5%) de plástico sejam recicladas (dado de 2016) (ABIPLAST, 2017).

3.1.2 Polipropileno

Polipropileno (PP) (Figura 1) é um homopolímero monosubstituído formado somente por carbono e hidrogênio, por isso é um material considerado hidrofóbico. É um termoplástico semicristalino obtido por polimerização de adição do propileno (monômero) com catalisadores (ex. Ziegler-Natta) (KAULING; GIACOMELLI, 2009).

Figura 1: Representação esquemática do polipropileno.



Fonte: Acervo próprio

PP é um material que apresenta versatilidade de uso, que vai desde indústria automobilística até embalagens, e propriedades, como resistência mecânica, resistência química a solventes e atoxicidade (MENA; WALDMAN; RANGEL, 2013).

3.1.3 Microplástico

Microplásticos ainda não possuem uma definição mundialmente aceita (COLE et al., 2011), mas são plásticos que normalmente se encaixam em uma escala menor que 5 mm (FOEKEMA et al., 2013; MASURA et al., 2015; MUNNO et al., 2018; RODRIGUES et al., 2018; THEOCEANCLEANUP, 2017). Podendo ser divididos em microplásticos primários e microplásticos secundários.

Os primários são plásticos produzidos na escala micro para serem utilizados na indústria de cosméticos, indústria farmacêutica, abrasivos, entre outras aplicações

(GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; LI, W. C.; TSE; FOK, 2016). Dependendo da aplicação os microplásticos primários podem variar a forma, o tamanho e a composição (LI, W. C.; TSE; FOK, 2016).

Já os secundários, são microplásticos provenientes da fragmentação de plásticos, muitas vezes, degradados (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; LI, W. C.; TSE; FOK, 2016). Essa fragmentação pode ser causada por esforços físicos, reações químicas e biológicas e intempéries, que acabam afetando a integridade do material quando são descartados no meio (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; LI, W. C.; TSE; FOK, 2016).

Como já mencionado, nem todos os polímeros são biodegradáveis. Uma vez que a degradação do material é facilitada pela adição de aditivos, recebendo o nome de oxidegradáveis, acabam se tornando fonte de microplásticos secundários, pois o que ocorre é somente a fragmentação do material plásticos em partículas menores, que podem chegar a escala nano ($< 0,5$ mm) (LEBRETON et al., 2018; THEOCEANCLEANUP, 2017) com o passar dos anos (COLE et al., 2011; LI, W. C.; TSE; FOK, 2016).

Como a definição de microplástico ainda não foi acordada, foi sugerido por alguns autores que o termo mesoplástico fosse utilizado para definir partículas plásticas com tamanho entre 1 e 5 mm, com isso microplástico passaria a ser definido como partículas plásticas menores que 1 mm (COLE et al., 2011; LAMBERT, 2013). Neste trabalho a definição adotada como MP foi plástico menor que 5 mm.

3.2 MATERIAIS OXIDEGRADÁVEIS

Com o uso excessivo desses materiais e com o longo tempo que eles levam para se decompor na natureza quando descartados incorretamente, alternativas foram sendo tomadas para que eles não afetassem o meio, como a reciclagem e a incineração (AMMALA et al., 2011). Além disso, há estudos focados em outras alternativas, onde o polímero com dificuldade de degradação passaria por modificação na sua estrutura química que possibilitaria a produção de produtos finais inertes ao meio (AMMALA et al., 2011).

Materiais biodegradáveis são materiais que, pela ação de microorganismos, se degradam completamente em moléculas inertes, podendo variar o tempo de degradação conforme a natureza de suas moléculas e outros fatores, como o meio de

descarte (CALVÃO; DEMARQUETTE, 2009; PAOLI, 2008). Esses materiais não necessitam vir de fontes renováveis para serem biodegradáveis, uma vez que a biodegradabilidade também está relacionada com a estrutura molecular do polímero (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; VROMAN; TIGHZERT, 2009). Assim podem ser sintéticos (NARAYAN, 2014), uma vez que possuam grupos hidrolisáveis em sua estrutura, como grupos ésteres, que irão facilitar a ação dos microorganismos sob certas condições (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Poucos materiais sintéticos são biodegradáveis (CALVÃO; DEMARQUETTE, 2009), e quase todos são resistentes a degradação (VROMAN; TIGHZERT, 2009), uma vez que as ligações das cadeias são predominantemente entre carbonos (CALVÃO; DEMARQUETTE, 2009). Com isso, a facilitação do processo de degradação dos materiais, via adição ou modificação do material (KARLSSON; ALBERTSSON, 1998), faz com que os materiais recebam o nome de oxi/oxidegradáveis (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Oxidegradação difere de biodegradação uma vez que oxidegradáveis somente se fragmentam em partículas menores e não são assimilados por microorganismos tornando moléculas inertes como a água, enquanto biodegradáveis, os fragmentos gerados são capazes de serem absorvidos e assimilados por microorganismos (LAMBERT, 2013).

Materiais oxibiodegradáveis são materiais com cargas ou aditivos com a capacidade de biodegradar, porém a matriz polimérica não tem essa capacidade (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; PAOLI, 2008). Essa combinação acelera a fragmentação do material, e pode ser alcançada na formação de compósitos, com a adição de fibras naturais biodegradáveis como reforço, na formação de blendas com a adição de polímeros naturais ou com a adição de aditivos, como pró-oxidantes (AMMALA et al., 2011; KHABBAZ; ALBERTSSON; KARLSSON, 1999; LAMBERT, 2013; PAOLI, 2008; REDDY et al., 2009).

A fragmentação polimérica ocorre em duas etapas, sendo a primeira um processo abiótico e a segunda um processo biótico (JAKUBOWICZ, 2003). A primeira etapa envolve uma reação de oxidação entre o oxigênio do meio e o polímero, a oxidação da cadeia carbônica gera a formação dos primeiros fragmentos poliméricos através de grupos funcionais, como ésteres (AMMALA et al., 2011). A segunda etapa é considerada a biodegradação do material, onde microorganismos mineralizam os fragmentos formados na primeira etapa (AMMALA et al., 2011).

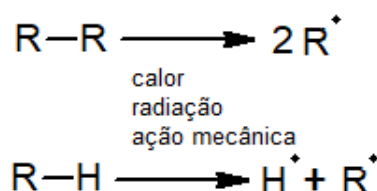
A oxidação da cadeia principal deixa a superfície do material, que antes hidrofóbica, hidrofílica (AMMALA et al., 2011), deixando-a susceptível a incorporação e a proliferação dos microorganismos (ARUTCHELVI et al., 2008). Quando há falta de oxigênio a alternativa para que ocorra a degradação é por microorganismos anaeróbicos, produzindo outro tipo de moléculas finais, como o metano (CH₄) (ARUTCHELVI et al., 2008; PRITCHARD, 1998).

A segunda etapa ocorre por ação de microorganismo como bactérias e fungos (PAOLI, 2008). Nessa etapa a degradação pode ser intracelular ou extracelular (AMMALA et al., 2011), ou seja, dentro e fora da célula, respectivamente. As moléculas pequenas, provenientes da etapa abiótica, sofrem uma nova cisão ocasionada pelas enzimas liberadas pelos microorganismos (degradação extracelular). Essa nova cisão transforma essas novas moléculas solúveis em água, e assim elas são absorvidas pelo organismo (degradação intracelular) e depois eliminadas na forma de CO₂, H₂O, entre outras moléculas finais (AMMALA et al., 2011; CALVÃO; DEMARQUETTE, 2009; LAMBERT, 2013).

3.3 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A primeira etapa da degradação do polímero ocorre de maneira radicalar, iniciada pela cisão homolítica das ligações entre carbonos (C-C) ou entre carbono e hidrogênio (C-H) através de calor, radiação ou ação mecânica (TOCHÁCEK, 2015). Essa cisão da origem a radicais alquilas (TOCHÁCEK, 2015), causando a perda de massa do polímero original por geração de moléculas menores. A cisão, geração de radicais e moléculas menores estão representadas na Figura 2.

Figura 2: Primeira etapa da degradação polimérica. Onde R representa um polímero, H uma molécula de hidrogênio, R· e H· representam radicais.



Fonte: Acervo próprio.

Os processos de degradação, de uma forma geral, causam perda de massa, mudanças físicas e químicas do material, oxidação das cadeias, formação de grupos suscetíveis a ação microbiana, desintegração em materiais menores (formação de microplásticos), entre outras ações (AMMALA et al., 2011; LAMBERT, 2013; PAOLI, 2008). O meio em que esses materiais se encontram também podem interferir no tipo de degradação que o material irá se submeter, já que os radicais formados poderão ser sensíveis ao calor ou a radiação (TOCHÁCEK, 2015).

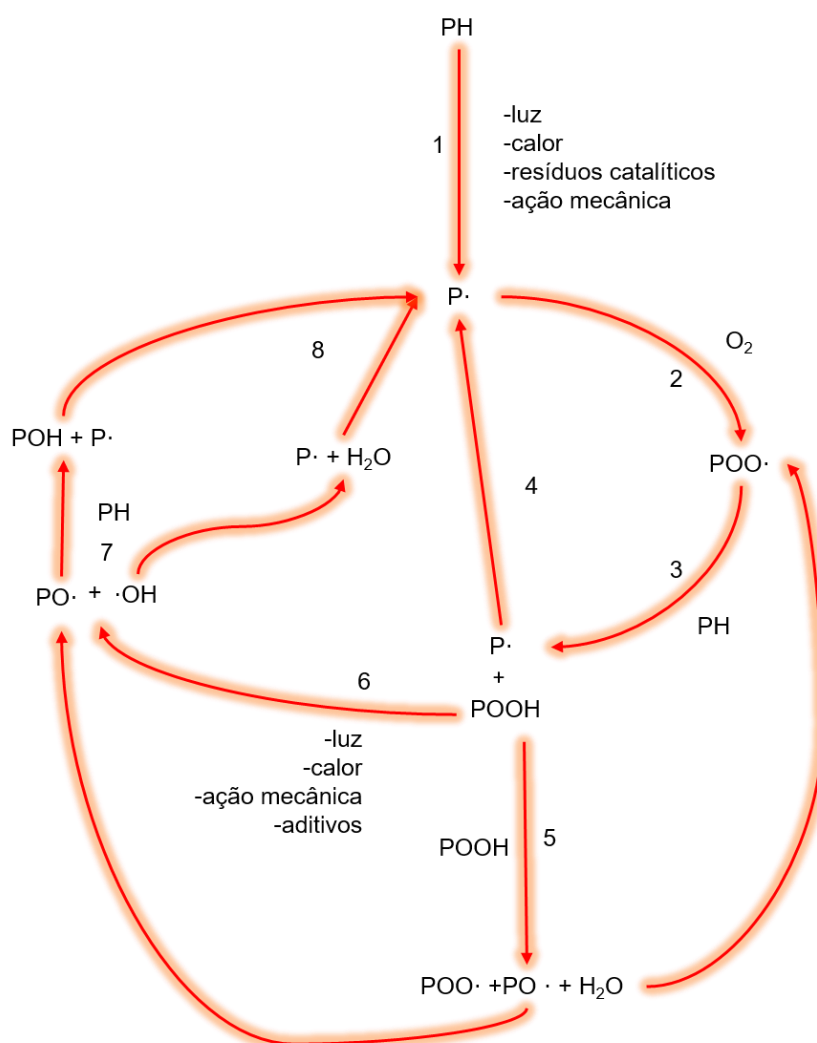
Quando a degradação ocorre na presença de oxigênio uma série de reações de propagação da degradação irá ocorrer entre os radicais existentes e o oxigênio, resultando na formação de novos radicais (TOCHÁCEK, 2015), como a carbonila (HAWKINS, 1984).

A carbonila, assim como outros grupos que possuem ligação dupla entre carbono e oxigênio (C=O), é denominada grupo cromóforo, sendo capaz de absorver energia proveniente da luz e causando a cisão da cadeia (AMMALA et al., 2011; CARRAHER, 2003; PAOLI, 2008). Com o aumento da concentração dos novos radicais formados e o aumento no consumo de oxigênio junto com os mecanismos de degradação (como calor e radiação, por exemplo), também há um aumento na taxa de degradação, dando início a um ciclo autocatalítico (HAWKINS, 1984; TOCHÁCEK, 2015). Uma forma de verificar o nível de degradação do material é pela concentração de carbonila, a alta concentração de carbonila acarretará em uma alta absorção pela espectroscopia na região do infravermelho na região de 1710 cm^{-1} .

Grupos cromóforos são divididos em intrínsecos e extrínsecos (PAOLI, 2008). Os grupos intrínsecos são aqueles que já fazem parte da cadeia polimérica enquanto os grupos extrínsecos são considerados defeitos (PAOLI, 2008). A presença de grupos extrínsecos pode vir da degradação precoce do material durante seu processamento (HAWKINS, 1984), onde altas temperaturas e esforços mecânicos (i.e. extrusora), na presença de oxigênio, dão origem a esses grupos. Eles diminuem a energia de ligação entre os átomos (C-H, C-C, O-O), favorecendo assim a cisão, a propagação do ciclo e a oxidação das cadeias (AMMALA et al., 2011; HAWKINS, 1984; PAOLI, 2008; WALDMAN; PAOLI, 2006). O ciclo autocatalítico de degradação provem, também, dos aditivos pró-oxidantes presentes, que irão auxiliar na formação de radicais.

Na Figura 3 está representado o esquema que o ciclo autocatalítico.

Figura 3: Ciclo autocatalítico de degradação.



Fonte: Acervo próprio.

O ciclo representado na Figura 3 segue as seguintes etapas:

1: Um polímero (PH) sofre ação do meio causando cisão ou perda de um átomo de hidrogênio, dando origem a um macroradical alquila ($P\cdot$).

Essa primeira cisão ocorre pela absorção de energia, por meio de energia luminosa ou calor, causando cisão das ligações. A absorção de energia ocorre em grupos cromóforos já presentes no material, de forma intrínseca ou extrínseca (HAWKINS, 1984). Resíduos catalíticos também favorecerão a cisão (TOCHÁCEK, 2015), assim como cisalhamento (CORTI; SUDHAKAR; CHIellini, 2012) (ação mecânica).

2: Ocorre uma reação entre o macroradical alquila ($P\cdot$) e uma molécula de oxigênio presente no meio, formando um novo radical peróxido ($POO\cdot$).

3: Esse novo radical ($\text{POO}\cdot$) reage com um átomo de hidrogênio da própria molécula ou de uma nova molécula (PH). Essa interação resulta em um hidroperóxido (POOH) e um novo macroradical alquila ($\text{P}\cdot$).

O hidroperóxido, além de absorver energia luminosa (HAWKINS, 1984), deixa a superfície do material mais hidrofílica (JAKUBOWICZ, 2003).

4: Novo macroradical poderá continuar o mesmo ciclo autocatalítico ou iniciar outro.

Uma vez formado, o hidroperóxido pode ter dois destinos, sendo eles 5 e 6:

5: Ele reage com outro hidroperóxido formando água, um radical alcóxila ($\text{PO}\cdot$) que poderá passar pelo passo 7 e radical peróxil ($\text{POO}\cdot$) que poderá passar pelo passo 3.

6: Com as intempéries e a ajuda de aditivos pró-oxidantes (CORTI; SUDHAKAR; CHIELLINI, 2012) ele se decompõe em um radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e um radical alcóxila ($\text{PO}\cdot$).

No radical alcóxila ocorre uma reação de desproporcionamento e formação de grupos cromóforos, como a carbonila, que junto com a absorção de radiação luminosa auxiliará na degradação do material polimérico, pela reação de Norrish tipo 1 ou tipo 2. A reação de Norrish, seja tipo 1 ou tipo 2, causará a cisão da ligação C-C, formando moléculas com massa molar menor (ARUTCHELVI et al., 2008; CORTI; SUDHAKAR; CHIELLINI, 2012; LAMBERT, 2013).

Há um novo encontro com um átomo de hidrogênio, que poderá reagir com os dois radicais formados de forma diferentes, explicados no passo 7.

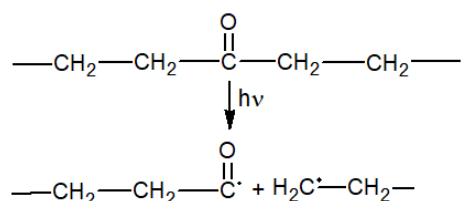
7: A molécula de hidrogênio poderá se ligar com o radical alcóxila ($\text{PO}\cdot$) formando uma espécie não radicalar (POH) e um novo macroradical ou poderá se ligar com o radical $\cdot\text{OH}$ formando água e um novo macroradical. De qualquer forma, haverá a formação de um novo macroradical, dando continuidade ao ciclo autocatalítico (8).

Com a formação e o aumento na concentração de radicais, além da possibilidade de propagação da degradação, há a possibilidade das cadeias com radicais se ligarem (*crosslinking*) cessando o ciclo degradativo do material naquele ponto (GEWERT; PLASSMANN; MACLEOD, 2015; TOCHÁČEK, 2015; WALDMAN; PAOLI, 2006).

As reações de Norrish são reações fotoquímicas que ocorrem na presença de grupos cromóforos (PAOLI, 2008). No ciclo autocatalítico foi dito que radicais alcóxilas

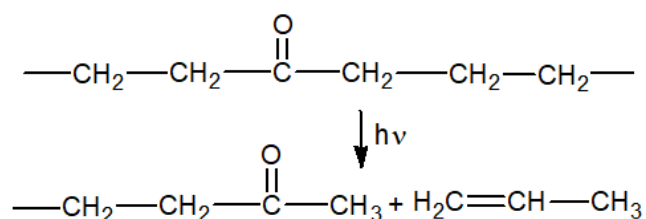
podem formar grupos cromóforos por meio do desproporcionamento. As reações são divididas em tipo 1 e tipo 2, onde as reações do tipo 1 geram radicais e na do tipo 2 há formação de ligação insaturada entre carbonos no final da cadeia (PAOLI, 2008). De uma forma geral, a formação de radical e/ou ligação insaturada, favorecerá a reação de oxidação da cadeia polimérica (PAOLI, 2008). A reação de Norrish tipo 1 e tipo 2 estão representadas na Figura 4 e Figura 5, respectivamente:

Figura 4: Representação da reação de Norrish tipo 1.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 5: Representação da reação de Norrish tipo 2.



Fonte: Acervo próprio.

A formação de cadeias menores, que segue da cisão das cadeias poliméricas e perda de massa, resulta no aumento da fragilidade do material devido a um aumento na cristalização do mesmo (ELNAGGAR; FATHY; RADY, 2018). O aumento na cristalização deve-se ao fato de as cadeias menores possuem maior mobilidade para sofrer cristalização (ELNAGGAR; FATHY; RADY, 2018).

3.3.1 Tipos de Degradação Polimérica

A degradação polimérica depende das condições de exposição do material e da sua estrutura (HAWKINS, 1984), com isso, pode ser dividida em degradação química e degradação física/físico-química (ARUTCHELVI et al., 2008).

A degradação química engloba a degradação oxidativa e a hidrólise, já a degradação físico-química engloba degradação mecânica, térmica e fotodegradação (ARUTCHELVI et al., 2008).

A degradação oxidativa ocorre com ajuda do oxigênio, e pode ser dividida em termo ou fotooxidativa (HAWKINS, 1984). A termooxidação, que é a combinação de calor e oxigênio, tem a capacidade de degradar além da superfície do material (HAWKINS, 1984), enquanto a fotooxidação, combinação de radiação e oxigênio (HAMZAH et al., 2018), é limitada a superfície (HAWKINS, 1984). A oxidação das cadeias poliméricas, junto com a presença de calor ou luz, forma grupos funcionais, –OH e –CO e radicais livres, deixando o polímero suscetível a degradação biótica (LAMBERT, 2013).

A fotodegradação pode ser uma das primeiras a afetar os materiais (LAMBERT, 2013). Quando expostos a luz UV ou luz visível, ocorre a absorção de energia por grupos químicos com insaturações, causando quebra de ligação e formação de outros grupos (LAMBERT, 2013), como grupos cromóforos (HAMZAH et al., 2018; WALDMAN; PAOLI, 2006), capazes de reagir com o oxigênio, causando a cisão das cadeias poliméricas e perda de massa (HAWKINS, 1984) pela reação de Norrish tipo 1 ou 2 (ELNAGGAR; FATHY; RADI, 2018) e, conseqüentemente, perda de propriedades (HAWKINS, 1984).

A termodegradação ocorre por altas temperaturas causando cisão das cadeias e a deterioração do polímero como um todo (LAMBERT, 2013). O principal efeito desse tipo de degradação, entre outros efeitos, é a perda de massa (ALLEN; EDGE, 1992; LAMBERT, 2013)

Pirólise é uma termodegradação sem interferência do meio, ou seja, só pode ocorrer em ambiente controlado, como por exemplo em vácuo (XU et al., 2018). Pode causar quebra da cadeia, despolimerização ou eliminação de substâncias de baixo peso molar (HAWKINS, 1984). É um processo com uma recuperação energética boa, onde energia térmica (calor) e carvão são alguns de seus produtos finais (HAWKINS, 1984; XU et al., 2018).

Na degradação mecânica ocorre a desintegração do material, seja por cisalhamento ou por outra ação física (LAMBERT, 2013). Quando há calor envolvido junto com esforços mecânicos há cisão da ligação, esse tipo de degradação recebe o nome de degradação termomecânica (WALDMAN; PAOLI, 2006). Há cisão de ligações seguido de desproporcionamento, levando a cisão da cadeia e diminuição de massa molar, ocasionando perda de propriedades, ou pode ocorrer cisão de ligação seguido de reticulação, que aumentará a massa molar (WALDMAN; PAOLI, 2006). A reticulação é causada pelo encontro dos radicais gerados pela cisão entre as ligações.

A molécula de oxigênio também pode interferir nesse tipo de degradação podendo dar início ao ciclo autocatalítico (WALDMAN; PAOLI, 2006).

A degradação hidrolítica depende de grupos que são capazes de absorver umidade, como grupos éster que possuem oxigênio, e assim causam a cisão das cadeias (LAMBERT, 2013). O tamanho e a flexibilidade da cadeia polimérica, a difusão de umidade no polímero e cristalinidade são fatores que determinarão o nível de degradação hidrolítica (HAWKINS, 1984). A umidade necessita chegar na parte mais interna do polímero para que seja considerada uma degradação significativa e acredita-se que a absorção de umidade ocorre primeiro na região amorfa (HAWKINS, 1984; LAMBERT, 2013).

3.4 ADITIVOS

É possível observar no item 3.3.1 uma grande variação de processos degradativos para polímeros, com a grande aplicação de polímeros nas mais diversas áreas houve a necessidade de retardar esses processos degradativos e aumentar a vida útil desses materiais. Um meio encontrado para isso foi o uso dos aditivos.

Aditivos são utilizados para modificação de propriedades, para acelerar ou retardar um processo, adicionar uma nova característica para o material, entre outras funções (CARRAHER, 2003). Isso tudo sem alterar a estrutura química dos polímeros (MANO; MENDES, 2004).

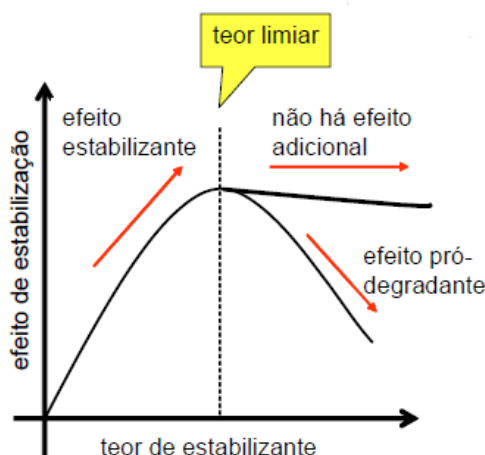
A adição de aditivos em polímeros para estabilizar a degradação é comumente usada (PAOLI, 2008). Esses estabilizantes tem a finalidade de retardar a degradação do material, porém é inevitável que esse processo ocorra com o passar do tempo (JAKUBOWICZ, 2003). Os aditivos atuam neutralizando os radicais livres e impedindo a propagação do ciclo de degradação por um determinado tempo, pois quando são consumidos por completo, o ciclo de degradação do material ocorre normalmente (PAOLI, 2008).

Cada estabilizante recebe o nome do processo que previne, existem, por exemplo, fotoestabilizantes que evitam a fotodegradação e antioxidantes que evitam a oxidação da cadeia polimérica (PAOLI, 2008). Eles são divididos em primário e secundário. Os primários tem a função de inibir aos radicais livres pela transferência de um átomo de hidrogênio, enquanto os secundários tem a função de decompor os radicais livres (CARRAHER, 2003; PAOLI, 2008) .

Os estabilizantes ainda podem ser divididos em função da etapa de utilização dos mesmos. Sendo assim, estariam classificados como estabilizantes de monômeros, de processo de uso e para reciclagem (PAOLI, 2008). Eles variam a sua concentração conforme a necessidade de utilização do material, com isso o mesmo estabilizante pode ser utilizado de diferentes formas e funções (PAOLI, 2008).

Conforme o estabilizante vai sendo utilizado e consumido pelo material polimérico, ocorrem alterações químicas que podem alterar a sua função de retardar a degradação e começar a atuar como um pró-degradante, como exemplificado na Figura 6 (PAOLI, 2008). Lembrando que essa transição varia de aditivo para aditivo.

Figura 6: Representação esquemática da transição de um estabilizante para pró-degradante, em função da sua concentração.



Fonte: Paoli M De. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2nd ed. (Andrade JC de, ed.). Chemkeys; 2008. Pág. 161.

Fotoestabilizantes são aditivos que tem a função de proteger os materiais de raios UV, e são divididos em quatro categorias: 1) absorvedores de UV, onde os aditivos absorvem a energia luminosa UV e a dissipam por meio de energia térmica; 2) filtros, onde são filtrados os comprimentos de onda que podem causar a degradação do material; 3) supressores de estados excitados, onde ocorre a transferência de energia desativando grupos ativados dos processos degradativos e, por fim, 4) HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*), onde a estabilização é feita por reações fotoquímicas (é considerada auto regenerativa) (BABAGHAYOU et al., 2016; ELNAGGAR; FATHY; RADI, 2018; PAOLI, 2008).

Assim como existem aditivos para estabilizar processos degradativos, há aditivos que auxiliam no processo de degradação (AMMALA et al., 2011; CARRAHER,

2003). Polímeros podem ser resistentes a degradação, principalmente quando derivados de petróleo, com isso são adicionados aditivos pró-oxidantes (pró-degradantes) que irão facilitar a degradação desses materiais (VROMAN; TIGHZERT, 2009). Materiais poliméricos que são dopados para se tornarem degradáveis, como já mencionado, levam o nome de oxidegradáveis. Esses aditivos são a base de metais, como íons de manganês, e tem a capacidade de acelerar a taxa de formação de radicais livres e dar início à degradação do material (AMMALA et al., 2011).

Aditivos também podem ser adicionados para melhorar alguma propriedade como propriedade mecânica (agentes de nucleação), auxiliar ou estabilizar a degradação do material, auxiliar na compatibilização de blendas, modificar a coloração do material assim como sua superfície, melhorar a flexibilidade do material (plastificantes), retardar a decomposição do material por calor (retardantes de chama), lubrificantes, agentes antimicrobianos, entre outras funções (PRITCHARD, 1998). Eles podem ser adicionados na forma sólida, líquida ou gasosa e são adicionados durante a formulação do material (CARRAHER, 2003). Aditivos muitas vezes são combinados com outros aditivos ou reforços, pois ao mesmo tempo em que eles melhoram certas propriedades eles podem diminuir outras (CARRAHER, 2003).

Plastificantes são aditivos que dão flexibilidade aos polímeros, e são classificados em primário e secundário (CARRAHER, 2003). Plastificantes primários são usados como plastificantes principais pela sua compatibilidade de natureza solvatante, i.e. dissolução sem formação de nova substância, já os secundários são utilizados como mistura para plastificante principal para melhora de propriedade (CARRAHER, 2003). Alguns plastificantes tiveram problemas com toxicidade e pararam de ser utilizados (CARRAHER, 2003).

Para o uso de aditivos, seja qual for a sua finalidade, deve ser levado em consideração o tipo de polímero em que será adicionado, a dosagem do aditivo, o tipo de utilização desse material e as intempéries que ele poderá ser submetido (CARRAHER, 2003; PAOLI, 2008), pois o excesso de aditivos pode causar o efeito inverso de seu propósito, junto a interações indesejadas, como por exemplo antiácidos, que desativam resíduos ácidos e também podem ser utilizados como plastificantes e/ou lubrificantes (PAOLI, 2008). Precisa ser considerado também o tipo de processamento que o polímero irá se submeter, pois isso pode afetar as propriedades do aditivo (AMMALA et al., 2011; LAMBERT, 2013).

Com o passar do tempo os aditivos sofreram variações e modificações em função do resultado final que precisavam apresentar, da necessidade de novos produtos, e assim de novos estabilizantes e, principalmente, pela toxicidade que alguns aditivos a base de metais potencialmente tóxicos apresentavam ao meio ambiente (LAMBERT, 2013; PAOLI, 2008).

3.5 IMPACTO AMBIENTAL

Quando plásticos, dopados com aditivos, são descartados no ambiente e começam a passar por processos degradativos, muitos dos aditivos são liberados nesse meio (AMMALA et al., 2011; COLE et al., 2011; LAMBERT, 2013). Alguns aditivos podem ser tóxicos a animais (AMMALA et al., 2011; ARUTCHELVI et al., 2008), chegando a desregular alguns processos biológicos e podendo causar danos severos como problemas hormonais e até mesmo câncer (AMMALA et al., 2011; COLE et al., 2011; LAMBERT, 2013). Por isso muitos aditivos foram proibidos (CARRAHER, 2003; PAOLI, 2008), sendo o exemplo mais comum o bisfenol A, que é um desregulador endócrino (CARRAHER, 2003; GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016).

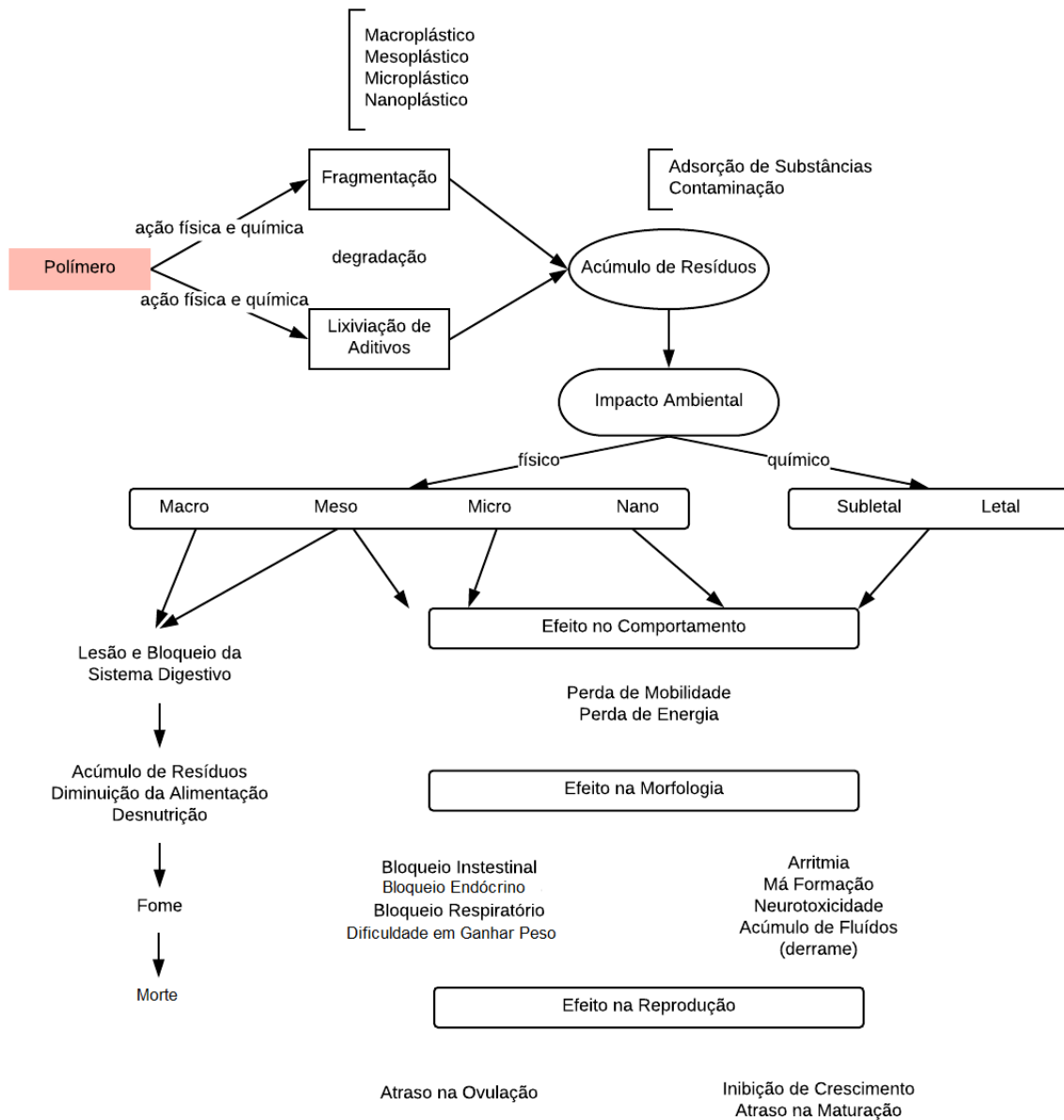
A superfície polimérica é hidrofóbica, isso faz com que ela possua afinidade com alguns poluentes orgânicos, que podem ser adsorvidos na superfície e apresentar toxicidade (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; LAMBERT, 2013). Uma das consequências dos processos degradativos dos polímeros é a cisão das cadeias e diminuição da massa molar, diminuindo o tamanho do polímero, de macro para microplástico, por exemplo. Com a diminuição de tamanho assim como uma superfície adsortiva, animais que acabam ingerindo polímeros por acidente podem ser contaminados pelo químico adsorvido na superfície do polímero (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; RODRIGUES et al., 2018).

Mesmo com alternativas para promover a degradação de plásticos no ambiente e com o melhoramento no gerenciamento de resíduo, ainda há um grande acúmulo desse material no meio, principalmente em meio aquático (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016; RODRIGUES et al., 2018). Esse acúmulo vêm do descarte incorreto e de plásticos que foram descartados no ambiente há muito tempo, uma vez que ele leva cerca de 450 anos para degradar (CALVÃO; DEMARQUETTE, 2009; XU et al., 2018). Isso mostra que, os plásticos que foram produzidos na década

de 1960 (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016) e que foram, de alguma forma, parar no meio, ainda estão lá. Lembrando que a ingestão de microplástico muitas vezes não é imediata, podendo variar em função do tamanho de partícula, da concentração e do local onde ela se encontra (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016).

Quando polímeros sofrem cisão levando a sua deterioração e a redução de tamanho eles podem ser ingeridos por animais, marinhos ou não, por diferentes meios, de forma indireta ou direta (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016). Quando em tamanho micro podem ser ingeridos por filtração e quando em tamanho macro podem ser confundidos com alimento (LAMBERT, 2013). Podem ser ingeridos por alimentos ou água contaminados com plásticos (forma direta) ou ingerir animais que já possuam plástico em seu organismo (forma indireta) (GONÇALVES; GRANADEIRO; LOURENÇO, 2016). Como esses materiais não são digeridos por quem os ingere acabam se acumulando, podendo causar interferências biológicas (microplásticos) e as vezes morte por desnutrição (macroplásticos) (LAMBERT, 2013). A desnutrição se dá pelo animal ingerir plástico ao invés de alimento, causando-lhe falta de nutriente; já quando são partículas muito menores consegue entrar nas células dos animais, causando, por exemplo, atraso na ovulação do animal (LAMBERT, 2013). A Figura 7 apresenta alguns dos impactos causados pela ingestão de plásticos.

Figura 7: Fluxograma simplificado do processo degradativo e impacto da ingestão de plástico.



Fonte: Adaptação Lambert S. Environmental Risk of Polymers and their Degradation Products. 2013;(May).

A estimativa é de que 2,41 milhões de toneladas de lixo plástico chegue aos oceanos todo ano, esse lixo sofre influência das correntes marítimas e há criação de zonas de acumulações de lixo (THEOCEANCLEANUP, 2017). Existem cinco grandes zonas de acumulação, onde a maior e a mais conhecida recebe o nome de *Great Pacific Garbage Patch* (GPGP), que fica localizada entre o Havaí e a Califórnia (THEOCEANCLEANUP, 2017). Essas correntes acabando criando giros que mantem o lixo acumulado, e uma vez que os resíduos plásticos entram nesse giro, dificilmente

conseguem sair (PYREK, 2016). O tamanho estimado desse específico acúmulo chega a quase 1,6 milhões de km², porém com as correntes e com o vento esse acúmulo pode mudar sua localização e tamanho (LEBRETON et al., 2018).

Estima-se que no GPGP haja aproximadamente 80 mil toneladas de lixo e mais de 1,8 trilhões de pedaços de plástico (LEBRETON et al., 2018), que podem chegar até 3,6 trilhões de pedaços (THEOCEANCLEANUP, 2017). Foi estimado, também, que o centro desse acúmulo está concentrado o lixo mais denso e nas bordas, o menos denso, assim, junto com as correntes, o lixo pode ser levado e espalhado nos oceanos ou encontrar outras zonas de acúmulo existentes (THEOCEANCLEANUP, 2017). Além disso, como já mencionado, existe o fato da adsorção de químicos tóxicos persistentes, como bisfenol A (BPA), que apesar de já terem sido proibidos ainda podem ser encontrados nesses locais (PYREK, 2016; THEOCEANCLEANUP, 2017).

As condições que esses plásticos são submetidos quando encontrados no mar, como mares, ventos e oscilação de temperatura, faz com que a degradação desses materiais seja inevitável, então a ocorrência de microplástico também é inevitável. É estimado que 94% do total de objetos nessa zona seja microplástico (LEBRETON et al., 2018). Por conta do seu tamanho e das condições marítimas eles conseguem se espalhar por todo o oceano, sendo sua remoção dificultada e sua ingestão facilitada, afetando tanto a vida marinha como a vida humana (PYREK, 2016; THEOCEANCLEANUP, 2017).

O fato da maioria desses materiais não serem biodegradáveis faz com que consigam chegar ao topo da cadeia alimentar (humanos), acarretando em um alto investimento para tentar erradicar esse material do meio e de cadeias tróficas. Há uma estimativa de que 13 bilhões de dólares são investidos na limpeza de praias e oceanos ou em problemas na pesca por morte de peixes por desnutrição causada pela ingestão de plásticos (THEOCEANCLEANUP, 2017).

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A separação da matéria orgânica e dos microplásticos deve ser feita a fim de evitar a extrapolação errônea na concentração de microplásticos (MP) e para identificar os MP presentes (PRATA et al., 2019). Como já mencionado, microplásticos acabam sendo ingeridos por animais marinhos e/ou são misturados com sedimentos por conta da leveza e do seu tamanho menor que 5 mm. Com o avanço da pesquisa

sobre poluição de microplástico, processos oxidativos avançados (POA) tem sido utilizado para digerir matéria orgânica fazendo a coleta dos MP para quantificar e identificar os microplásticos, uma vez que esses processos tem efeito mínimo nos polímeros (FOEKEMA et al., 2013; TAGG et al., 2017).

POAs consistem na combinação de dois reagentes químicos, sendo um oxidante (ex. peróxido de hidrogênio) e outro catalisador (ex. íons metálicos), gerando radicais livres altamente reativos, como a hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que interagem de diferentes formas com o material, oxidando-o, i.e. mineralização total ou parcial do material (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Este processo pode variar de dias a minutos, dependendo dos tipos de materiais utilizados e ensaiados (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). POA, na maioria das vezes, são utilizados para digerir poluentes orgânicos, como corantes, ou para tratamento de efluentes (SANTANA; VELLOSO; AGUIAR, 2019).

O funcionamento dos POAs consiste, basicamente, na formação de hidroxila por meio de reagentes catalisadores (ARAÚJO et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Essa hidroxila reage com o substrato orgânico a ser digerido retirando um hidrogênio e formando um radical orgânico (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Esse radical orgânico reage com um átomo de oxigênio formando um radical orgânico peróxido e dando início a uma reação em cadeia (ARAÚJO et al., 2016).

As vantagens do uso desses processos consistem na degradação de qualquer substrato, redução de composto, geração mínima de resíduo, entre outras (ARAÚJO et al., 2016). As desvantagens são o custo, limitação para oxidação em grandes concentrações, possível geração de resíduos tóxicos, consumo alto de energia, entre outros (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

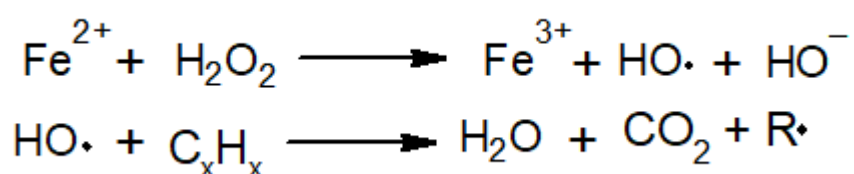
Os destaques dos POAs são peróxido de hidrogênio, reação Fenton, digestão alcalina e digestão enzimática (ARAÚJO et al., 2016). Existem outros tipos de processos e até mesmo variações dos processos citados, mas neste trabalho daremos enfoque na reação Fenton e solução alcalina.

3.6.1 Reação Fenton

É uma reação caracterizada pelo uso de peróxido de hidrogênio com íons de ferro (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014), que podem ser adquirido

pelo uso do sulfato ferroso (FeSO_4) diluído. Nesta reação ocorre a oxidação do íon metálico, Fe^{2+} para Fe^{3+} , e a decomposição do peróxido em radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e íon hidroxila (OH^-), seguido de interação com uma molécula orgânica formando radicais orgânicos ($\text{R}\cdot$) (RODRIGUES et al., 2018), como está representado na Figura 8 (MOTA et al., 2008).

Figura 8: Reação de oxidação do íon metálico e formação de radical hidroxila seguido da interação do radical com um molécula e formação de água, gás carbônico e os radicais orgânicos ($\text{R}\cdot$).



Fonte: Acervo próprio.

A velocidade de reação é importante quando está sendo utilizada para consumir poluentes (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). O pH afeta a velocidade da reação, sendo meio ácido, em torno de 3, o ideal (ARAÚJO et al., 2016). Quando há excesso de reagentes, pode haver formação de compostos diferentes dos compostos da Figura 8, causando perda da eficiência do processo oxidativo (SANTANA; VELLOSO; AGUIAR, 2019). A Figura 8 representa a reação com maior velocidade oxidativa (MOTA et al., 2008; NOGUEIRA et al., 2007; SANTANA; VELLOSO; AGUIAR, 2019).

O radical hidroxila é responsável pela degradação indireta da matéria orgânica e outros tipos de poluentes orgânicos, sendo responsável também pelo ciclo de degradação em cadeia, como já apresentado (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

3.6.2 Solução Alcalina

Assim como a reação Fenton, a solução alcalina também utiliza do caráter altamente oxidante para degradar a matéria orgânica (ARAÚJO et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Há formação de radicais hidroxilas quando diluído em água, que também promovem a oxidação do material

orgânico e formação de radicais. A formação dos radicais pode levar a outras reações, como a formação de sais inorgânicos (MOTA et al., 2008).

Digestões utilizando hidróxido de potássio (KOH) mostram ser as melhores em relação a digestão de material orgânico e que causam menos dano à maioria dos polímeros (PRATA et al., 2019; STOCK et al., 2019). Trabalhos mostram que o dano ao polímero quando ensaiado em solução alcalina é somente superficial (ENDERS et al., 2016; HE et al., 2018). A combinação de solução alcalina e peróxido de hidrogênio também apresenta eficiência para digestão de matéria orgânica (FOEKEMA et al., 2013; MUNNO et al., 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foi utilizado um banco de polipropileno (Figura 9) que se encontrava em condições avançadas de degradação por conta da sua exposição a intempéries por um período indeterminado. Por ser um material doado não se sabe a procedência do banco, assim como a quais intempéries ela foi exposta, porém a degradação em estágios avançados do material era visualmente confirmada, sendo posteriormente confirmado por técnicas de caracterização, descritas no item 4.4.

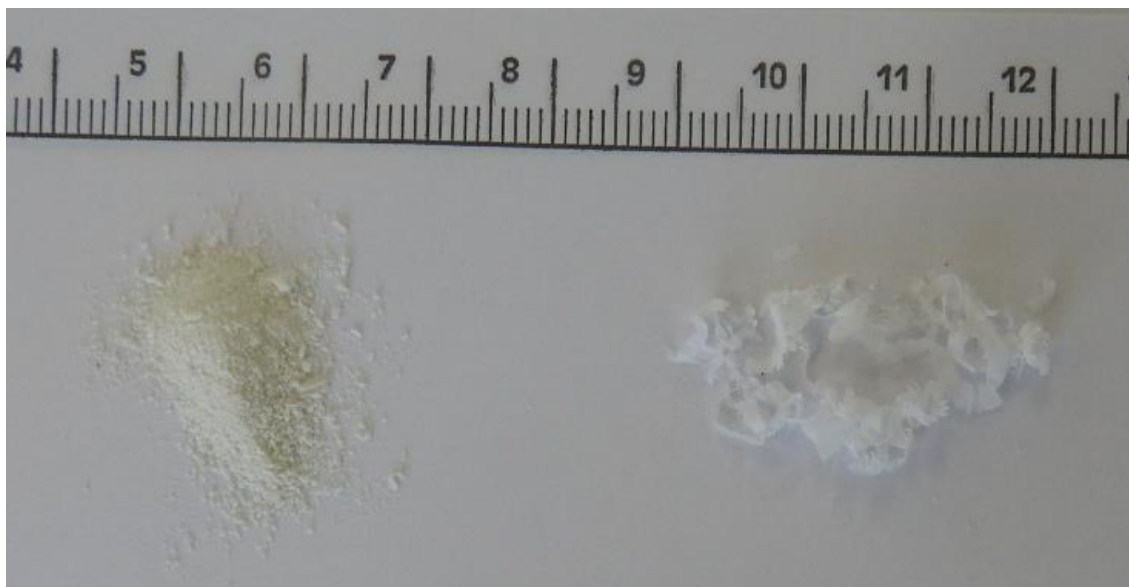
Figura 9: Banco de polipropileno utilizado para a confecção de microplástico (pó) e lascas.



Fonte: Acervo próprio.

O banco apresentava uma superfície rugosa por conta da degradação e com isso era facilmente raspada e transformada em microplásticos (pó). A parte mais interna do material, o bulk, não apresentava ou apresentava poucos sinais de degradação, confirmados visualmente e por técnicas de caracterização, que quando raspada tomaram um formato de lasca (Figura 10).

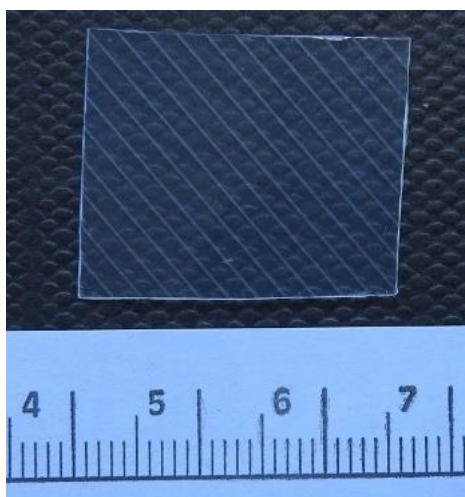
Figura 10: Amostras de microplástico (pó) e lasca de polipropileno retiradas do banco.



Fonte: Acervo próprio.

Para realizar a degradação controlada com níveis diferentes de degradação do mesmo material polimérico foram utilizadas placas de polipropileno com tamanho de aproximadamente 2,5 x 3 cm (Figura 11), recortadas de uma pasta escolar transparente com espessura de 0,35 mm. Informações presentes no material, conforme Registro 007534/2014. Pasta obtida em loja de artigos de papelaria (Kalunga).

Figura 11: Placa de polipropileno recortada de material comercial (pasta escolar).



Fonte: Acervo próprio.

As placas apresentavam um lado liso e outro lado com textura de ranhuras, como pode ser observado na Figura 11. O lado liso foi colocado para ensaio na

câmara de fotodegradação acelerado (Figura 12) a fim de obter tempos diferentes de degradação em situação controlada para o mesmo material.

Figura 12: Câmara de fotodegradação acelerado, *labmade*, utilizada para obter níveis diferentes de degradação controlada do mesmo material.



Fonte: Acervo próprio.

A câmara possui dimensões de 53 x 51 x 33 cm e possui capacidade para três lâmpadas, uma ventoinha para retirar os gases produzidos durante o ensaio e furos nas laterais para modificar a distância das lâmpadas em relação as amostras.

No ensaio de fotodegradação acelerado das placas de PP foi utilizada somente uma lâmpada da marca OSRAM modelo HNS 15W G13 com 20 cm de distância das amostras.

4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os ensaios realizados foram referenciados e adaptados dos artigos MUNNO et al., 2018 e MASURA et al., 2015. Os processos e adaptações feitas estão descritos nos tópicos a seguir (MASURA et al., 2015; MUNNO et al., 2018).

Os reagentes utilizados nos ensaios foram sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da J.T Baker, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% da Alphatec e hidróxido de potássio (KOH) PA da Alphatec. A água deionizada utilizada era do laboratório de ensino de química geral da UFSCar - Sorocaba.

4.2.1 Reação Fenton

A reação entre H_2O_2 e FeSO_4 é uma reação extremamente exotérmica, e deve ser tomado o devido cuidado.

Foram realizados ensaios em reação Fenton das amostras de pó, lasca e placa de PP para verificar a interação entre o POA e as amostras de PP com diferentes níveis de degradação. Foi feita uma solução de 15 g L^{-1} ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) de FeSO_4 em água deionizada (MUNNO et al., 2018).

Para as amostras de pó e lasca de PP adicionou 50 mL dessa solução (adaptado MUNNO et al., 2018) em um béquer de 250 mL em chapa aquecedora com agitação magnética da marca Coleman modelo 78HW e temperatura controlada, por termopar, de 70°C (adaptado MASURA et al., 2015). Em seguida foi adicionado 25 mL de H_2O_2 30% (adaptado MUNNO et al., 2018). Foi adicionado H_2O_2 a cada hora mais 5 vezes, totalizando um ensaio com 6 horas de duração (adaptado MUNNO et al., 2018). As amostras foram feitas em duplicatas.

Para as placas de PP os ensaios seguiram as mesmas condições de parâmetros, variando somente a quantidade de reagente utilizado. Foi adicionado 20 mL de FeSO_4 junto as amostras com 0, 7, 14 e 21 dias de degradação em béqueres separados de 250 mL e logo após foi adicionado 20 mL de H_2O_2 30% (MUNNO et al., 2018). Foi adicionado H_2O_2 a cada hora mais 5 vezes, totalizando um ensaio com 6 horas de duração (adaptação MUNNO et al., 2018).

Procurou manter as superfícies lisas degradadas em contato com a solução Fenton para que somente a parte de interesse fosse ensaiada, uma vez que as placas

permaneciam suspensa na superfície da solução. Amostras não foram realizadas em duplicata devido a quantidade de amostras degradadas.

4.2.2 Solução Alcalina com Peróxido de Hidrogênio

Foram realizados ensaios em solução alcalina com peróxido de hidrogênio nas amostras de pó e lasca de PP para verificar a interação entre o POA e as amostras de PP com diferentes níveis de degradação.

Foi feita uma solução de 224 g L^{-1} de KOH em água deionizada (MUNNO et al., 2018). Adicionou 30 mL dessa solução junto as amostras a serem ensaiadas em um béquer de 250 mL e ensaiou por 1 hora em chapa aquecedora com agitação magnética à uma temperatura controlada por termopar de 60°C (MUNNO et al., 2018). Após esfriarem, adicionou 5 mL de peróxido e agitou por mais 15 min sem aquecimento, e após esse período deixou as amostras em repouso por mais 2 horas (MUNNO et al., 2018). Amostras feitas em duplicata.

4.2.3 Verificação dos Parâmetros de Ensaio dos POAs

Foram realizados ensaios em água deionizada nas amostras de pó, lasca e placa de PP para verificar a interação entre as condições físicas de ensaio dos POAs, sendo eles agitação e temperatura elevada, e as amostras com diferentes níveis de degradação.

As condições utilizadas foram temperatura controlada por termopar de 70°C , agitação e combinação de temperatura controlada e agitação em chapa aquecedora com agitação magnética.

Para as amostras de pó e lasca de PP, que já apresentavam degradação, foram adicionados 50 mL de água deionizada em um béquer de 100 mL e foram ensaiadas ora por 10 minutos ora por 6 horas em chapa aquecedora. As amostras foram feitas em duplicatas. Utilizou-se de dois extremos de tempo para verificar quando e se haveria interação entre as amostras degradadas e os parâmetros físicos.

Para as amostras de placa de PP, que não apresentavam degradação, foram adicionados 50 mL de água deionizada em um béquer de 100 mL junto a amostra. As amostras foram ensaiadas ora com agitação magnética e temperatura controlada de

70°C por 6 horas ora em repouso por 3h15 minutos, ou seja, sem agitação ou adição de temperatura elevada. Ensaios feitos em duplicatas.

A escolha dos tempos e temperatura foi devido as condições de ensaios utilizados nas reações de POA em reação Fenton e em solução alcalina com peróxido de hidrogênio.

4.2.4 Solução Alcalina

Foram realizados ensaios em solução alcalina em situação de repouso (MUNNO et al., 2018) nas amostras de pó, lasca e placa de PP com 0, 7, 14 e 21 dias de degradação para verificar a interação entre o POA e as amostras de PP com diferentes níveis de degradação.

Foi feita uma solução de 224 g L⁻¹ de KOH em água deionizada (MUNNO et al., 2018). Adicionou 25 mL dessa solução junto as amostras a serem ensaiadas em um béquer de 100 mL em repouso e temperatura ambiente, por 3 horas e 15 minutos (adaptado MUNNO et al., 2018). Amostras de pó e lasca foram feitas em duplicata enquanto as amostras de placa de PP não, devido a quantidade de material.

4.2.5 Secagem e Armazenamento

Todas as amostras ensaiadas foram lavadas com água deionizada e filtradas em papel filtro, afim de eliminar resíduos dos ensaios. Após lavadas e filtradas as amostras foram colocadas em estufas a 75°C para secar *per* noite. Secas, as amostras foram armazenadas em geladeira para retardar o processo degradativo. As amostras em forma de placa não necessitavam passar pelo processo de secagem em estufa, uma vez que a exaustão da capela era suficiente para secá-las.

As amostras de pó e lasca de PP necessitavam passar por processo de secagem em estufa por conta da maior área superficial e pela quantidade de material, esse processo garantia sua secagem completa em um tempo curto de tempo.

4.2.5.1 Identificação das Amostras

As amostras foram identificadas da seguinte forma:

Meio ensaiado_Material ensaiado_Formato do material ensaiado (pó, lasca ou placa)_Equipamento utilizado_Condições de ensaio.

Tabela 1: Identificação da nomenclatura das amostras.

Sigla	Identificação
H ₂ O.PP.Po.CA.TEMP.6h	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C por 6 horas
H ₂ O.PP.Po.CA.AGIT.6h	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com agitação por 6 horas
H ₂ O.PP.Po.CA.TEMP+AGIT.6h	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
H ₂ O.PP.La.CA.TEMP.6h	Lasca de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C por 6 horas
H ₂ O.PP.La.CA.AGIT.6h	Lasca de PP ensaiado em água deionizada em chapa com agitação por 6 horas
H ₂ O.PP.La.CA.TEMP+AGIT.6h	Lasca de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
H ₂ O.PP.Po.CA.TEMP.10min	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C por 10 minutos
H ₂ O.PP.Po.CA.AGIT.10min	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com agitação por 10 minutos
H ₂ O.PP.Po.CA.TEMP+AGIT.10min	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 10 minutos
H ₂ O.PP.La.CA.TEMP.10min	Lasca de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C por 10 minutos
H ₂ O.PP.La.CA.AGIT.10min	Lasca de PP ensaiado em água deionizada em chapa com agitação por 10 minutos
H ₂ O.PP.La.CA.TEMP+AGIT.10min	Lasca de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 10 minutos
H ₂ O.PP.Pa.REPOUSO.3h15	Placa de PP ensaiado em água deionizada em repouso por 3 horas e 15 minutos
H ₂ O.PP.Pa.CA.TEMP+AGIT.6h	Placa de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
H ₂ O.PP.Po.CA.TEMP+AGIT.6h	Pó de PP ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas

Fe.PP.Po.CA.TEMP+AGIT.6h	Pó de PP ensaiado em reação Fenton em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
Fe.PP.La.CA.TEMP+AGIT.6h	Lasca de PP ensaiado em reação Fenton em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
PP_0dias	Placa de polipropileno com 0 dias de degradação em luz UVC
PP_7dias	Placa de polipropileno com 7 dias de degradação em luz UVC
PP_14dias	Placa de polipropileno com 14 dias de degradação em luz UVC
PP_21dias	Placa de polipropileno com 21 dias de degradação em luz UVC
Fe.PP.Pa.CA.TEMP+AGIT.6h_0dias	Placa de PP com 0 dias de degradação em luz UVC ensaiado em reação Fenton em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
Fe.PP.Pa.CA.TEMP+AGIT.6h_7dias	Placa de PP com 7 dias de degradação em luz UVC ensaiado em reação Fenton em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
Fe.PP.Pa.CA.TEMP+AGIT.6h_14dias	Placa de PP com 14 dias de degradação em luz UVC ensaiado em reação Fenton em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
Fe.PP.Pa.CA.TEMP+AGIT.6h_21dias	Placa de PP com 21 dias de degradação em luz UVC ensaiado em reação Fenton em chapa com temperatura controlada de 70°C e agitação por 6 horas
KOH.PP.Po.REPOUSO.3h15	Pó de PP ensaiado em solução alcalina em chapa com temperatura controlada de 60°C e agitação por 3 horas e 15 minutos
KOH.PP.La.REPOUSO.3h15	Lasca de PP ensaiado em solução alcalina em repouso por 3 horas e 15 minutos
KOH.PP.Pa.REPOUSO.3h15_0dias	Placa de PP com 0 dias de degradação em luz UVC ensaiado em solução alcalina em repouso por 3 horas e 15 minutos
KOH.PP.Pa.REPOUSO.3h15_7dias	Placa de PP com 7 dias de degradação em luz UVC ensaiado em solução alcalina em repouso por 3 horas e 15 minutos
KOH.PP.Pa.REPOUSO.3h15_14dias	Placa de PP com 14 dias de degradação em luz UVC ensaiado em solução alcalina em repouso por 3 horas e 15 minutos

KOH.PP.Pa.REPOUSO.3h15_21dias	Placa de PP com 21 dias de degradação em luz UVC ensaiado em solução alcalina em repouso por 3 horas e 15 minutos
KOH+H ₂ O ₂ .PP.Po.CA.TEMP+AGIT.3h15	Pó de PP ensaiado em solução alcalina com peróxido de hidrogênio em chapa com temperatura controlada de 60°C e agitação por 3 horas e 15 minutos
KOH+H ₂ O ₂ .PP.La.CA.TEMP+AGIT.3h15	Lasca de PP ensaiado em solução alcalina com peróxido de hidrogênio em chapa com temperatura controlada de 60°C e agitação por 3 horas e 15 minutos

Fonte: Acervo próprio.

4.3 PORCENTAGEM DE INORGÂNICOS

Foi realizado um ensaio para quantificar a porcentagem de material inorgânico presente na amostra do banco degradado de polipropileno. Utilizou amostras na forma de pó e pedaço com e sem a superfície degradada do banco de polipropileno. O ensaio seguiu a norma ASTM D 3171 – 2009.

O ensaio, feito em duplicata, consistia em pré-aquecer o forno mufla da marca Jung modelo 0212/N1100 a 565°C ± 5°C em 20 minutos e colocar os cadinhos previamente lavados para secar enquanto o forno atingia a temperatura programada. Após o forno atingir a temperatura, os cadinhos eram resfriados no dessecador entre 20 e 30 minutos e pesados em balança analítica, da marca Shimadzu modelo AY220, sem (Mc) e com (M1) amostra. Após pesagem, os cadinhos, com as amostras, foram colocados para ensaio por 150 minutos, após esse tempo foram colocados novamente no dessecador e pesados (M2). Após segunda pesagem, foram colocados para ensaio por mais 60 minutos, logo após resfriados no dessecador e pesados (M3). Foram colocados novamente por mais 40 minutos, para um último tempo de ensaio, resfriados e pesados (M4). Totalizando 250 minutos de ensaio.

A fórmula utilizada para encontrar a porcentagem de inorgânicos está representada pela Equação 1.

Equação 1: Equação para encontrar a porcentagem de inorgânicos presentes nas amostras de polipropileno.

$$\% = \frac{((Mf - Mc) \times 100)}{(M - Mc)}$$

Onde M_f representa a massa final pós pesagem, M_c massa do cadinho sem amostra, M massa final do cadinho com amostra após cada tempo de ensaio, identificados como M_1 , M_2 , M_3 e M_4 .

4.4 CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações realizadas nas amostras ensaiadas foram microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Quando necessário foi utilizado o programa OriginPro 8 para plotar e tratar dados.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização por MEV foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas - São Paulo e no Laboratório de Plasma Tecnológicos (LaPtec), na UNESP-Sorocaba. O equipamento utilizado no LNNano foi um microscópio eletrônico de varredura, marca Quanta modelo 650 FEG. As amostras foram metalizadas com ouro no equipamento da marca Bal-Tec SCD 005 Coater, por 60 segundos e 40 mA por aspensão usando baixa taxa de deposição. Já o equipamento utilizado no LaPtec foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM-6010LA e as amostras foram metalizadas com ouro na metalizadora da marca Denton Vacuum desKV, por 60 segundos com *sputter* de 30mA.

As micrografias realizadas tiveram intuito de observar a superfície das amostras, antes e depois dos ensaios de digestão, para avaliar mudanças superficiais em sua morfologia.

4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

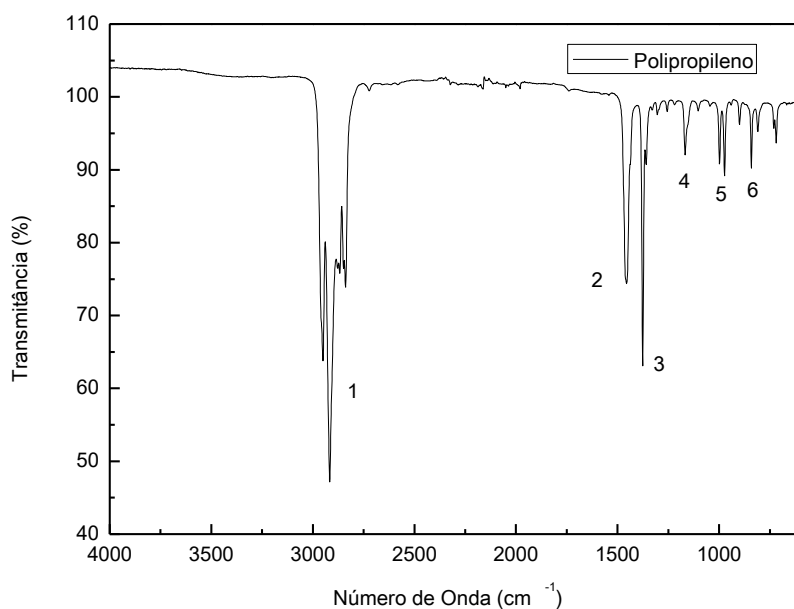
A análise das amostras por FTIR-ATR foi realizada no laboratório de Biomateriais da PUC- Sorocaba. Foi utilizado um equipamento da marca PerkinElmer modelo spectrum 65. Os parâmetros utilizados foram uma varredura de 32 *scans*, em uma faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} em modo transmitância por ATR.

A análise tinha finalidade de observar grupos funcionais e sua variação com os ensaios realizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES FINAIS

A fim de caracterizar as bandas referentes ao polímero utilizado neste trabalho, foi realizada a caracterização por FTIR da amostra de PP sem degradação (Figura 13) e feita a atribuição das principais bandas do polipropileno sem degradação.

Figura 13: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier da placa de polipropileno sem degradação para atribuição das bandas características da amostra.



Fonte: Acervo próprio.

A Tabela 2 apresenta as atribuições das bandas marcadas na Figura 13, referente ao PP.

Tabela 2: Atribuição das principais bandas de polipropileno.

Região	Banda (cm ⁻¹)	Movimento de Ligação	Referência
1	2950, 2918 e 2838	Estiramento C-H	JUNG et al., 2018; ZERBI; PISEEI, 1968
2	1454	Dobra de CH ₂	JUNG et al., 2018; ZERBI; PISEEI, 1968)
3	1375	Dobra de CH ₃	JUNG et al., 2018; ZERBI; PISEEI, 1968)
4	1166	Estiramento de C-C	JUNG et al., 2018; ZERBI; PISEEI, 1968)
5	997 e 972	997 - CH ₃ <i>rocking</i> , dobra de CH e CH ₃	JUNG et al., 2018; ZERBI; PISEEI, 1968)
		972 - CH ₃ <i>rocking</i> , estiramento C-C	
6	841 e 808	841 - CH ₂ <i>rocking</i> , estiramento de C-CH ₃	JUNG et al., 2018; ZERBI; PISEEI, 1968)
		808 - CH ₂ <i>rocking</i> , estiramento de C-C e C-CH	

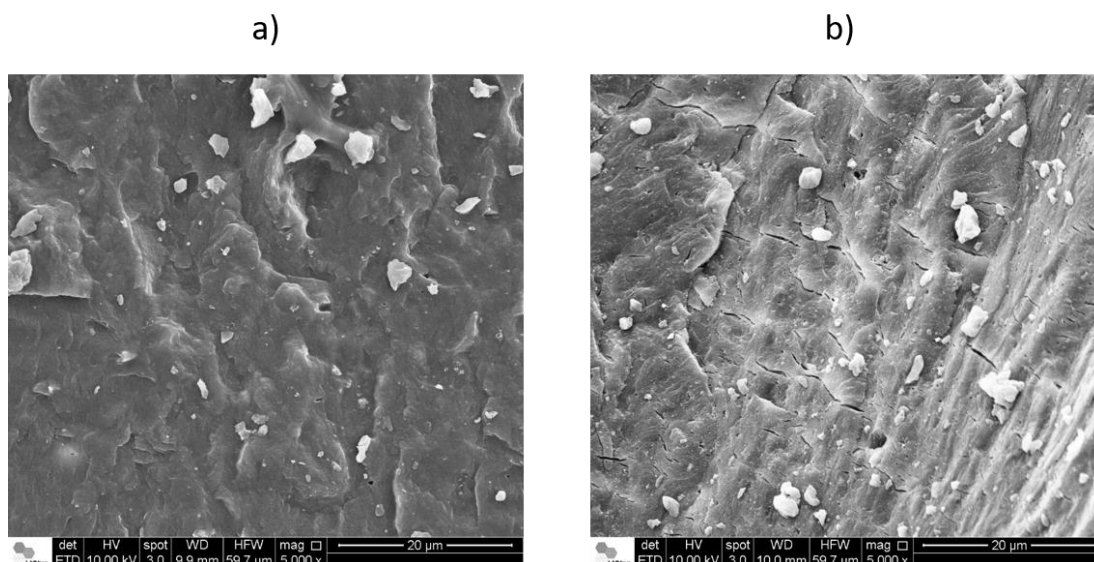
Fonte: Acervo próprio.

5.1 REAÇÃO FENTON

Após o ensaio das amostras de pó e lasca de PP em reação Fenton nas proporções de 50 mL da solução de FeSO₄ e 25 mL de H₂O₂ por 6 horas, com temperatura controlada de 70°C e agitação magnética (adaptado MASURA et al., 2015; MUNNO et al., 2018), as amostras foram caracterizadas por MEV e por FTIR a fim de avaliar as possíveis alterações pós ensaio.

As Figura 14 e Figura 15 trazem as micrografias das amostras de pó e lasca de PP, respectivamente, após ensaio.

Figura 14: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em reação Fenton (b) em chapa temperatura elevada e agitação por 6 horas.

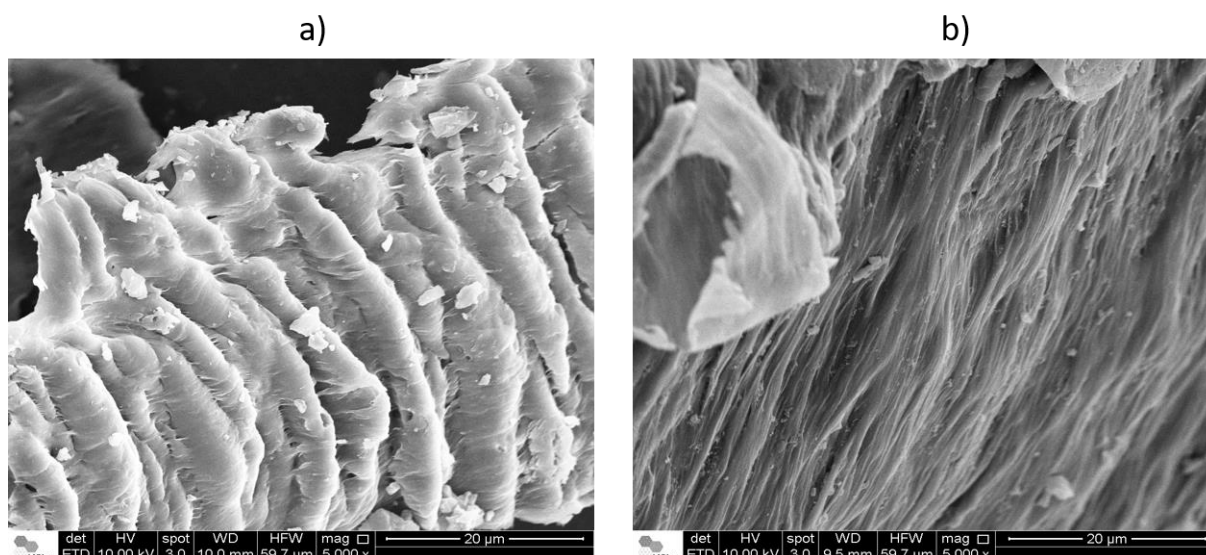


Fonte: Acervo próprio.

A micrografia da amostra controle (Figura 14a) apresenta-se com uma superfície mais rugosa, porém sem fissuras. A superfície do microplástico ensaiado em reação Fenton (Figura 14b) apresentaram microfissuras após o ensaio.

O material degradado (Figura 14), como um todo, apresenta aumento de fragilidade, em função do aumento da cristalinidade do material (WILLIAN D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Esse aumento na cristalinidade do material favorece o aumento na formação de fissuras nas amostras. Ainda não se sabe se há alguma interferência dos parâmetros físicos (temperatura elevada e agitação) na formação das microfissuras na superfície do material degradado.

Figura 15: Micrografias das amostras de lascas de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em reação Fenton (b) em chapa com temperatura elevada e agitação por 6 horas.



Fonte: Acervo próprio.

As amostras de lascas apresentam essa morfologia escamada em sua superfície em função da forma em que as amostras foram produzidas. Elas foram raspadas com uma lâmina da parte mais interna do banco de PP, onde apresentavam um menor ou nenhum nível de degradação.

As amostras ensaiadas não apresentam variações em sua superfície quando comparadas com a amostra controle (Figura 15a). Indicando que amostras sem ou com menores níveis de degradação não sofrem interferência do ensaio em reação Fenton.

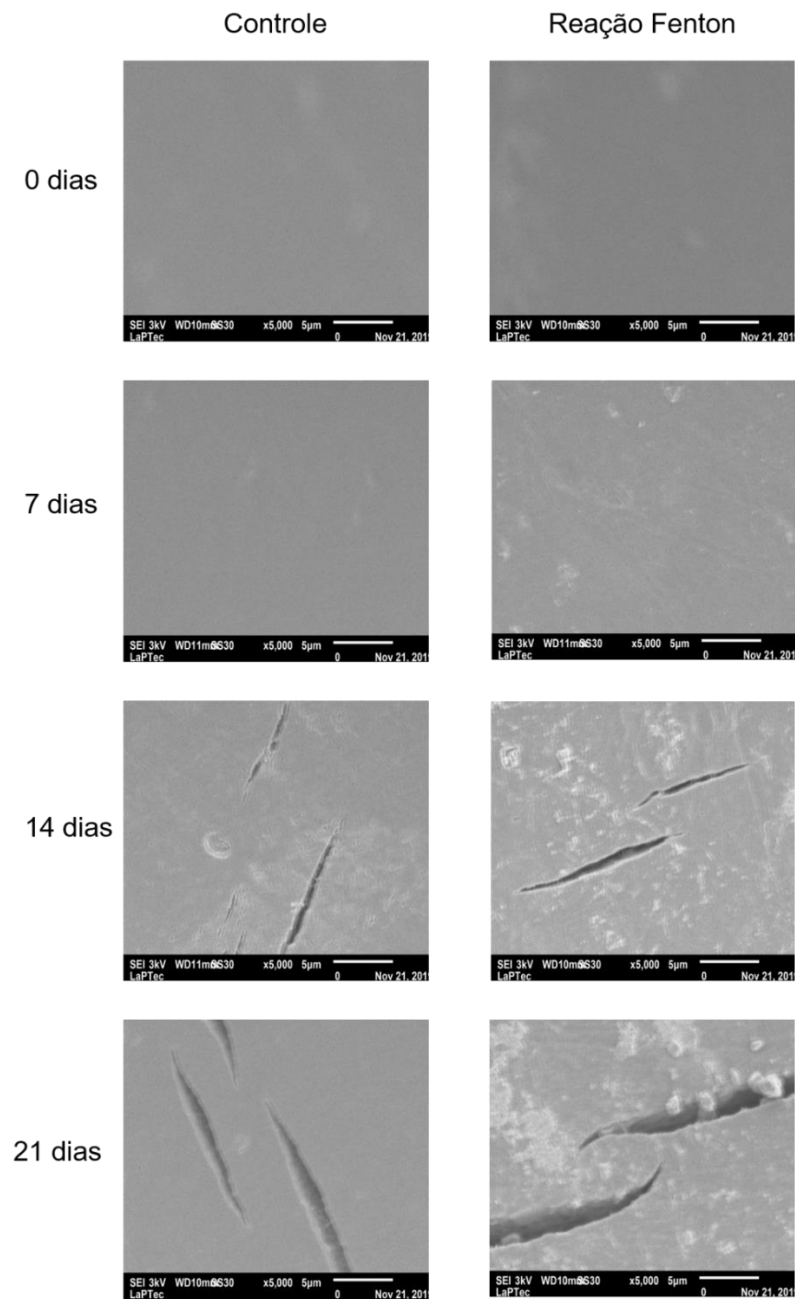
Para amostras retiradas da parte mais interna do material, a concentração de domínios cristalinos é menor, por conta da dificuldade que os raios solares encontram em penetrar o material. Essa falta de domínio cristalino não favorece a formação de fissuras, em ambas as amostras, dificultando também qualquer tipo de interação entre a amostra e o ensaio realizado.

Para HURLEY et al., 2018, as amostras de polímero não degradadas ensaiadas em reação Fenton apresentaram algumas variações de massa e forma. Quando a temperatura é controlada as variações apresentadas são minimizadas (HURLEY et al., 2018; MUNNO et al., 2018).

Para obter uma melhor comparação entre os níveis diferentes de degradação de um mesmo material, foi realizada a degradação acelerada de amostras de PP em forma de placa. As amostras de placa de PP (Figura 16) foram ensaiadas em reação

Fenton com proporções de 20 mL da solução de FeSO_4 e 20 mL de H_2O_2 por 6 horas, com temperatura controlada de 70°C e agitação magnética (adaptado MASURA et al., 2015; MUNNO et al., 2018).

Figura 16: Micrografias das amostras de placas de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de fotodegradação acelerado (esquerda) e amostras de PP com o mesmo tempo de fotodegradação acelerado ensaiadas em reação Fenton (direita) em chapa com temperatura elevada e agitação por 6 horas.



Fonte: Acervo próprio.

Conforme as micrografias apresentadas na Figura 16 é possível observar que as amostras controle com 14 e 21 dias de fotodegradação acelerado apresentam

modificações superficiais visíveis, que são as microfissuras causadas pelo aumento na cristalinidade superficial do material (FREITAS; WALDMAN; DELGADO-SILVA, 2019).

Para as amostras ensaiadas em reação Fenton (Figura 16) é possível observar que somente para as amostras fotodegradadas que já apresentavam alguma variação superficial apresentam um ligeiro aumento das fissuras formadas. Para as amostras com 0 e 7 dias de fotodegradação acelerada a superfície não houve nenhuma modificação relevante.

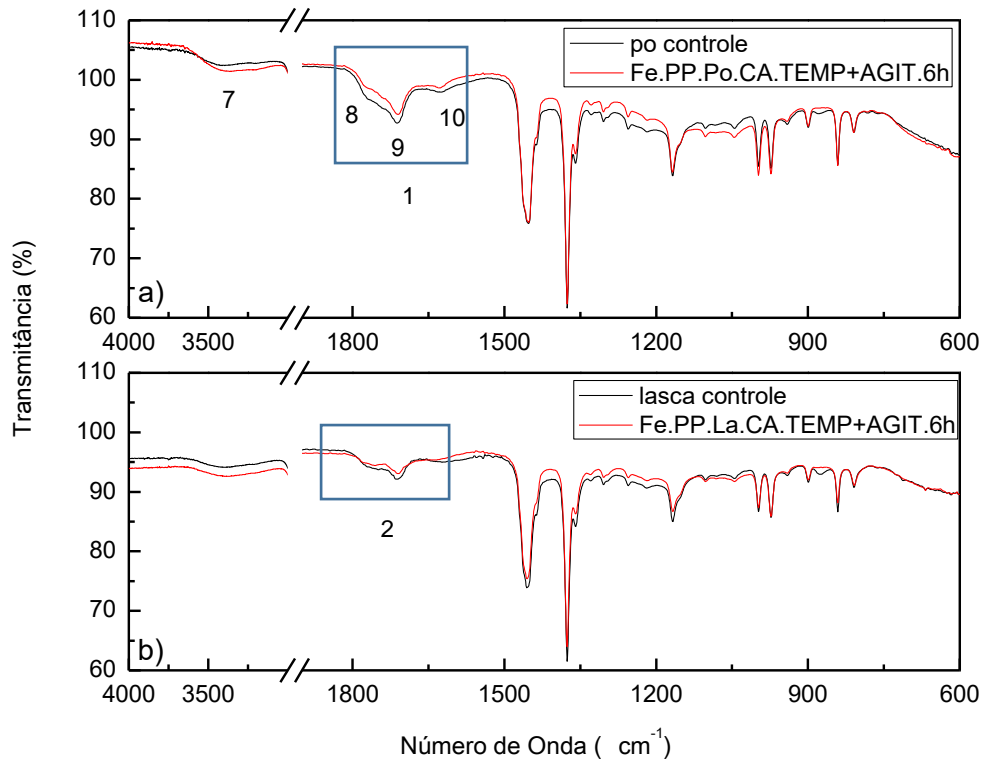
Ainda é possível observar regiões mais claras, que não estavam presentes antes do ensaio, na superfície das amostras com maiores níveis de degradação. Esse filme provavelmente é oriundo da deposição do ferro utilizado nesse ensaio. Apesar disso, não é possível observar interferências causadas pelo filme.

A deposição desse filme nas amostras da Figura 16 e a não deposição nas amostras da Figura 14 se deve por conta da área superficial que as amostras apresentavam. As amostras em forma de placa favorecem a concentração desse ferro na superfície e sua posterior impregnação.

Esse resultado corrobora com os resultados apresentados na Figura 14 e Figura 15 de amostras em condições reais de degradação, onde somente para amostra um nível de degradação mais avançado é possível observar mudanças superficiais relevantes.

Foram feitas caracterizações por FTIR das amostras de pó e lasca de PP ensaiadas (Figura 17) em solução com 50 mL de FeSO_4 e 25 mL de H_2O_2 por 6 horas (adaptado MUNNO et al., 2018).

Figura 17: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno em forma de pó (a) e lasca (b) ambas ensaiadas em reação Fenton em chapa aquecedora por 6 horas, com ênfase na região de interesse.



Fonte: Acervo próprio.

A Tabela 3 apresenta a atribuição das bandas marcadas na Figura 17a referente a degradação do PP.

Tabela 3: Atribuição das bandas referente a degradação do polipropileno.

Região	Banda (cm ⁻¹)	Ligação	Referência
7	3400-3500	O-H	JUNG et al., 2018; LI, Qiang et al., 2005; NOBREGA; MARTINEZ; DE QUEIROZ, 2013
8	1770	C=O	JUNG et al., 2018; LI, Qiang et al., 2005; NOBREGA; MARTINEZ; DE QUEIROZ, 2013
9	1712	C=O	JUNG et al., 2018; LI, Qiang et al., 2005; NOBREGA; MARTINEZ; DE QUEIROZ, 2013
10	1628	C=C	JUNG et al., 2018; LI, Qiang et al., 2005; NOBREGA; MARTINEZ; DE QUEIROZ, 2013

Fonte: Acervo próprio.

Comparando ambos os espectros da Figura 17 é possível observar a diferença no nível de degradação das duas amostras retiradas do mesmo material (destaque 1 e 2), porém de camadas diferentes. Essa diferença de degradação causa diferença na cristalinidade do material, modificando sua fragilidade e formação de fissuras, uma vez que o material menos degradado (lasca) apresenta uma menor formação de fissuras por conta da maior concentração da região amorfa que favorece a diminuição da fragilidade do material.

A diferença entre a concentração de carbonila presente em ambas as amostras (destaque 1 e 2) mostra que o ciclo auto catalítico de degradação encontra-se mais avançado na amostra de MP (Figura 17a), e a alta concentração de carbonila, medida pela quantidade de absorção do feixe de infravermelho, favorece a continuidade desse ciclo degradativo uma vez que a absorção de energia luminosa ocorrerá principalmente em grupos cromóforos (item 3.3).

Não houve variações pós ensaio que possam ser consideradas em ambos os espectros apresentados na Figura 17. As modificações morfológicas que surgiram nas amostras de pó após os ensaios (Figura 14b) não alteraram as características químicas do material. As bandas referentes a degradação não sofreram alteração, assim como a região do *fingerprint*, que é a região final do espectro indo de 1400 a 600 cm⁻¹ (KÄPPLER et al., 2015) manteve-se igual. O aumento na cristalização do material pode causar refração do feixe incidente por conta dos planos cristalinos,

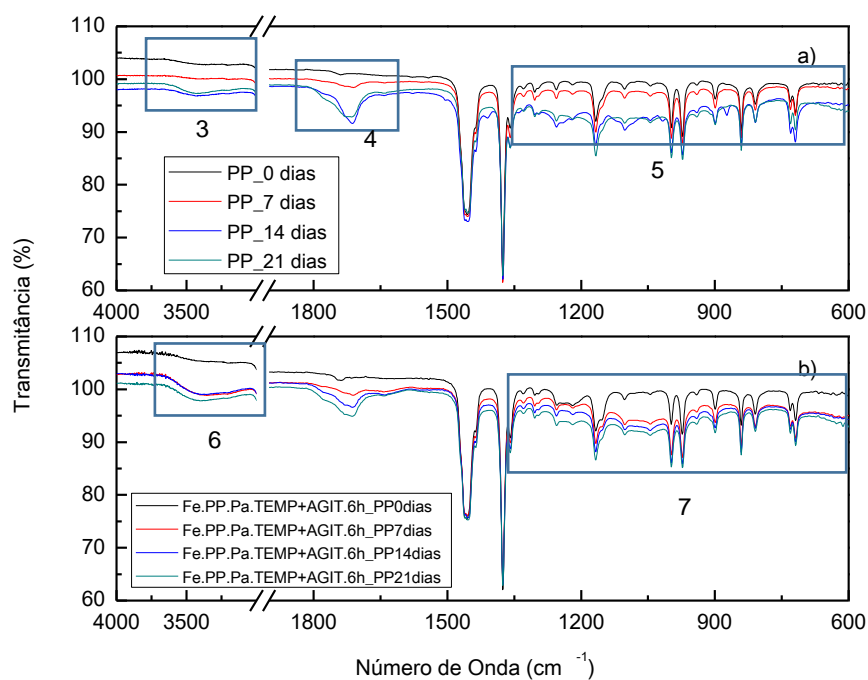
aumentando o abaulamento nessa região. Isso pode ser indício de que esse tipo de digestão pode aumentar a fragmentação do material sem causar mudanças químicas em sua estrutura.

Para amostras com um menor nível de degradação (Figura 17b) não houve modificações físicas e químicas nos materiais pós ensaio. A baixa fragilidade apresentada nos materiais com baixo nível de degradação, por conta da baixa concentração de domínios cristalinos, não favorece a formação de fissuras uma vez que a maior concentração de região amorfa favorece a distribuição dessas tensões sem danificar o material.

É possível observar, também, que já para a amostra lasca controle (Figura 17b) há uma suavização do *fingerprint* em relação a amostra pó controle (Figura 17a), indicado pela menor refração do feixe por conta da diminuição da rugosidade superficial causada pela menor concentração dos domínios cristalinos. Essa suavização é caracterizada pela diferença entre as linhas bases, onde uma se torna mais abaulada que a outra.

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR das placas de PP com 0, 7, 14 e 21 dias de degradação acelerado (a) e amostras com o mesmo tempo de fotodegradação ensaiadas em reação Fenton (b) por 6 horas com agitação e temperatura controlada de 70°C, nas proporções de 20 mL da solução de FeSO₄ e 20 mL de H₂O₂ (MUNNO et al., 2018).

Figura 18: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de ensaio de fotodegradação acelerado (a) e amostras com o mesmo tempo de fotodegradação ensaiadas em reação Fenton (b) por 6 horas com agitação e temperatura controlada de 70°C, com ênfase na região de interesse.



Fonte: Acervo próprio.

Pelos resultados apresentados na Figura 18a é possível observar a evolução da banda em 1710 cm⁻¹ (destaque 4), referente a carbonila e em 3400 cm⁻¹ (destaque 3), referente a hidroxila (JUNG et al., 2018; LI, Qiang et al., 2005; NOBREGA; MARTINEZ; DE QUEIROZ, 2013). É possível também observar o abaulamento na região do *fingerprint* (destaque 5) com o aumento da degradação das amostras, mostrando o avanço na cristalização do material e sua rugosidade superficial.

Após o ensaio das amostras em reação Fenton (Figura 18b), já na amostra com 7 dias de fotodegradação acelerado, é possível observar um aumento na banda da hidroxila (3400 cm⁻¹) (destaque 6) e o abaulamento da região do *fingerprint* (destaque 7), que antes do ensaio não era presente. Indicando um possível aumento na cristalinidade do material pós ensaio, que ocasionou na maior refração do feixe. Esse aumento na cristalinidade no material, como consequência do aumento na sua fragilidade, pode favorecer a fragmentação do material após o ensaio.

A diferença de cristalinidade no material após o ensaio pode ser devido a: (1) por serem amostras comerciais podem conter compostos desconhecidos que auxiliam

ou retardam algum processo degradativo, interferindo nos resultados obtidos, (2) alguns desses compostos podem ter afinidade com os reagentes utilizados aumentando a interação com o material ou (3) a diferença na degradação, e na possível combinação de processos degradativos, pode ter submetido o material em estado de degradação real (Figura 14) a outras condições desconhecidas que podem ter interferido nos resultados obtidos. De uma forma ou de outra é possível observar modificações principalmente físicas que auxiliariam na fragmentação do material após os ensaios em POA.

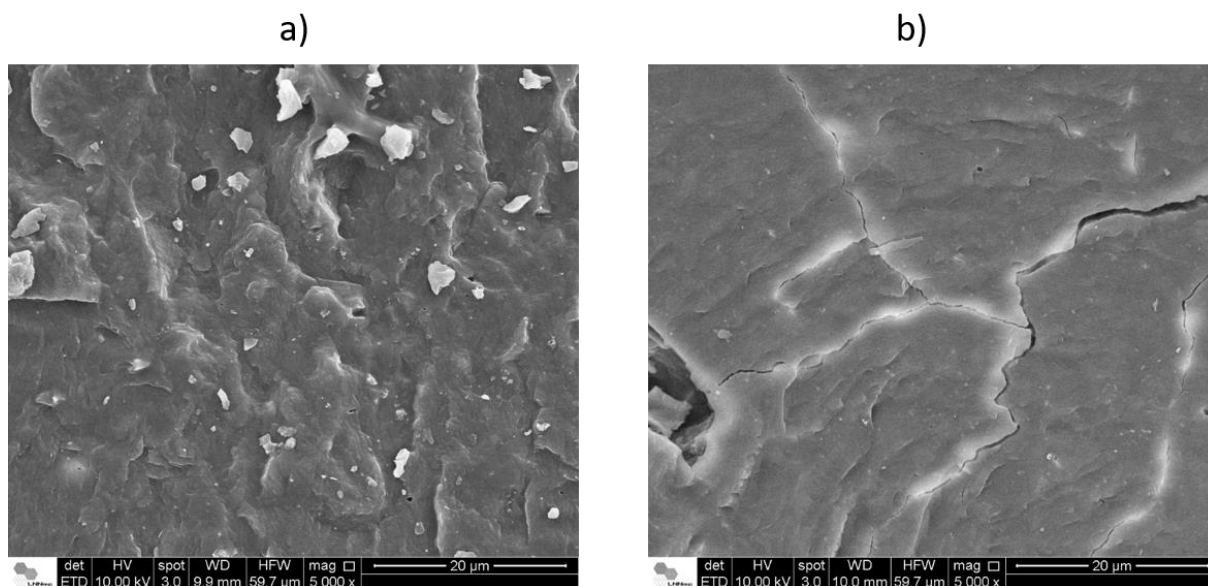
Pelo resultado de FTIR (Figura 18a) é possível confirmar que a formação de filme de ferro nas amostras de placa de PP (Figura 16) não apresentou modificações químicas no polímero.

5.2 SOLUÇÃO ALCALINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para este ensaio somente as amostras de pó (Figura 19) e lasca (Figura 20) de PP foram ensaiadas.

A Figura 19 apresenta um conjunto de micrografias feito da amostra de pó controle (a) e da amostra de pó ensaiadas em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (b) a 60°C por 3 horas e 15 minutos em chapa aquecedora com agitação magnética (MUNNO et al., 2018). Lembrando que o aquecimento e a agitação foram somente por 1 hora, depois de adicionado o peróxido de hidrogênio e agitado por 15 minutos. O restante do tempo de ensaio foi em repouso (MUNNO et al., 2018).

Figura 19: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (b) em chapa com temperatura elevada e agitação por 3h15min.

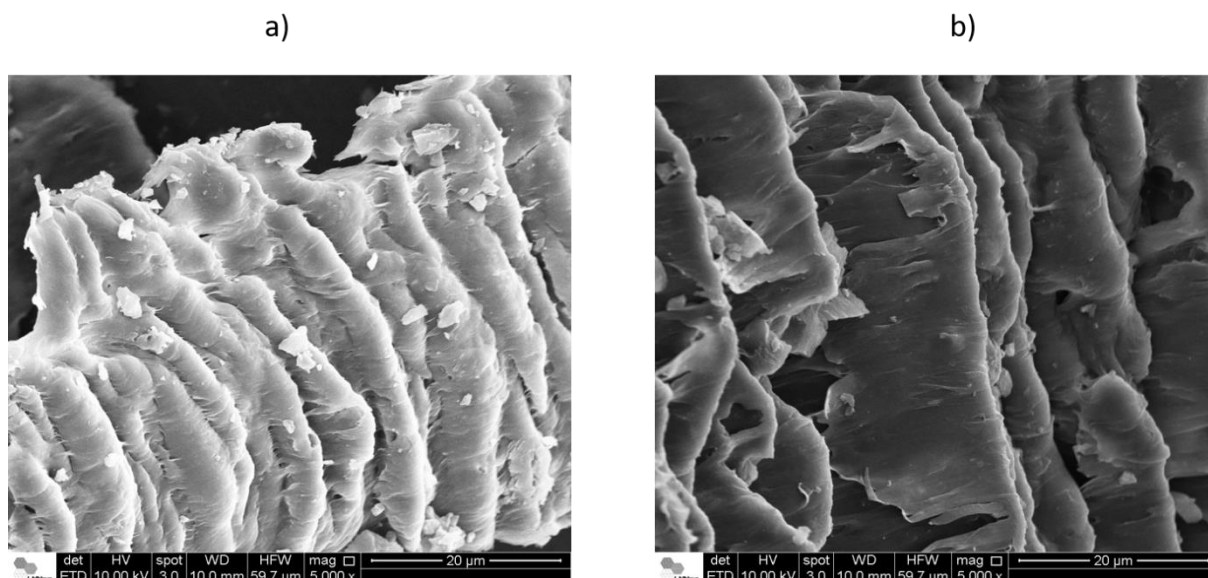


Fonte: Acervo próprio.

É possível observar que, em comparação com a amostra controle (Figura 19a), a amostra ensaiada (Figura 19b) apresenta microfissura após o ensaio. Assim como para as amostras ensaiadas em reação Fenton (Figura 14), não se sabe se as microfissuras são agravadas pelas condições físicas do ensaio realizado.

A Figura 20 apresenta um conjunto de micrografias feita da amostra em forma de lasca controle (a) e das amostras em forma de lasca ensaiadas em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (b) a 60°C por 3 horas e 15 minutos em chapa aquecedora com agitação magnética.

Figura 20: Micrografias das amostras de lascas de polipropileno controle (a) e da amostra ensaiada em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (b) em chapa com temperatura elevada e agitação por 3h15min.



Fonte: Acervo próprio.

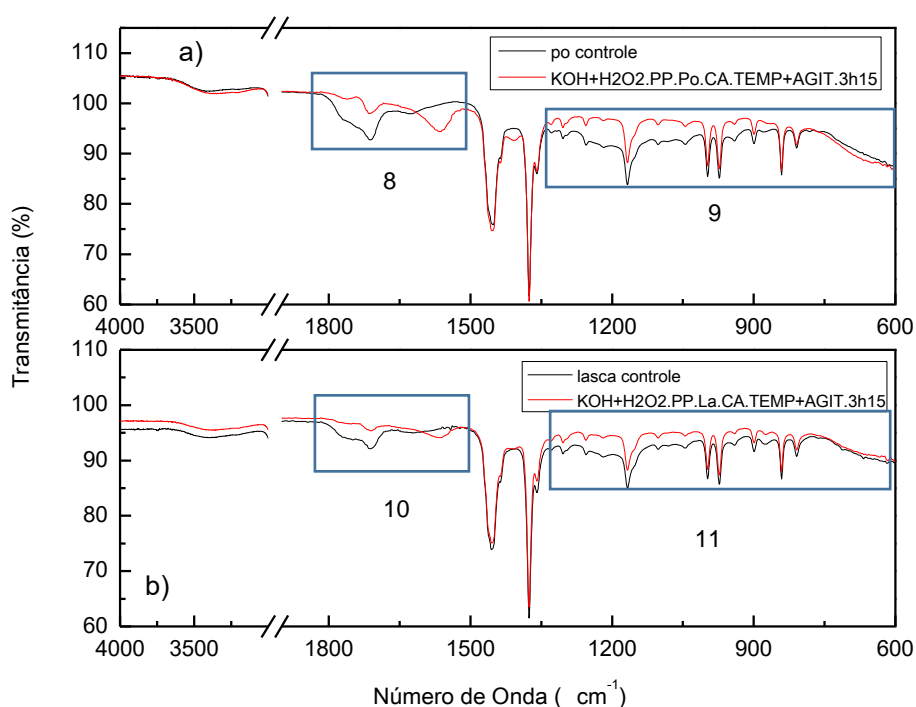
Assim como para as amostras em forma de lasca ensaiadas em reação Fenton (Figura 15), não foi possível observar interações significativas entre as amostras e o ensaio em solução alcalina com peróxido de hidrogênio, por conta do baixo nível ou de nenhum nível de degradação que a amostra em questão apresenta.

Os ensaios feitos nas amostras de pó e lasca de PP, mostrando que quando há uma variação no nível de degradação do material há interação, ocasionando fissuras nas amostras com degradação avançada. Como também foi apresentado nas figuras anteriores (Figura 14 e Figura 15).

Para se ter um controle maior desse efeito, foram ensaiadas amostras de PP em fotodegradação acelerado com tempos diferentes do mesmo material (placa de PP) onde a amostra apresentou o mesmo resultado (Figura 16) para um material com maior nível de degradação, a interação é maior.

A Figura 21 apresenta os espectros obtidos por análise de FTIR das amostras de pó (a) e lasca (b) ensaiados em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (MUNNO et al., 2018).

Figura 21: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno em forma de pó (a) e lasca (b) ambas ensaiadas em solução alcalina com peróxido de hidrogênio em chapa com temperatura elevada e agitação por 3h15min, com ênfase a região de interesse.



Fonte: Acervo próprio.

É possível observar que nas amostras na forma de pó ensaiada (Figura 21a) houve uma grande derivatização, em 1560 cm^{-1} (destaque 8) (SOCRATES, 2001), na banda da carbonila nas amostras ensaiadas, assim como uma suavização no abaulamento na região do *fingerprint* (destaque 9), quando comparadas com a amostra controle. Não se sabe se há, e qual seria, a ligação entre a formação de carboxilato e a suavização do *fingerprint*, porém ainda há formação de fissuras superficiais no material ensaiado (Figura 19b), mostrando que talvez essa variação apresentada nos resultados de FTIR não seja tão relevante para a formação de fissura no material degradado após ensaio em POA via solução alcalina com peróxido de hidrogênio. As amostras ainda apresentam banda de carbonila na região de 1712 cm^{-1} (destaque 8), pois ela é formada por outros grupos além do ácido carboxílico (SOCRATES, 2001).

Para a amostra de lasca ensaiada (Figura 21b) é possível observar que houve formação de uma sutil banda em 1560 cm^{-1} (destaque 10), semelhante a banda formada na amostra de pó (Figura 21a destaque 8). Isso mostra que havia carbonila

derivada de ácido carboxílico para haver formação de carboxilato (SOCRATES, 2001). Com a formação de carboxilato a região do *fingerprint* sofre suavização (destaque 11), de forma sutil, acompanhando a formação de carboxilato. Com esse resultado é possível confirmar que a formação de carboxilato não interfere na formação de fissuras ou que a formação de fissura ainda é muito baixa para apresentar sinais, e não levando a fragmentação do material.

Foi possível observar que para esse POA utilizado existe a derivatização da banda referente a degradação, porém em comparação com os resultados morfológicos obtidos na reação Fenton (Figura 14 e Figura 15), essa variação não afeta de forma relevante as fissuras formadas, uma vez que as fissuras se mostram semelhantes.

Para verificar e isolar as possíveis interações das amostras de PP em relação aos parâmetros físicos dos POAs (temperatura elevada e agitação) foram feitos ensaios em água deionizada variando o tempo de ensaio entre dois extremos, sendo eles 10 minutos e 6 horas, e as possíveis combinações de ensaio, sendo elas temperatura elevada de 70°C, agitação e a combinação de temperatura elevada de 70°C e agitação magnética. Os resultados estão apresentados no item 5.3.

5.3 VERIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ENSAIO DOS POAS

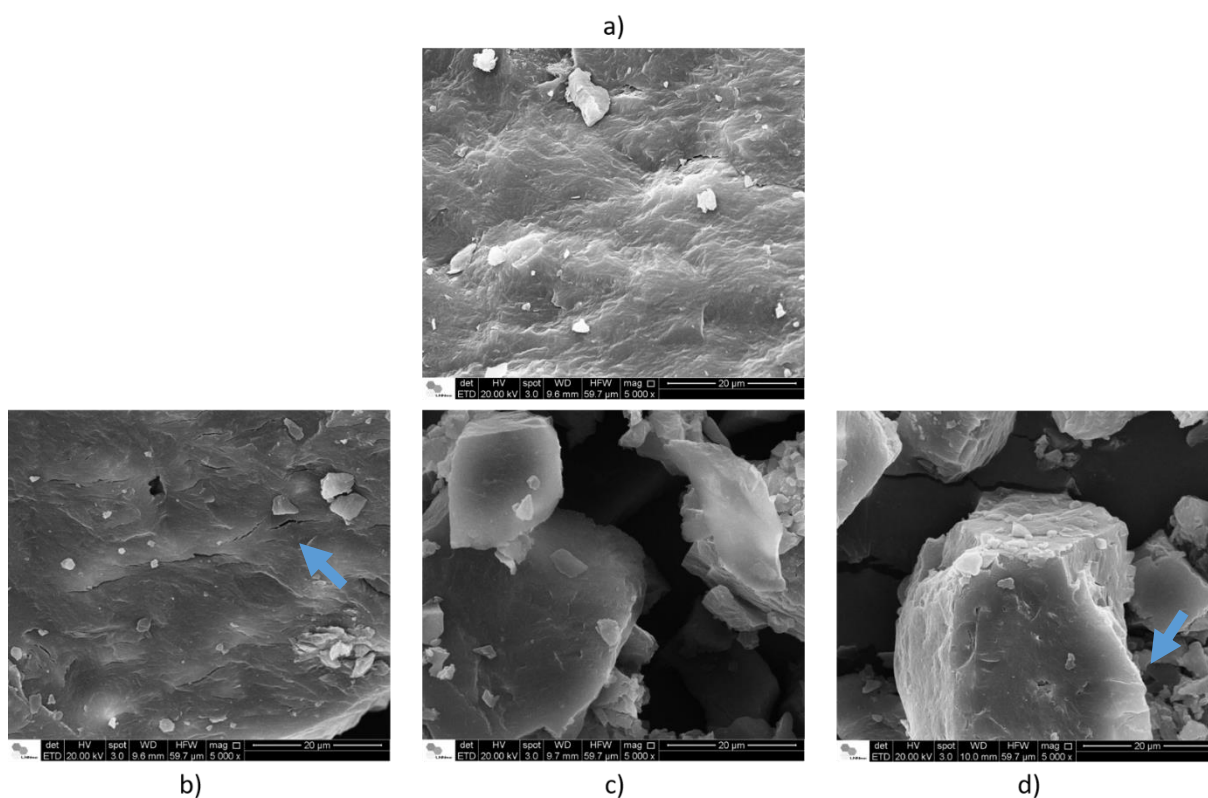
Após ensaios em reação Fenton e em solução alcalina com peróxido de hidrogênio mostrarem formação de microfissuras na superfície dos pós e placas de PP, foi necessário a realização de testes para verificar se os parâmetros físicos de ensaio, sendo eles temperatura elevada e agitação, estariam afetando, e em que nível, as amostras com níveis de degradação mais avanço. Com isso foram realizados ensaios em água deionizada nas amostras de PP.

As amostras de pó foram submetidas a ensaios com temperatura controlada de 70°C (uma vez que era a maior temperatura utilizada entre os ensaios em reação Fenton e em solução alcalina com peróxido de hidrogênio), agitação e a combinação de temperatura controlada de 70°C e agitação. Com tempos extremos de 10 minutos e 6 horas (que foi a tempo máximo de ensaio nos POAs) para verificar se o tempo influenciava na formação de microfissuras.

A Figura 22 apresenta uma compilação das micrografias feitas das amostras de pó controle (a), amostra ensaiada em água deionizada em chapa com temperatura

controlada de 70°C por 6 horas (b), amostra ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética por 6 horas (c) e amostra ensaiada em água deionizada em chapa com agitação magnética e temperatura controlada de 70°C por 6 horas (d).

Figura 22: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a); ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C (b); ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética (c) e ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética e temperatura controlada de 70°C (d). Todas ensaiadas por 6 horas.



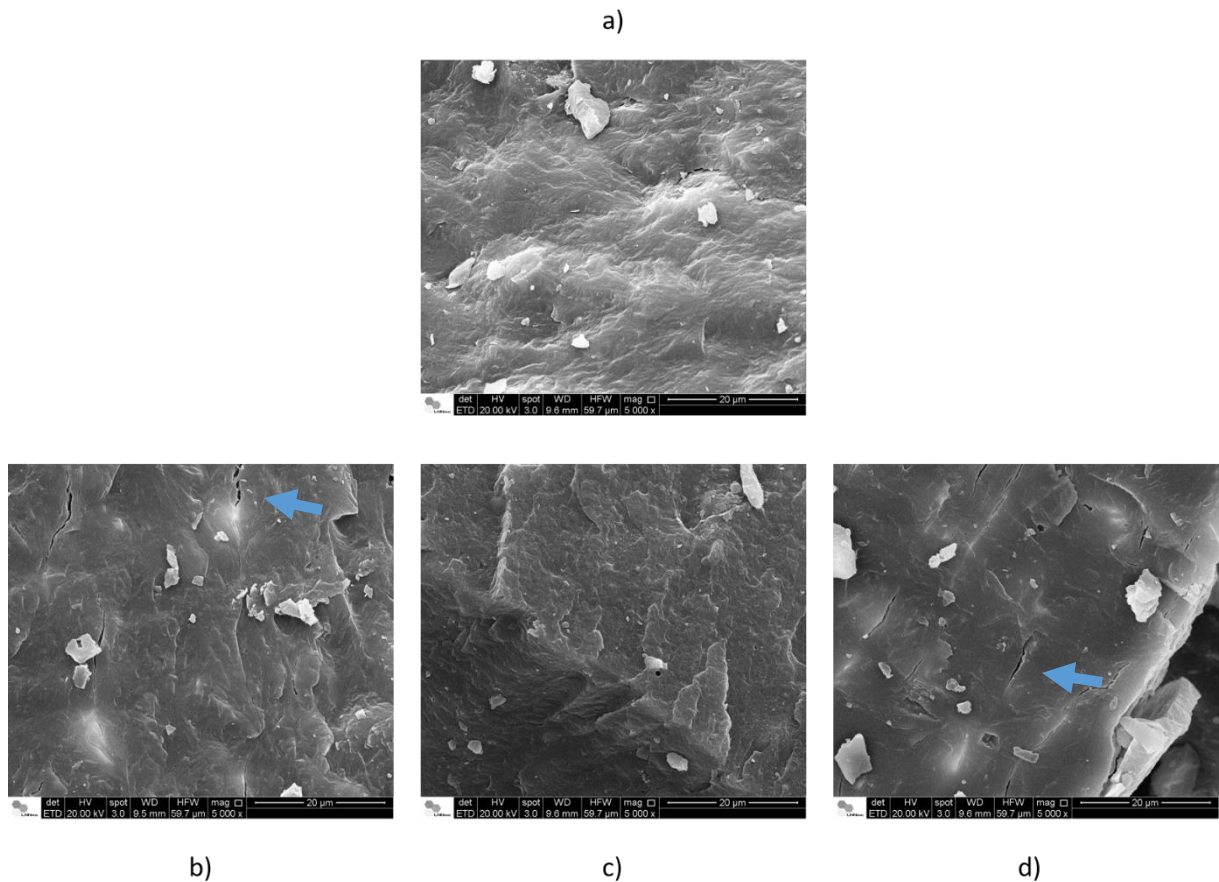
Fonte: Acervo próprio.

Foi possível observar formação de microfissuras nas amostras da Figura 22b e Figura 22d, aonde ambas foram ensaiadas com temperatura de 70°C. Para a amostra apresentada na Figura 22c, onde as amostras foram ensaiadas somente com agitação, não foi possível observar formação de fissuras na superfície.

Isso mostra que a temperatura, combinada ou não com agitação, afeta a integridade física do material e que a combinação com os POAs poderia agravar ainda mais a formação de microfissuras.

A Figura 23 traz as amostras de pó de PP ensaiadas nas mesmas condições, porém com um tempo de ensaio de 10 minutos.

Figura 23: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a); ensaiado em água deionizada em chapa com temperatura controlada de 70°C (b); ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética (c) e ensaiado em água deionizada em chapa com agitação magnética e temperatura controlada de 70°C (d). Todas ensaiadas por 10 minutos.



Fonte: Acervo próprio.

Na Figura 23 também é possível observar as microfissuras formadas nas amostras que foram ensaiadas com temperatura e agitação ao mesmo tempo e a não formação de fissuras nas amostras ensaiadas somente com agitação, mesmo com um tempo de ensaio inferior como a das amostras apresentadas na Figura 22. Mostrando que para amostras com um certo nível de degradação a formação de fissuras pode ser causada por conta da temperatura elevada (HURLEY et al., 2018; MUNNO et al., 2018), independentemente do tempo de ensaio.

A degradação do material causa diminuição do seu volume e formação de microvazios. Com o aumento no nível de degradação e da cristalização do material há formação de fissuras ocasionadas pelo coalescimento dos microvazios (WILLIAN D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Essas fissuras podem ter sido agravadas pela temperatura, uma vez que a temperatura pode aumentar a tensão interna já presente

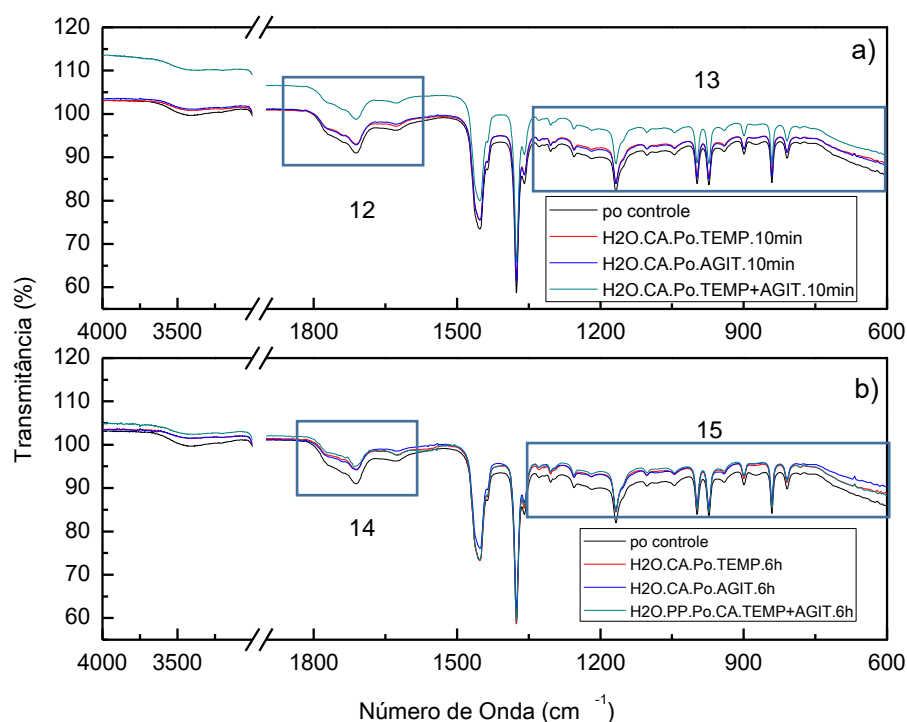
no material (WILLIAN D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012) causando separação e rompimento do mesmo.

As amostras ensaiadas em chapa com agitação magnética não apresentam variações que possam ser levadas em consideração, mostrando que esse tipo de parâmetro físico não tem influência significativa nas amostras degradadas.

Os resultados apresentados para as amostras ensaiadas com agitação e temperatura combinados são semelhantes aos obtidos nas amostras ensaiadas somente com temperatura controlada, mostrando que a combinação entre temperatura e agitação não causa outros tipos de interações. Isso mostra que a temperatura é um fator a ser considerado nos ensaios oxidativos.

A Figura 24 traz os espectros de FTIR das amostras em forma de pó ensaiadas em água deionizada por 10 minutos (a) e 6 horas (b) variando os parâmetros físicos do ensaio.

Figura 24: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno ensaiados em água deionizada por 10 minutos (a) e 6 horas (b) variando os parâmetros físicos, sendo eles temperatura elevada, agitação e combinação de temperatura elevada e agitação, com ênfase nas regiões de interesse.



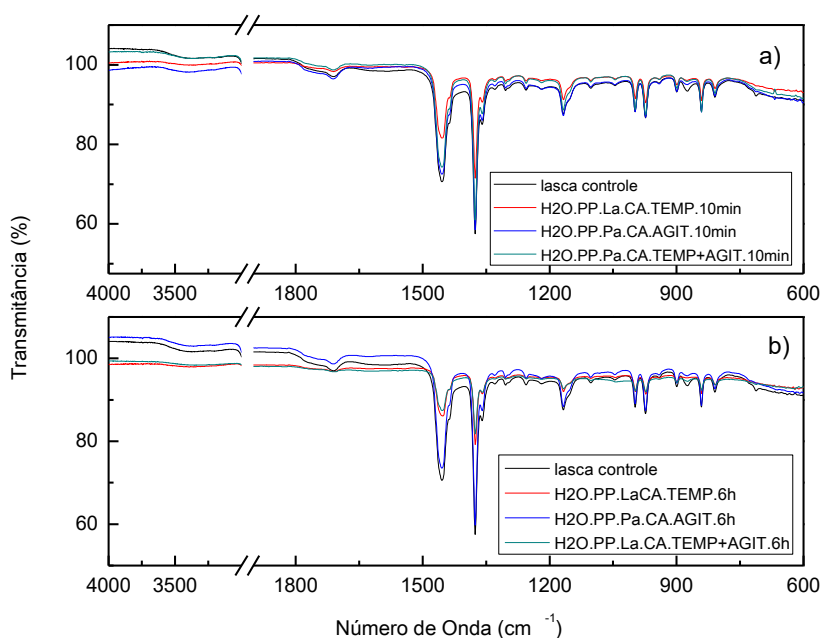
Fonte: Acervo próprio.

Pelos espectros apresentados na Figura 24a e Figura 24b é possível observar que houve poucas variações na banda da carbonila (destaque 12 e 14) e na região final do espectro (destaque 13 e 15).

A pouca variação apresentada pode ter sido causada pela lixiviação da superfície degradada em função das condições físicas do ensaio, que diminui a absorção na banda carbonila e o espalhamento do feixe.

A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR das amostras em forma de lasca ensaiadas em água deionizada por 10 minutos (a) e 6 horas (b) variando os parâmetros físicos do ensaio.

Figura 25: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno ensaiadas em água deionizada por 10 minutos (a) e 6 horas (b) variando os parâmetros físicos, sendo eles temperatura elevada, agitação e combinação de temperatura elevada e agitação, com ênfase nas regiões de interesse.

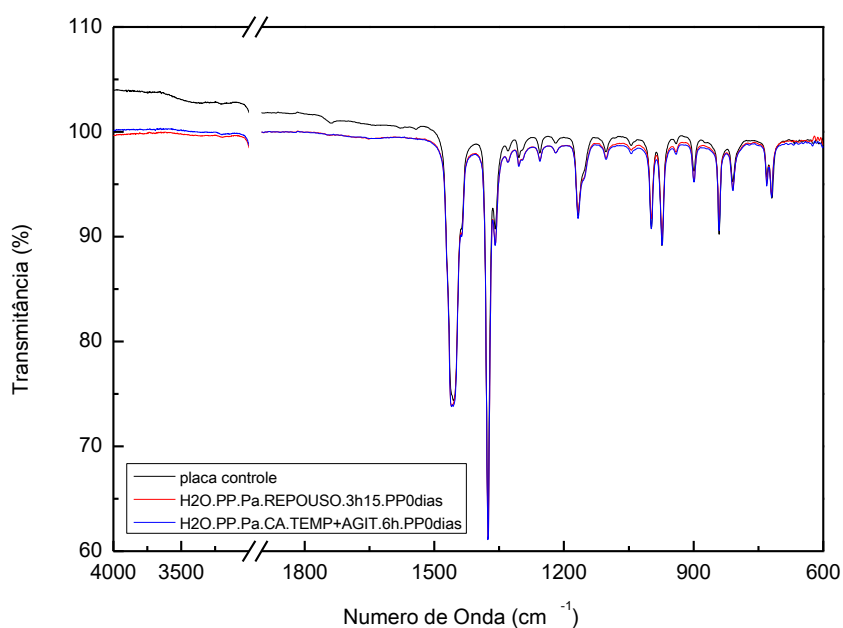


Fonte: Acervo próprio.

As amostras em forma de lasca apresentaram dificuldade para serem analisadas por ATR, uma vez que a sua forma causava espaços vazios entre as amostras causando menor absorção do sinal. Mesmo com essa dificuldade os espectros (Figura 25) apresentados das amostras em forma de lasca não apresentaram variações consideráveis pós ensaio.

Na Figura 26 está apresentado os resultados dos ensaios da amostra de placa de PP com 0 dias de degradação, ensaiadas em água deionizada com 3 horas e 15 minutos e 6 horas de ensaio. As amostras com 3h15min de ensaio foram feitas em repouso para acompanhar as amostras ensaiadas em solução alcalina e as amostras com 6 horas foram ensaiadas com agitação e temperatura controlada de 70°C em chapa aquecedora com agitação magnética para replicar as condições de ensaio da reação Fenton.

Figura 26: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno com 0 dias de ensaio de fotodegradação acelerado ensaiadas em água deionizada com 3h15 e 6h de ensaio, com ênfase na região de interesse.



Fonte: Acervo próprio.

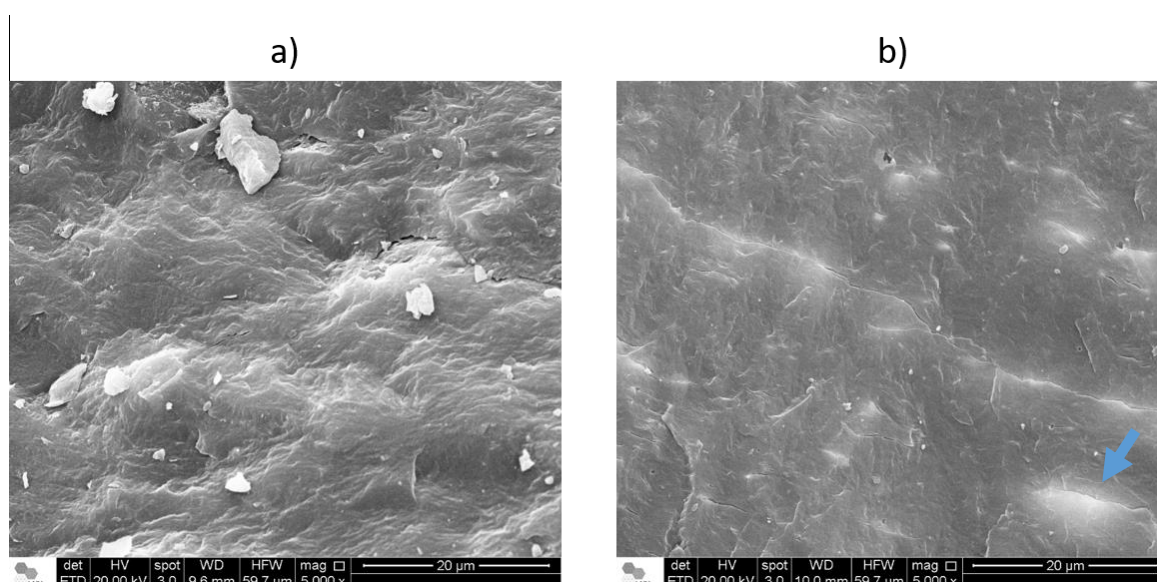
É possível observar que amostras sem degradação não mostram interação com as condições físicas do ensaio, mantendo sua integridade mesmo após ensaio em alta temperaturas (70°C) por um longo período (6 horas). Não foram realizados os ensaios com amostras fotodegradadas pela quantidade de material para realizar os ensaios de POA que não eram o suficiente para realizar o ensaio em água.

5.4 SOLUÇÃO ALCALINA

Após a confirmação de que a temperatura afeta o material polimérico (MUNNO et al., 2018), causando a formação de microfissuras em polímeros degradados, foram realizados ensaios em amostras de pó e de placa de PP, levando em consideração as amostras que apresentaram formação de microfissura na sua superfície.

As amostras foram submetidas a ensaios em solução alcalina em situação de repouso (Figura 27), para isolar somente os efeitos dos POAs em solução alcalina (MUNNO et al., 2018). Se manteve o tempo de ensaio das amostras ensaiadas em solução alcalina com peróxido de hidrogênio (adaptado MUNNO et al., 2018).

Figura 27: Micrografias das amostras de pó de polipropileno controle (a) e amostra ensaiada em solução alcalina em repouso (b) por 3h15min.



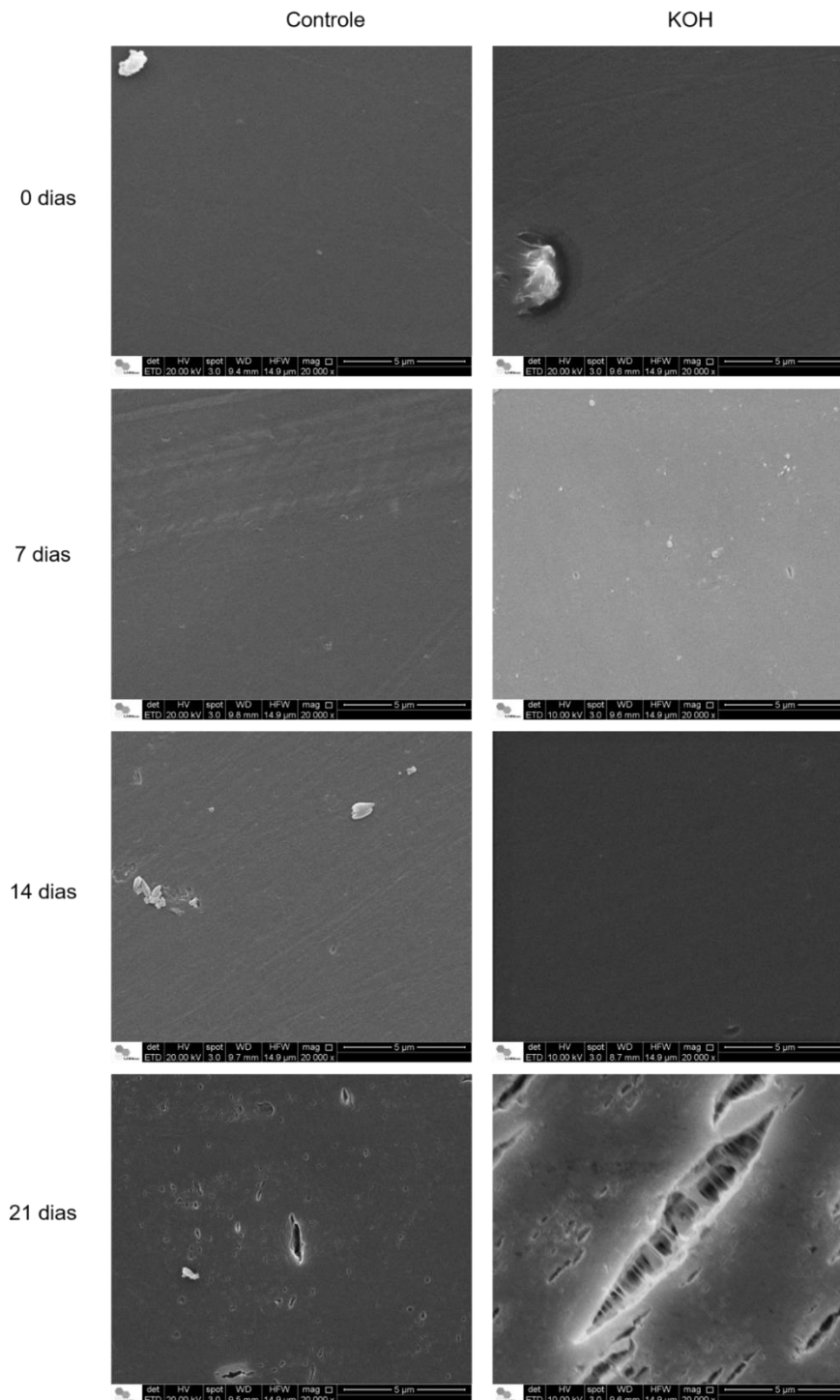
Fonte: Acervo próprio.

O realce nas linhas apresentadas na Figura 27b mostra que houve um acúmulo de elétrons em partes da superfície da amostra. Esse acúmulo mostra que há início de forma de fissura na superfície. Com isso é possível confirmar interação entre material degradado e o POA via solução alcalina sem a interferência da temperatura.

A formação de microfissuras mostra que os POAs além de afetar a superficial do material degradado podem acentuar as microfissuras nas amostras causadas pela temperatura e pela degradação. Essa interação poderia de alguma forma acelerar a fragmentação do material e a contaminação ambiental por particulados ainda menores.

Para as placas de PP com tempos diferentes de degradação ensaiadas em solução alcalina em repouso (Figura 28) as micrografias mostram que a interação entre as amostras degradadas e os POAs só ocorre para amostras com níveis de degradação muito avançados, no caso deste trabalho, a partir de 21 dias de fotodegradação acelerado foi possível observar algum tipo de interação.

Figura 28: Micrografias das amostras de placa de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de fotodegradação acelerado (esquerda) e amostras de PP com a mesmo tempo de fotodegradação acelerado ensaiadas em solução alcalina (direita) em repouso por 3h15min.



Fonte: Acervo próprio.

Para as amostras com 0, 7 e 14 dias de degradação ensaiadas em solução alcalina não foi possível observar alteração superficiais, mostrando que não há

interação entre o POA via solução alcalina e o baixo nível de degradação do material polimérico.

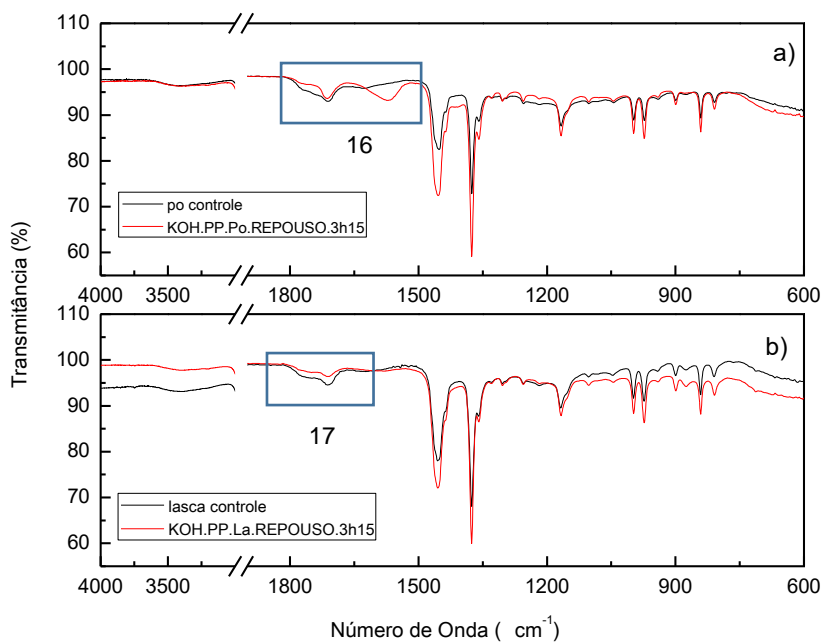
Em comparação com as micrografias feita das amostras sem ensaio em POAs (Figura 28) é possível observar que houve interação com a amostra com maior tempo de fotodegradação acelerado, 21 dias, mostrando que houve um aumento na fissura já existente por conta do processo degradativo, confirmando que os POAs agravam ainda mais as fissuras formadas por conta da degradação do material, podendo causar um aumento na sua fragmentação e na geração de MP.

Alguns autores (FOEKEMA et al., 2013; KÜHN et al., 2017; MUNNO et al., 2018) mostram que a utilização desse POA para coleta de MP é a mais indicada, uma vez que ela não afeta os particulados de forma significativa, porém nem todos levam em consideração o nível de degradação do material (assunto esse que este trabalho traz).

A amostra controle com 14 dias de fotodegradação (Figura 16) apresenta fissuras na superfície que não estão presentes na amostra controle com o mesmo tempo de fotodegradação na Figura 28, pois o ensaio apresentado na Figura 16 precisou ser refeito, com isso novas amostras controles foram feitas. As lâmpadas usadas, apesar de serem da mesma marca e modelo, apresentaram tempo de uso diferentes, sendo a lâmpada usada para o ensaio da Figura 16 mais nova que a lâmpada usada no ensaio da Figura 28, assim causando mais dano as amostras.

A Figura 29 mostra os espectros obtidos por análise de FTIR das amostras de pó (a) e lasca (b) ensaios em solução alcalina em situação de repouso.

Figura 29: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno em forma de pó (a) e lasca (b) ensaiadas em solução alcalina em repouso por 3h15min, com ênfase na região de interesse.



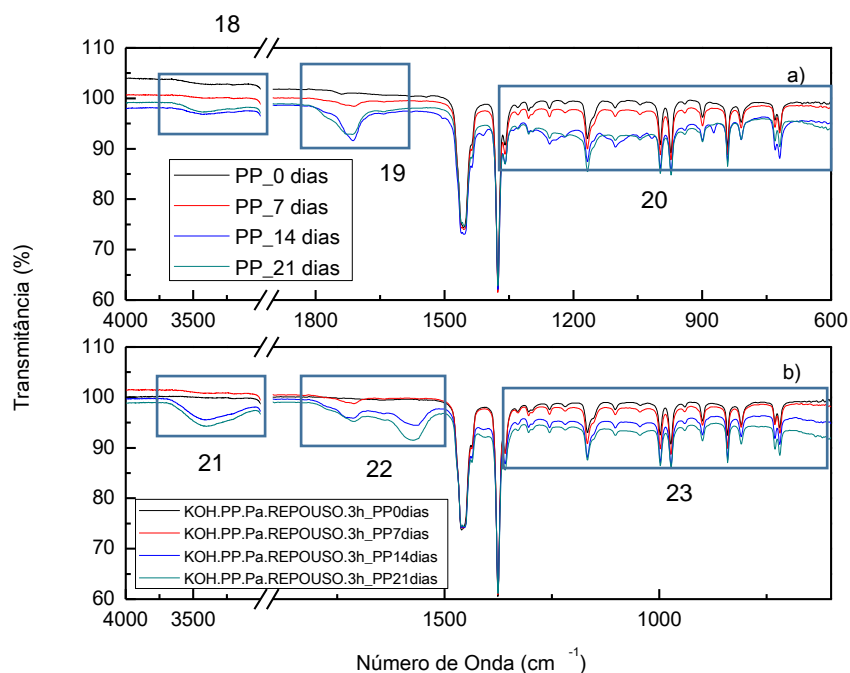
Fonte: Acervo próprio.

É possível observar que para as amostras em forma de pó (Figura 29a) ensaiada houve uma derivatização da banda da carbonila (destaque 16) em 1565 cm^{-1} (SOCRATES, 2001). As presenças de grupo carbonílicos derivados de ácido carboxílico permite a sua reticulação com íons metálicos (SOCRATES, 2001), no caso íons de potássio.

A variação da carbonila (destaque 17) presente nas amostras em forma de lasca (Figura 29b) deve ser desconsiderada uma vez que as amostras foram coletas de profundidades diferentes da superfície do banco de PP e com isso podem apresentar níveis de degradação diferentes, dificultando a comparação entre os resultados, uma vez que a amostra ensaiada não apresentava níveis de degradação.

A Figura 30b apresenta resultados das placas de PP com 0, 7, 14 e 21 dias de degradação acelerado ensaiadas em solução alcalina em repouso.

Figura 30: Espectro na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier das amostras de polipropileno com 0, 7, 14 e 21 dias de ensaio de fotodegradação acelerado (a) e amostras com o mesmo tempo de fotodegradação ensaiadas em solução alcalina em repouso (b) por 3h15min, com ênfase na região de interesse.



Fonte: Acervo próprio.

Os resultados apresentados mostram uma absorção maior na banda da hidroxila (destaque 18 e 21), derivatização na banda da carbonila (destaque 22) e uma suavização do abaulamento na região do *fingerprint* (destaque 23), isso quando comparadas com as amostras com mesmo tempo de degradação sem ensaio oxidativo apresentadas na Figura 30a (destaque 20).

Esse resultado mostra-se diferente dos resultados obtidos para as amostras com condições reais de degradação (Figura 29) pelas possíveis divergências da composição do material e processos degradativos que as amostras foram submetidas. Mas em todo caso foi confirmado a influência dos POAs isolado dos parâmetros físicos e que a combinação de ambos pode agravar ainda mais fragmentação do material degradado.

5.5 PORCENTAGEM DE INORGÂNICOS

Duas diferentes amostras do banco de PP foram colocadas em ensaio para determinar a porcentagem de inorgânico. Uma amostra na forma de pedaço com a

superfície degradada e outra na forma de pedaço sem a superfície degradada. Os ensaios foram feitos em duplicata.

As Tabela 4 e Tabela 5 mostram a variação de massa, em gramas (g) e porcentagem (%).

Tabela 4: Informações sobre o tempo de ensaio e variação de massa da amostra com superfície degradada, em gramas (g) e porcentagem (%).

Pedaço com Superfície Degradada				
Tempo (min)	Duplicata 1		Duplicata 2	
	g	%	g	%
0	0,1916	100	0,1615	100
150	0,004	2,08768	0,0039	2,41486
210	0,0035	1,82672	0,0034	1,9195
250	0,0034	1,77453	0,0032	1,98142

Fonte: Acervo próprio.

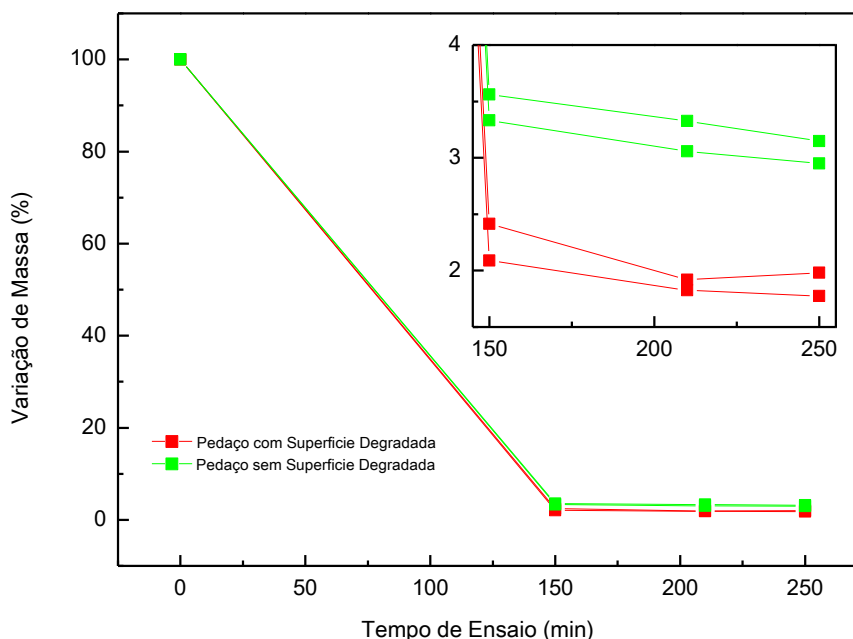
Tabela 5: Informações sobre o tempo de ensaio e variação de massa da amostra sem superfície degradada, em gramas (g) e porcentagem (%).

Pedaço sem Superfície Degradada				
Tempo (min)	Duplicata 1		Duplicata 2	
	g	%	g	%
0	1,3082	100	1,5814	100
150	0,0436	3,33282	0,0563	3,56014
210	0,04	3,05764	0,0526	3,32617
250	0,0386	2,95062	0,0498	3,14911

Fonte: Acervo próprio.

A Figura 31 é uma representação gráfica dos resultados obtidos apresentados na Tabela 4 e Tabela 5.

Figura 31: Representação gráfica da variação de massa, em porcentagem, em função do tempo de ensaio, em minutos, das amostras de pedaço com superfície degradada e pedaço sem superfície degradada.



Fonte: Acervo próprio.

Neste ensaio, por ser feito em altas temperaturas, toda a parte orgânica da amostra é decomposta, por estas apresentarem um ponto de fusão menor que a temperatura utilizada no ensaio. Isso torna possível que somente a parte inorgânica do material, como os aditivos metálicos, que apresentam temperatura de fusão muito maior que a temperatura utilizada, remanesçam.

É possível observar pelos resultados apresentados nas Tabela 4 e Tabela 5, que a amostra com a superfície degradada aparenta uma menor concentração de inorgânicos, mostrado pela maior variação de massa, como está representado na Figura 31. A amostra sem superfície degradada aparenta uma maior concentração de inorgânicos, que também está representada na Figura 31. Os resultados da concentração de inorgânicos apresentados nas Tabela 4 e Tabela 5, assim como na Figura 31, utilizaram da Equação 1 para serem obtidos.

Com o aumento da degradação do material há um aumento em sua cristalinidade, favorecendo uma certa organização as cadeias poliméricas ocasionando a lixiviação de aditivos (inorgânicos) por apresentarem átomos com diâmetros maiores. Isso é comprovado pelos resultados apresentados, uma vez que

a amostra com superfície degradada apresenta uma menor concentração de inorgânicos quando comparada com os resultados obtidos para a amostra sem superfície degradada.

6 CONCLUSÃO

Foi possível observar que as amostras de polipropileno com um certo grau de degradação apresentaram interações com os processos oxidativos apresentados nesse trabalho, onde houve formação e/ou agravamento nas fissuras formadas pelo processo degradativo do material. Foi apresentado, também, que a temperatura elevada por si só, utilizada nos POAs, pode agravar as fissuras causadas pela degradação do material e que a combinação da temperatura elevada e os POAs poderia agravar ainda mais as fissuras.

A formação de fissuras pode levar a fragmentação do material polimérico degradado. A formação de fissuras ou o aumento das fissuras formadas causada pelos POAs pode causar erros na quantificação de microplásticos presentes em invertebrados e animais marinhos, extrapolando para um valor maior do que o real.

Com isto, este trabalho teve como objetivo colocar em perspectiva fatores que podem provocar erros nas quantificações e os fatores que devem ser levados em consideração, como a temperatura elevada e o nível de degradação do material, uma vez que eles podem interferir nos resultados obtidos. Isso mostra que a degradação deve ser levada em conta uma vez que MP recuperado de animais marinhos e/ou invertebrados já passaram por algum processo degradativo antes de chegar a fazer parte da alimentação desses animais.

A concentração de inorgânicos também pode sofrer alterações por conta da degradação do material, uma vez que a superfície degradada tem facilidade para se desprender do resto do material e os domínios cristalinos ocasionados pela degradação podem expulsar essas cargas, onde podem ser lixiviadas no meio, podendo causar danos a vida presente.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2017**. . São Paulo: [s.n.], 2017. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>.

ALLEN, Norman S.; EDGE, Michele. **Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization**. Manchester: Elsevier Applied Science, 1992.

AMMALA, Anne et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 8, p. 1015–1049, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>>.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

ARUTCHELVI, J. et al. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 1, p. 9–22, 2008.

BABAGHAYOU, Meriam Imane et al. Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. **Materials and Design**, v. 111, p. 279–290, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.065>>.

CALVÃO, Patrícia Schmid; DEMARQUETTE, Nicole Raymonde. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DO POLÍMERO BIODEGRADÁVEL P [3HB] E SEU COPOLÍMERO P [3HB -co- 3HV] COM ELASTÔMEROS**. 2009. 150 f. Universidade de São Paulo, 2009.

CARRAHER, Charles E. **Polymer Chemistry**. 6. ed. Florida: Marcel Dekker, Inc., 2003. Disponível em: <[http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/download-polymer/Polymer Chemistry \(Carraher\).pdf](http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/download-polymer/Polymer%20Chemistry%20(Carraher).pdf)>.

COLE, Matthew et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.

CORTI, Andrea; SUDHAKAR, Muniyasami; CHIELLINI, Emo. Assessment of the Whole Environmental Degradation of Oxo-Biodegradable Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Films Designed for Mulching Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 4, p. 1007–1018, 2012.

ELNAGGAR, Mona Y.; FATHY, E. S.; RADY, H. Impact of UV-absorber and photosensitizer on the irradiated waste polyethylene hoses. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 9, p. 4273–4289, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2270-9>>.

ENDERS, Kristina et al. Extraction of microplastic from biota: Recommended acidic digestion destroys common plastic polymers. **ICES Journal of Marine Science**, v. 74, n. 1, p. 326–331, 2016.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados : fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, p. 79–91, abr. 2014.

FOEKEMA, Edwin M et al. Foekema EM. Plastic in North Sea Fish. ES&T 2013. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 8818–8824, 2013.

FREITAS, Amanda de Sousa Martinez de; WALDMAN, Walter Ruggeri; DELGADO-SILVA, Adriana de Oliveira. **DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ORGANOSILICONE DEPOSITADOS A PLASMA PARA FOTOPROTEÇÃO DO POLIPROPILENO**. 2019. 98 f. Universidade de São Carlos, 2019.

GEWERT, Berit; PLASSMANN, Merle M.; MACLEOD, Matthew. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 17, n. 9, p. 1513–1521, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5EM00207A>>.

GONÇALVES, Ana Catarina Serra; GRANADEIRO, José Pedro; LOURENÇO, Pedro Miguel Gomes. **Ocorrência de microplásticos em zonas intermareais e sua relação com variáveis ambientais**. 2016. 92 f. Universidade de Lisboa, 2016.

HAMZAH, M. et al. Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low

density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic investigation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 984, n. 1, p. 1–14, 2018.

HANN, Simon et al. **The Impact of the Use of Oxo-degradable; Plastic on the Environment**. . Bristol, United Kingdom: [s.n.], 2016. Disponível em: <<http://www.europa.eu>>.

HAWKINS, W. L. Polymer Degradation. **Polym. Degrad. Stab.** [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. p. 3–34.

HE, Defu et al. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 109, p. 163–172, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>>.

HURLEY, Rachel R. et al. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 13, p. 7409–7417, 2018.

JAKUBOWICZ, Ignacy. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, p. 39–43, 2003.

JENKINS, A. D.; KRATOCHVÍL, P.; STEPTO, R. F. T.; SUTER, U. W. International , Union of Pure Glossary of Basic Terms in Polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2287–2311, 1996.

JUNG, Melissa R. et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, n. November 2017, p. 704–716, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>>.

KABASCI, Stephan. Bio-Based Plastics - Introduction. In: KABASCI, Stephan (Org.). **Bio-Based Plast. Mater. Appl.** 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 1–7.

KÄPPLER, Andrea et al. Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below

1300 cm^{-1}) for FTIR transmission measurements. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 407, n. 22, p. 6791–6801, 2015.

KARLSSON, Sigbritt; ALBERTSSON, Ann Christine. Biodegradable polymers and environmental interaction. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 8, p. 1251–1253, 1998.

KAULING, Alan Pereira; GIACOMELLI, Cristiano. **Modificação da superfície do polipropileno por imersão em plasma de baixa energia**. 2009. 88 f. Universidade de Caxias do Sul, 2009.

KHABBAZ, Farideh; ALBERTSSON, Ann Christine; KARLSSON, Sigbritt. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 1, p. 127–138, 1999.

KÜHN, Susanne et al. The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, n. 1–2, p. 86–90, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.034>>.

LAMBERT, Scott. **Environmental Risk of Polymers and their Degradation Products**. 2013. 198 f. University of York, 2013.

LEBRETON, L et al. **Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic**. **Scientific Reports**. [S.l.]: Springer US, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-22939-w>>.

LI, Qiang et al. Thermal degradation behaviors of polypropylene with novel silicon-containing intumescent flame retardant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 6, p. 2487–2492, 2005.

LI, W. C.; TSE, H. F.; FOK, L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 333–349, 2016.

MANO, Eloísa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2004.

MASURA, Julie et al. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. **National Oceanic and Atmospheric Administration U.S.**, n. July, p. pp 18, 2015.

MENA, Rodrigo Lemes; WALDMAN, Walter Ruggeri; RANGEL, Elidiane Cipriano. **Influência da deposição de filmes finos organossilicones na fotodegradação do polipropileno**. 2013. 93 f. Universidade Federal de São Carlos, 2013.

MOHANTY, A K; MISRA, M; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromol. Mater. Eng.** **276**, v. 277, p. 1–24, 2000.

MOTA, A L N et al. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 3, p. 122–142, 2008. Disponível em:
<<http://www.portalabpg.org.br/bjpg/index.php/bjpg/article/view/57>>.

MUNNO, Keenan et al. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2018.

NARAYAN, Ramani. The Promise of Bioplastics – Bio-Based and. In: KABASCI, Stephan (Org.). . **Bio-Based Plast. -Materials Appl.** 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 347–357.

NOBREGA, Alan Melo; MARTINEZ, Manuel Luis Barreira; DE QUEIROZ, Alvaro Antonio Alencar. Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 20, n. 2, p. 628–640, 2013.

NOGUEIRA, Raquel F Pupo et al. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

PAOLI, Marco-aurelio De. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the Facts 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Disponível em:

<https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2019.

PRATA, Joana Correia et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 150–159, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>>.

PRITCHARD, Geoffrey. **Plastics Additives: An A-Z Reference**. [S.l.]: Springer Science+Business Media, 1998.

PUSKAS, Judit E.; HELFER, Carin A. Natural Rubber Biosynthesis: Still a Mystery. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 91, n. 4, p. 683–700, 2018.

PYREK, Cathy. Plastic Paradise : The Great Pacific Garbage Patch (review). v. 28, n. 1, p. 268–270, 2016.

REDDY, M. M. et al. Biodegradation of Oxo-Biodegradable Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1426–1432, 2009.

ROCHMAN, Chelsea M. et al. Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. **Scientific Reports**, v. 5, n. August, p. 1–10, 2015.

RODRIGUES, M. O. et al. Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems. **Ecological Indicators**, v. 89, n. February, p. 488–495, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.02.038>>.

SANTANA, Cássia Sldney; VELLOSO, Camila Cristina Vieira; AGUIAR, André. Um Estudo Cinético Sobre a Influência de Mediadores Fenólicos na Descoloração de

Diferentes Corantes por Sistemas Fenton. **Química Nova**, v. 42, n. 2, p. 149–155, 2019.

SAWA, Tomohiro. **Biological Activities of Synthetic Polymers**. 1996. 65 f. Kyoto University, 1996.

SOCRATES, G. **Infrared Raman Charact. Gr. Freq.** 3. ed. Middlesex: John Wiley & Sons, Ltd, 2001. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1238>>.

STOCK, Friederike et al. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 84–92, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>>.

STRAPASSON, Reinaldo; AMICO, Sandro Campos; SYDENSTRICKER, Thais H. D. **VALORIZAÇÃO DO POLIPROPILENO ATRAVÉS DE SUA MISTURA E RECICLAGEM**. 2004. 94 f. Universidade Federal do Paraná, 2004. Disponível em: <http://www.pgmeec.ufpr.br/dissertacoes/dissertacao_020.pdf>.

TAGG, A. S. et al. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. **Chemical Communications**, v. 53, n. 2, p. 372–375, 2017.

THEOCEANCLEANUP. **The Great Pacific Garbage Patch**. Disponível em: <<https://www.theoceancleanup.com/great-pacific-garbage-patch/#what-is-the-great-pacific-garbage-patch>>. Acesso em: 5 mar. 2019.

TOCHÁČEK, Jirí. **Degradation and Stability of Polyolefins**. 2015. 33 f. Brno University of Technology, 2015.

VROMAN, Isabelle; TIGHZERT, Lan. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, p. 307–344, 2009.

WALDMAN, Walter Ruggeri; PAOLI, Marco-Aurelio de. **Interação Entre Processos Degradativos Na Blenda De Polipropileno E Poliestireno**. 2006. 133 f.

Universidade de Campinas, 2006.

WILLIAN D. CALLISTER, JR;; RETHWISCH, David G. **Ciência dos materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

XU, Fanfan et al. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. April, p. 1106–1115, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.047>>.