

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

JÉSSICA PEREIRA PIRES

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BLENDA DE POLIPROPILENO COM
ADITIVOS COMERCIAIS**

Porto Alegre
2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BLENDS DE POLIPROPILENO COM ADITIVOS COMERCIAIS

JÉSSICA PEREIRA PIRES
ENGENHEIRA QUÍMICA

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

Porto Alegre
Fevereiro, 2019



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BLENDA DE POLIPROPILENO COM ADITIVOS COMERCIAIS

JÉSSICA PEREIRA PIRES

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rogério Vescia Lourega

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. Jeane Estela Ayres de Lima

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

Trabalho vinculado ao Projeto Brasilata

**Porto Alegre
Fevereiro, 2019**

Ficha Catalográfica

P667e Pires, Jéssica Pereira

Estudo da degradação de blendas de polipropileno com aditivos comerciais / Jéssica Pereira Pires . – 2019.

132p.

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

Orientador: Prof. Dr. Rogerio Vescia Lourega.

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

1. Polipropileno. 2. Degradação. 3. Aditivo. I. Lourega, Rogerio Vescia. II. Lima, Jeane Estela Ayres. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Saete Maria Sartori CRB-10/1363



ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BLENDA DE POLIPROPILENO COM ADITIVOS COMERCIAIS

CANDIDATA: JÉSSICA PEREIRA PIRES

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

DR. ROGÉRIO VESCIA LOUREGA - ORIENTADOR

DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO - ESCOLA DE CIÊNCIAS - PUCRS

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS

“Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir.”

(Friedrich Nietzsche)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais que muitas vezes renunciaram aos seus sonhos, para que eu pudesse realizar os meus. Tudo que sou e conquistei só foi possível graças ao apoio, dedicação e amor que vocês me deram. Serei eternamente grata a toda a educação que proporcionaram e a todos os valores que me ensinaram, a agir com respeito, simplicidade, dignidade, humildade, honestidade e amor ao próximo. Os obstáculos foram ultrapassados, vitórias foram conquistadas e alegrias divididas graças a vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus orientadores, professor Dr. Rogerio Vescia Lourega e professora Dr^a. Jeane Ayres de Lima, pela atenção e disponibilidade em me orientar, pelas incontáveis ajudas prestadas, pela paciência, por todo o conhecimento transmitido, pela amizade, pela confiança, pelo apoio em todos os momentos e sabedoria, que foram essenciais para que este trabalho fosse possível.

Agradeço também a professora Jeane por me permitir fazer parte do projeto Brasilata. Agradeço a toda à equipe do projeto, professora Dr^a. Rosane Ligabue, Gabriela Messias, Flávia Fraga, Luísa Alban e Gabriela Lagranha por todo auxílio, apoio e amizade durante esta caminhada.

Agradeço aos integrantes dos laboratórios LAG, LAPA, LabCEMM e LCM pelo auxílio na realização das caracterizações apresentadas no presente trabalho.

Agradeço a CAPES e a Brasilata pelo auxílio financeiro.

Aos estagiários e IC's, Tiago Vidaletti, Julia Fraporti e Fabiana Luft, que acompanharam e me auxiliaram neste trabalho.

Mais importante ainda é a gratidão com a minha família, que sempre se esforçou para que minha formação fosse possível. Aos meus pais, Simone e Paulo, minhas bases, por todo amor, valores, dedicação, amizade, incentivo e compreensão, por tudo o que sou, por cada oração, por terem me proporcionado educação e amor pelos estudos, e, apesar das inúmeras dificuldades, por sempre me estimularem a continuar e crescer. Tenho muito orgulho e privilegio por ter pais tão especiais. A minha irmã Crislaine, que acima de tudo foi minha amiga e meu exemplo, que sempre este do meu lado, me cuidando, apoiando e incentivando em tudo. Aos meus afilhados, Antônio, Rian, Nathanaell e Davi Lucas, que sempre me enchem de alegria e carinho, e principalmente pela compreensão pela minha ausência durante esta caminhada.

Ao meu namorado Alessandro Ramos, agradeço por todo apoio e incentivo nesta jornada, pela boa vontade e disponibilidade em me ajudar, pelas noites de sono e finais de semana abdicados em prol deste trabalho, por toda a compreensão e amizade, por compartilhar os mesmos ideais, por me incentivar, acreditar e insistir no meu crescimento e principalmente por todo o amor e carinho. Enfim, por estar sempre ao meu lado, sendo muito mais do que eu poderia esperar.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	10
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE QUADROS	18
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	19
LISTA DE UNIDADES	21
RESUMO	22
ABSTRACT	23
1 INTRODUÇÃO	24
2 OBJETIVOS	27
2.1 Objetivos Específicos	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1 Polipropileno	28
3.2 Resíduos Plásticos	32
3.3 Degradação e Biodegradação	35
3.3.1 Aditivos pró-degradantes	36
4 METODOLOGIA	41
4.1 Materiais	41
4.2 Preparo das Blendas	42
4.3 Preparo dos Filmes	43
4.4 Ensaios de degradação	43
4.5 Caracterização dos Meios	44
4.5.1 Medida de pH	44
4.5.2 Medida de Umidade	45
4.5.3 Teor de sólidos voláteis	45
4.5.4 Turbidez	46

4.5.5	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	46
4.5.6	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	46
4.5.7	Coliformes totais e fecais.....	47
4.5.8	Análise elementar	47
4.6	Caracterização do PP e Blendas	48
4.6.1	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	48
4.6.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	49
4.6.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM SOLO.....	51
5.1.1	Revisão Bibliográfica	51
5.1.2	Resultados e Discussões.....	53
5.1.2.1	Caracterizações do solo.....	53
5.1.2.2	Características estruturais de PP e blendas	53
5.1.2.3	Morfologia	59
5.1.2.4	Propriedades térmicas	62
5.1.3	Considerações Finais	70
5.2	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM ÁGUA DOCE.....	72
5.2.1	Revisão Bibliográfica	72
5.2.2	Resultados e Discussões.....	73
5.2.2.1	Caracterizações da água doce	73
5.2.2.2	Características estruturais de PP e blendas	73
5.2.2.3	Morfologia	79
5.2.2.4	Propriedades térmicas	82
5.2.3	Considerações Finais	90
5.3	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM ÁGUA SALINA.....	92
5.3.1	Revisão Bibliográfica	92
5.3.2	Resultados e Discussões.....	93
5.3.2.1	Caracterizações da água salina.....	93
5.3.2.2	Características estruturais de PP e blendas	93
5.3.2.3	Morfologia	99
5.3.2.4	Propriedades Térmicas.....	106
5.3.3	Considerações Finais	113

6 CONCLUSÃO.....	115
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Reação de polimerização do polipropileno.....	28
Figura 3.2. Principais resinas consumidas no Brasil em 2016.	29
Figura 4.1. Esquema da metodologia utilizada no presente trabalho.....	41
Figura 4.2. Montagem ensaio de degradação em água doce e salina.	44
Figura 5.1. Espectros de infravermelho da amostra de PP em diferentes tempos de exposição ao solo.....	54
Figura 5.2. Espectros de infravermelho das amostras aditivadas com Pepzyme em diferentes tempos de exposição ao solo. (a) PP-2%Pepzyme, (b) PP-4%Pepzyme, (c) PP-6%Pepzyme, (d) PP-8%Pepzyme, (e) Pepzyme. .	55
Figura 5.3. Espectros de infravermelho das amostras aditivadas com Pepzyme em diferentes tempos de exposição ao solo. (a) PP-2% Eco-One, (b) PP-4%Eco-One, (c) PP-6%Eco-One, (d) PP-8%Eco-One, (e) Eco-One.....	56
Figura 5.4. Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de exposição ao solo para a amostra de PP e para as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.	58
Figura 5.5. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Pepzyme expostas ao solo.	60
Figura 5.6. Imagens de MEV para as de PP e PP aditivadas com Eco-One expostas ao solo.....	61
Figura 5.7. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP puro.	65
Figura 5.8. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Pepzyme.	67
Figura 5.9. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Eco-One.....	69
Figura 5.10. Espectros de infravermelho da amostra de PP em diferentes tempos de exposição a água doce.	74
Figura 5.11. Espectro de infravermelho da amostra aditivadas com Pepzyme em diferentes tempos de exposição à água doce. (a) PP-2%Pepzyme, (b) PP-4%Pepzyme, (c) PP-6%Pepzyme, (d) PP-8%Pepzyme, (e) Pepzyme.	75

Figura 5.12. Espectro de infravermelho da amostra aditivadas com Eco-One em diferentes tempos de exposição à água doce. (a) PP-2% Eco-One, (b) PP-4%Eco-One, (c) PP-6%Eco-One, (d) PP-8%Eco-One, (e) Eco-One.	76
Figura 5.13. Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de exposição a água doce para a amostra de PP e para as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.	78
Figura 5.14. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Pepzyme expostas à água doce.	80
Figura 5.15. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Eco-One expostas à água doce.	81
Figura 5.16. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP puro.	85
Figura 5.17. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Pepzyme.	87
Figura 5.18. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Eco-One.	89
Figura 5.19. Espectros de infravermelho da amostra de PP em diferentes tempos de exposição a água salina.	94
Figura 5.20. Espectro de infravermelho da amostra aditivada com Pepzyme em diferentes tempos de exposição à água salina. (a) PP-2%Pepzyme, (b) PP-4%Pepzyme, (c) PP-6%Pepzyme, (d) PP-8%Pepzyme, (e) Pepzyme.	95
Figura 5.21. Espectro de infravermelho da amostra aditivadas com Eco-One em diferentes tempos de exposição à água salina. (a) PP-2% Eco-One, (b) PP-4%Eco-One, (c) PP-6%Eco-One, (d) PP-8%Eco-One, (e) Eco-One.	96
Figura 5.22. Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de exposição a água salina para a amostra de PP e para as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.	98
Figura 5.23. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Pepzyme expostas à água salina.	100
Figura 5.24. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Eco-One expostas à água salina.	101
Figura 5.25. Imagens de MEV para a amostra PP-6%Pepzyme exposta à água salina.	1
Figura 5.26. Imagens de MEV para a amostra PP-4%Eco-One após 90 dias exposta à água salina.	104

Figura 5.27. Imagens de MEV para a amostra PP-4%Eco-One após 180 dias exposta à água salina.	104
Figura 5.28. Imagens de MEV da estrutura interna da amostra PP-6%Eco-One após 180 dias exposta à água salina.	105
Figura 5.29. Imagens de MEV para a amostra PP-2%Pepzyme após 180 dias exposta à água salina.	105
Figura 5.30. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP puro.....	108
Figura 5.31. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Pepzyme.	110
Figura 5.32. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Eco-One..	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades do PP isotático, sindiotático e atático (Waldman, 1996; Rosário <i>et al.</i> , 2010).....	30
Tabela 5.1. Caracterização do solo utilizado no ensaio de degradação.	53
Tabela 5.2. Propriedades térmicas da amostra de PP.	62
Tabela 5.3. Propriedades térmicas das amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One.	63
Tabela 5.4. Temperaturas de degradação da amostra de PP.....	64
Tabela 5.5. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Pepzyme.	66
Tabela 5.6. Propriedades térmicas da amostra de PP aditivadas com Eco-One.	68
Tabela 5.7. Caracterização da água doce utilizada no ensaio de degradação.	73
Tabela 5.8. Propriedades térmicas da amostra de PP.	82
Tabela 5.9. Propriedades térmicas das amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One.	83
Tabela 5.10. Temperaturas de degradação da amostra de PP.....	84
Tabela 5.11. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Pepzyme.	86
Tabela 5.12. Propriedades térmicas da amostra de PP aditivadas com Eco-One. ...	88
Tabela 5.13. Caracterização da água salina utilizada no ensaio de degradação.....	93
Tabela 5.14. Propriedades térmicas da amostra de PP.	106
Tabela 5.15. Propriedades térmicas das amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One.	107
Tabela 5.16. Temperaturas de degradação da amostra de PP.....	108
Tabela 5.17. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Pepzyme.	109

Tabela 5.18. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Eco-One.	111
---	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Reações catalisadas e ligações reativas das classes de enzimas (Griffin, 1998).	37
Quadro 4.1. Materiais utilizados no trabalho.	42
Quadro 4.2. Nomenclatura das amostras.	42

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ΔH_m	Varição da entalpia de fusão
$\Delta H_{m,c}$	Varição da entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno (do inglês, Acrylonitrile Butadiene Styrene)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	Associação Americana de Saúde Pública (do inglês, <i>American Public Health Association</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>)
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
D_L	Coeficiente de difusão do líquido
DMLU	Departamento Municipal de Lixo Urbano
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HT	Hidrogênio Total
IPR	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
LAG	Laboratório de Análises Geoquímicas
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês, <i>International Standard Organization</i>)
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
LAPA	Laboratório de Processos Ambientais
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
m_f	Massa final

m_i	Massa inicial
MO	Micro-organismo
NBR	Norma Brasileira
NMP	Número Mais Provável
NMP/100mL	Coliformes totais ou Coliformes fecais (Número Mais Provável / 100 mililitros)
NT	Nitrogênio Total
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Poli(Tereftalato de Etileno)
PF	Ponto de Fusão
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno (do inglês, <i>Polystyrene</i>)
PTFE	Poli(Tetrafluoretileno)
PU	Poliuretano
PVC	Poli(Cloreto de Vinila)
SAN	Estireno Acrilonitrila (do inglês, <i>Styrene Acrylonitrile</i>)
SE	Elétrons Secundários (do inglês, <i>Secondary Electron</i>)
SV	Sólidos Voláteis
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{10}	Temperatura em 10% de perda de massa
T_{50}	Temperatura em 50% de perda de massa
T_m	Temperatura máxima de degradação
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
U	Umidade
UV	Radiação Ultravioleta

LISTA DE UNIDADES

°C/min	Celsius / minuto (Taxa de aquecimento ou resfriamento)
g	Gramma (Massa)
g/cm ³	Gramma / centímetro cúbico (Densidade)
h	Hora (Tempo)
J/g	Joule/ grama (Entalpia)
Lpm	Litros por minuto (Fluxo)
mA	Miliampère (Corrente elétrica)
mg/L	Miligramma/ litro (DBO ou DQO)
min	Minuto (Tempo)
mL	Mililitro (Volume)
mm	Milímetro (Comprimento, Largura ou Espessura)
°C	Graus Celsius (Temperatura)
rpm	rotações / minuto
Ton	Tonelada (Massa)
W/mK	Watts / metro Kelvin (Condutividade térmica)

RESUMO

PIRES, Jéssica Pereira. **Estudo da Degradação de Blendas de Polipropileno com Aditivos Comerciais**. Porto Alegre. 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O polipropileno (PP) vem sendo muito utilizado pela indústria, principalmente no setor de embalagens, por este motivo é importante o desenvolvimento de pesquisas relacionadas com sua biodegradabilidade para minimizar os efeitos de seu descarte no meio ambiente. O objetivo deste trabalho é avaliar a degradação do polipropileno, bem como a biodegradação do PP através da incorporação de dois aditivos distintos, Pepzyme e Eco-One. Para este fim, foram produzidas blendas de PP com diferentes percentuais de aditivos, os quais tem a finalidade de conferir biodegradabilidade ao material, visto que o polipropileno apresenta alta resistência à degradação. No intuito de verificar o comportamento dos materiais frente a ensaios de degradação com 3 diferentes meios (solo, água salina e água doce), por um período de 6 meses, as amostras foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica e por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo. As caracterizações foram realizadas com o intuito de verificar as alterações nas características estruturais, na morfologia e propriedades térmicas dos materiais provocadas pela incorporação do aditivo e pela exposição aos meios de degradação. A partir dos resultados obtidos foi observado que os aditivos influenciaram na degradação do PP. Além disso, o aditivo Eco-One e o meio salino provocaram alterações mais expressivas nas propriedades analisadas, indicando maior influência sobre o processo de degradação. Concluiu-se que a incorporação dos aditivos comerciais atribui ao PP propriedades biodegradantes. Desta forma, este trabalho possui um importante papel na pesquisa e desenvolvimento de matérias biodegradáveis com o objetivo de minimizar os efeitos causados pelos resíduos plásticos no meio ambiente.

Palavras-Chaves: polipropileno, aditivo, degradação, intemperismo.

ABSTRACT

PIRES, Jéssica Pereira. **Study of the Degradation Polypropylene Blends with Commercial Additives**. Porto Alegre. 2019. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Polypropylene (PP) has been widely used by industry, especially in the packaging sector, so it is important to develop research related to its biodegradability to minimize the effects of its disposal in the environment. The objective of this work is to evaluate the degradation of polypropylene as well as the biodegradation of PP through the incorporation of two different additives, Pepzyme and Eco-One. To this end, PP blends were produced with different percentages of additives, which have the purpose of conferring biodegradability to the material, since the polypropylene presents high resistance to degradation. In order to verify the behavior of the materials against degradation tests with 3 different media (soil, salt water and fresh water) for a period of 6 months, the samples were characterized by Differential Scanning Calorimetry, Infrared Spectroscopy with Fourier Transform, Thermogravimetric Analysis and Scanning Electron Microscopy with Field Emission. The characterization was carried out in order to verify the changes in the structural characteristics, the morphology and thermal properties of the materials caused by the incorporation of the additive and the exposure to the degradation media. From the obtained results it was observed that the additives influenced the degradation of PP. In addition, the Eco-One additive and the saline medium caused more significant changes in the analyzed properties, indicating a greater influence on the degradation process. It was concluded that the incorporation of the commercial additives attributes to the PP biodegradable properties. In this way, this work has an important role in the research and development of biodegradable materials with the aim of minimizing the effects caused by plastic waste in the environment.

Key-words: polypropylene, additive, degradation, weathering.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais usualmente conhecidos como plásticos experimentaram, ao longo da segunda metade do século XX, uma evolução espetacular, tanto nas propriedades e características que apresentam quanto nas inúmeras aplicações que encontram na vida diária. Como consequência, quantidades cada vez maiores desses materiais vêm sendo produzidas e postas em circulação, tendência que deve predominar nos próximos séculos. Talvez mais do que qualquer outro material, o plástico é associado à ideia de avanço tecnológico e de “modernidade” (Piatti e Rodrigues, 2005; Zanin, 2015).

Existem diferentes tipos de plásticos, variando em função do comprimento da cadeia, da estrutura do polímero, entre outros aspectos. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), os polímeros mais consumidos atualmente são: Poli(Tereftalato de Etileno) (PET); Polietileno de alta densidade (PEAD); Poli(Cloreto de Vinila) (PVC); Polietileno de baixa densidade (PEBD); Polipropileno (PP); Poliestireno (PS); Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS); Estireno Acrilonitrila (SAN) e Espuma Vinílica Acetinada (EVA). Além dos citados, as Poliamidas (PA), os Policarbonatos (PC), os Poliuretanos (PU) e os Politetrafluoretileno (PTFE) são produzidos em menor escala devido ao seu alto custo e aplicações específicas (Abiplast, 2016). Além disso, as resinas termoplásticas são as mais empregadas nas indústrias transformadoras, devido a sua boa processabilidade e versatilidade (Abiplast, 2015).

Os plásticos proporcionam benefícios para a sociedade, tais como: facilidade de transporte e produção, economia de energia e produção de uma variedade de produtos. Isto se deve principalmente à sua versatilidade e diversidade, mas também a outras propriedades como: baixa densidade, durabilidade e baixo custo (Miyazaki

et al., 2012). Além disso, devido às vantagens apresentadas, o plástico vem substituindo outros materiais, tais como metais, vidros, papéis, entre outros. Visto isso, a produção mundial de plásticos tem aumentado fortemente, passando de 1,7 milhões de toneladas em 1950 para 348 milhões de toneladas em 2017 (Plastic Europe, 2018). No Brasil, o consumo de resinas termoplásticas por indivíduo em 2017 foi estimado em 29 kg por habitante contra 28 kg no ano de 2016 (Abre, 2018).

Ainda que representem um uso bem mais nobre do petróleo do que simplesmente queimá-lo como combustível, a utilização dos materiais plásticos não traz somente benefícios (Zanin, 2015). Estes materiais têm se acumulado no meio ambiente por consequência de sua estabilidade estrutural que lhe confere uma alta resistência à degradação (Ojeda, 2008). Ao mesmo tempo, outro fator que contribui para o acúmulo dos resíduos plásticos, é o descarte incorreto dos mesmos, originando outros problemas como poluição visual, impedimento do escoamento das águas pluviais nas vias urbanas, poluição de rios e mares, engasgamento de animais, entre outros. Visto isso, existem alternativas para o tratamento desses resíduos, como disposição em aterro sanitário e incineração. Entretanto, a disposição desses resíduos em aterros não é indicada, porque estes resíduos ocupam um grande espaço, bem como a incineração não é a alternativa mais indicada, devido às emissões de dioxinas durante a queima, a disposição das cinzas provenientes da queima e a falta de tecnologia disponível no país. Sendo assim, uma alternativa para amenizar os problemas causados pelos resíduos plásticos no meio ambiente, é a pesquisa e busca por algo que favoreça a degradação destes polímeros, ou a biodegradação (Achilias *et al.*, 2007; Lazarevic *et al.*, 2010; Faria e Martins-Franchetti, 2010).

Os polímeros biodegradáveis comerciais (Poliácido Láctico (PLA), Polihidroxibutirato (PHB), Policaprolactona (PCL), entre outros) podem ser uma alternativa para minimizar os efeitos dos descartes destes materiais, porém, os mesmos possuem propriedades que restringem seu emprego, além de serem mais caros em relação aos plásticos convencionais (Ojeda, 2008). Outra alternativa que tem sido explorada é a poliolefina degradável, que pode ser obtida com a adição de aditivos especiais chamados pró-oxidantes. Estes aditivos catalisam as ligações de

quebra com calor ou luz, acelerando a oxidação abiótica e aumentando a degradabilidade dos polímeros (Rosa *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2014). A maioria dos aditivos é composta por metais de transição, que podem causar danos ao meio ambiente devido ao seu potencial toxicológico (Fontanella *et al.*, 2013). Segundo Thomas *et al.* (2012), a biodegradação de plásticos oxidáveis ocorre após sua fragmentação, mas o fato destes fragmentos plásticos permanecerem no ambiente, causa uma grande preocupação com a ingestão dos mesmos por insetos, aves, peixes e outros animais.

Portanto, considerando a importância de pesquisas sobre a influência do aditivo na degradação de poliolefinas para minimizar os efeitos causados pelos resíduos plásticos, e ao mesmo tempo visando preservar as propriedades plásticas, o presente trabalho tem por finalidade avaliar a biodegradação do PP através da incorporação de dois aditivos distintos, Pepzyme e Eco-One. Essas avaliações serão realizadas a fim de comparar os resultados obtidos para a degradação de um plástico comum frente a um plástico aditivado em três meios de degradação: solo, água doce e água salina.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o comportamento de degradação de blendas de polipropileno com dois aditivos comerciais de diferentes naturezas em diferentes meios de degradação.

2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos no presente trabalho são:

- Avaliar o efeito das quantidades dos aditivos comerciais Pepzyme e Eco-One (enzimático e orgânico, respectivamente), bem como a influência do tipo de aditivo sobre as propriedades químicas, térmicas e morfológicas do PP;
- Avaliar a influência dos diferentes tipos de meios (solo e águas naturais (doce e salina)) na degradabilidade do PP aditivado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polipropileno

O polipropileno é um polímero obtido através da polimerização do monômero propileno, conforme a reação ilustrada na Figura 3.1.

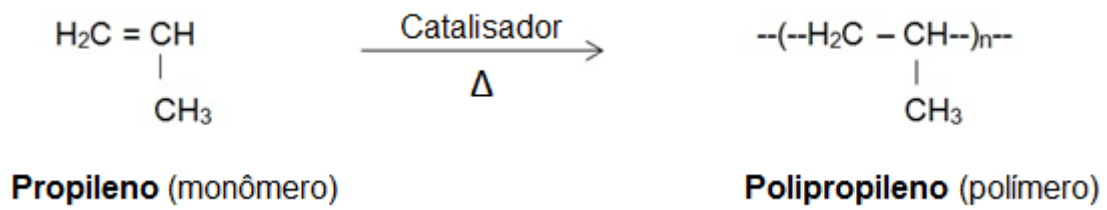


Figura 3.1 Reação de polimerização do polipropileno.

Este polímero é produzido a partir de derivados do petróleo e através de um catalisador estereoespecífico, o que atribui um baixo custo ao produto (Smith e Hashemi, 2013). O termo estereoespecífico está relacionado com a característica apresentada pelo catalisador, que determina de forma ordenada o local que o grupo metila (CH₃) estará disposto na cadeia polimérica, resultando em polímeros com estruturas regulares que são de interesse comercial, como por exemplo, o polipropileno sindiotático e o isotático (Galli *et al.*, 1995). Os três tipos de catalisadores usados industrialmente para a produção de PP são: Ziegler-Natta, metalocênico e não-metalocênico, sendo o Ziegler-Natta o mais utilizado, representando cerca de 95 % da produção mundial de PP (Scheirs e Kaminsky, 2000; Qiao *et al.*, 2011).

O PP é uma poliolefina, que possui a capacidade de ser reprocessado várias vezes, pois deforma-se quando é aquecido, podendo ser remodelado, e solidifica-se quando é resfriado, ou seja, é um termoplástico (Callister, 2000; Canevarolo, 2006).

O PP pode ser processado de várias formas, por injeção, extrusão, moldagem, sopro ou termoformagem, o que estimula e proporciona seu uso em todo o mundo (Andrady e Neal, 2009).

Dentre as principais resinas plásticas consumidas no Brasil em 2017, o polipropileno apresentou um consumo de aproximadamente 22% de um total de 6,4 milhões de toneladas de plástico, sendo a segunda resina mais consumida no país, conforme ilustrado na Figura 3.2 (Abiplast, 2018).

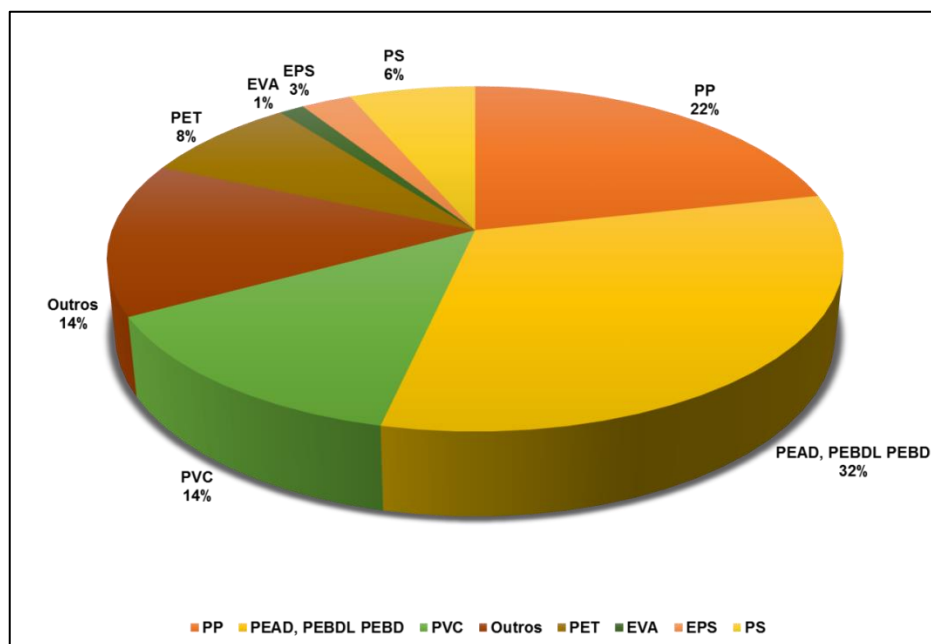


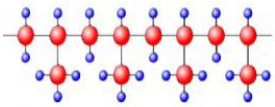
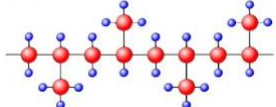
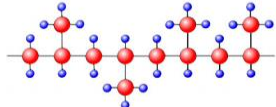
Figura 3.2. Principais resinas consumidas no Brasil em 2016.

De forma genérica, esta poliolefina é produzida com alta massa molecular, de 200.000 a 700.000 g/mol, e com baixa densidade de 0,850 a 0,940 g/cm³ (Ota, 2004; Rosário *et al.*, 2010; Smith e Hashemi, 2013). Entre suas principais características estão: boa resistência química à umidade, baixa densidade, estabilidade térmica, baixo custo, atóxico, pouca absorção de umidade, maleabilidade, resistência ao impacto, boa dureza superficial e estabilidade dimensional (Albuquerque, 2001; Smith e Hashemi, 2013). Esta poliolefina apresenta boa resistência mecânica e dureza, devido à sua alta cristalinidade, cerca de 60 a 70 % (Callister, 2000). O PP, assim como o PE, também é constituído por hidrocarbonetos e a sua hidrofobicidade é muito elevada (Sepperumal e Markandan, 2014). Todavia, devido à presença do grupo metil, o PP apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) com variação

entre -18 a 5 °C, e temperatura de fusão cristalina entre 135 a 165 °C, sendo elas maiores do que as do PE (Canevarolo, 2006; Reddy *et al.*, 2008; Rosário *et al.*, 2010; Smith e Hashemi, 2013). Outras propriedades térmicas importantes do PP são: a temperatura de cristalização, que está entre 115 e 130 °C, e sua baixa condutividade térmica, que é aproximadamente 0,22 W/mK medida na temperatura de 20 °C (Teixeira, 2016).

Alguns fatores são responsáveis pelas modificações nas propriedades do PP, sendo a taticidade, um dos principais fatores. Visto que esta poliolefina possui estrutura semicristalina, e sua cristalinidade também está relacionada com fatores estruturais, como a taticidade (Canevarolo, 2006). A taticidade determina a simetria espacial que o grupamento metila está disposto na cadeia polimérica (Canevarolo, 2006). Os PP que são produzidos industrialmente podem ser sintetizados de três diferentes configurações, sendo eles: polipropileno isotático, sindiotático e atático (Kissin, 2008). A Tabela 3.1 apresenta as propriedades de cada uma destas configurações, bem como suas estruturas moleculares (Waldman, 1996; Rosário *et al.*, 2010).

Tabela 3.1. Propriedades do PP isotático, sindiotático e atático (Waldman, 1996; Rosário *et al.*, 2010).

Taticidade			
	Isotático	Sindiotático	Atático
Densidade (g/cm ³)	0,92 a 0,94	0,89 a 0,91	0,85 a 0,90
Ponto de fusão (°C)	160-171	130-160	-
Tg (°C)	-13 a 0	0	-18 a 5
Limite de escoamento	Alto	Alto	Muito baixo
X (%)	50-65	50-75	0

O PP isotático apresenta os grupos metila dispostos no mesmo lado e plano da cadeia polimérica (Cunha, 2010). Este polímero semicristalino é resistente e apresenta boas propriedades mecânicas de rigidez e resistência à tração (Moore, 1996; Maier e Calafut, 1998). Para produzir polímeros com esta taticidade, é utilizado principalmente o catalisador Ziegler-Natta, entretanto, é possível também

produzi-los com os metalocênicos e não-metalocênicos (Lima, 2015). O PP isotático é um dos plásticos *commodities* de maior importância (Kissin, 2008).

O polipropileno sindiotático apresenta estrutura isomérica, onde os grupos metila estão dispostos de forma alternada ao plano da cadeia polimérica (Cunha, 2010). O PP sindiotático é um polímero semicristalino, utilizado como plástico de engenharia, entretanto, apenas 2 % da produção de PP é relativo a este tipo (Kissin, 2008). Este polímero possui menor rigidez e ponto de fusão em relação ao polipropileno isotático, entretanto apresenta maior resistência ao impacto (Maier e Calafut, 1998). Além disso, este PP apresenta uma excelente maciez, transparência e brilho (Scheirs e Kaminsky, 2000; Asua, 2007). Os catalisadores do tipo metalocênico e não-metalocênico, são os utilizados para a produção deste tipo de polímero (Lima, 2015).

O polipropileno atático não apresenta uma regularidade na disposição de sua cadeia, e é um polímero que possui estrutura predominantemente amorfa. Como resultado o mesmo é mais flexível, macio e possui baixa resistência química e física, o que possibilita seu emprego na formulação de óleos lubrificantes, misturas asfálticas, adesivos e selantes (Maier e Calafut, 1998; Mano e Mendes, 2004; Kissin, 2008). Visto que o PP atático é amorfo, ou seja, não cristaliza, o mesmo não possui ponto de fusão, apresentando somente T_g (Rosário *et al.*, 2011). Além disso, este material é dúctil, e possui pouca ou nenhuma resistência mecânica (Guedes e Filho, 2017).

O PP possui muitas propriedades que impulsionam seu emprego nas mais diversas áreas e fazem com que este polímero seja utilizado para a fabricação de tanques para produtos químicos, conexões, válvulas, aparelhos ortopédicos e brinquedos (Harada, 2004). Ao mesmo tempo em que sua baixa densidade, baixo preço, fácil moldagem, boa rigidez, resistência à tensão e ao impacto impulsionaram o emprego desta poliolefina para produção de peças para automóveis (Mano e Mendes, 2004).

Na fabricação de fibras e tecidos, como cordas, carpetes e lonas, este polímero apresenta algumas vantagens em seu emprego, visto que apresenta baixa

densidade, inércia química e resistência à tensão (Castel, 2012). Da mesma forma, este material é utilizado na produção de materiais e equipamentos elétricos, devido sua baixa condutividade elétrica (Teixeira, 2016). Além disso, esta poliolefina possui muitas outras aplicações, podendo ser utilizada para fabricação de tubulações para produtos químicos, água e esgoto, tampas, recipientes de paredes finas aplicado na indústria alimentícia, utensílios domésticos, calçados, fraldas, seringas descartáveis, aparelhos elétricos, garrafas de diversos tipos, artigos de laboratório (Albuquerque, 2001; Gorni, 2003; Andrady e Neal, 2009; Smith e Hashemi, 2013).

O PP possui propriedades que são atrativas para a fabricação de embalagens, como flexibilidade, transparência e baixa permeabilidade a gases (Jansson *et al.*, 2003; Ecycle, 2016). Vale salientar também que mais de um terço da produção de plásticos é aplicada no ramo de embalagens, e isto se deve a suas boas características relacionadas à higiene, resistência ao ataque de micro-organismos, e manutenção da qualidade do produto embalado (Andrady e Neal, 2009; Ecycle, 2016). Nos países desenvolvidos, cerca de 35% dos plásticos produzidos são destinados para a fabricação de embalagens (Veethahavya *et al.*, 2016). A utilização do PP para a produção de embalagens de alimentos sensíveis à umidade e gordura, se deve a sua inércia química (Rosário *et al.*, 2011).

3.2 Resíduos Plásticos

Os resíduos plásticos têm causado sérios problemas ambientais, devido a sua utilização em larga escala. Visto que este material se decompõe lentamente (possui a propriedade de alta durabilidade), é utilizado para produzir embalagens descartáveis, e, muitas vezes, acabam por ser descartado de forma incorreta após sua utilização. Este material representa uma ameaça ao meio ambiente, sendo o segundo maior constituinte do lixo produzido, ficando atrás apenas do papel (Piatti e Rodrigues, 2005; Faria e Martins-Franchetti, 2010).

No âmbito mundial, mais de 348 milhões de toneladas de plástico são utilizadas a cada ano, e após seu uso, este material é descartado e se acumula no ambiente (Plastic Europe, 2018). No caso das poliolefinas, sua acumulação chega a uma taxa de 25 milhões de toneladas por ano, devido seu lento processo de

degradação na natureza (Orhan e Buyukgungor, 2000). No caso do polipropileno, está poliolefina contribui muito para o acúmulo de plásticos no meio ambiente, visto que este material é de difícil metabolização por micro-organismos e é utilizado em larga escala, principalmente, para a fabricação de embalagens (Miyazaki *et al.*, 2012). A geração de resíduos plásticos tem aumentado bastante nos últimos anos, chegando a representar 20 % dos resíduos totais de um aterro sanitário (Neves, 2011).

O descarte impróprio de embalagens plásticas no meio aquático acarreta inúmeros problemas, como: entupimentos das redes de esgotos, poluição do meio aquático, aspecto estético desagradável, além de ser uma grande ameaça aos animais marinhos e aves (Rosa e Filho, 2003). Quase 8 milhões de toneladas de resíduos poliméricos são jogados nos oceanos todos os anos, segundo os autores da pesquisa "*Plastic waste inputs from land into the ocean*". A equipe de pesquisadores estima que a quantidade de plásticos lançados todos os anos no oceano pode atingir 17,5 milhões de toneladas até 2025 (Jansson *et al.*, 2003). Além disso, é estimado que 1,5 milhão de animais marinhos sejam mortos por ano, por engasgamento com itens plásticos flutuantes ou se enredando em detritos plásticos (Lopez, 2014). A quantidade de resíduos plásticos presentes em meios aquáticos tem crescido porque eles são mais facilmente carregados pelas chuvas em relação aos materiais mais densos, como vidro e metal, e também porque são de longa duração (Ryan *et al.*, 2012).

No meio marinho, estes resíduos são provenientes de duas fontes essencialmente, despejo de navios e fontes terrestres, como escoamento de rios, sistemas de águas residuais, resíduos deixados na beira da praia, entre outros (Coe e Rogers, 2012). É importante salientar que de forma geral os plásticos levam mais tempo para se degradar na água em relação ao solo, isto porque na água ocorre uma redução da exposição à radiação ultravioleta (UV) e também devido às baixas temperaturas do meio (Gregory e Andrady, 2003). Resumidamente, os plásticos são altamente resistentes à decomposição natural, sendo assim, os objetos plásticos podem quebrar em partículas menores e menores, entretanto se degradam lentamente na intempérie e ação microbiana. Muitos plásticos flutuam, resultando em sua dispersão no mar e em praias onde são uma ameaça para alguns animais

marinhos e pássaros. Os plásticos que afundam como materiais de pesca, não causam problemas estéticos, porém ainda podem trazer perigo a vida marinha e ameaçar a segurança dos mergulhadores (Pruter, 1987).

Visto os problemas consequentes da poluição ambiental ocasionada pelos resíduos de materiais plásticos, a comunidade científica tem buscado alternativas para solucionar este problema. Dentre as opções para gerenciar os resíduos plásticos gerados pela população, estão: a diminuição do consumo, reciclagem, aterramento, incineração dos resíduos e biodegradação (Rosa e Filho, 2003; Faria e Martins-Franchetti, 2010).

A alternativa de não utilizar o plástico é avaliada como inviável, uma vez que a substituição deste material por outros, como papel, madeira, vidro e metais, acarretaria no crescimento do volume e peso do lixo, ocasionando também um crescimento dos custos com coleta e tratamento de resíduos (Piatti e Rodrigues, 2005). A reciclagem é uma alternativa para solucionar os problemas relacionados com a disposição final de resíduos plásticos, pois a mesma é baseada na coleta e processamento de lixo a fim de torná-lo um novo produto (Epa, 2016). Porém, os produtos pós-reciclagem nem sempre possuem características semelhantes ao material inicial, ou seja, quando são reprocessados, podem perder algumas propriedades físicas e mecânicas (Scott, 2000). Outro fato importante de ser observado é que ainda existem algumas dificuldades relacionadas com esta alternativa, devido ao tempo e dinheiro consumido para a separação dos resíduos plásticos dos resíduos orgânicos, e também pela mistura de diferentes plásticos que é formada pós-reciclagem, resultando num material de baixa qualidade e com restrições para sua aplicação (Rosa e Filho, 2003).

Os aterros sanitários são locais destinados à disposição de resíduos com a finalidade de isolar o lixo do ambiente ao redor (Oliveira, 2012). Todavia, os resíduos plásticos ocupam um grande espaço nos aterros, já que são materiais de difícil compactação e baixa degradabilidade (Scott, 2000).

A incineração é um método de combustão dos resíduos, que promove a diminuição do volume do mesmo, facilitando a sua disposição, além disto, pode

produzir energia. Porém, apesar de ser uma alternativa interessante para os resíduos plásticos por serem fontes de energia, esse processo possui questões problemáticas como o controle das emissões de gases tóxicos resultantes da decomposição do material (dioxinas e furanos) e a disposição das matérias minerais provenientes da queima, além da falta de tecnologia disponível no Brasil (Grippi, 2001; Oliveira, 2012).

A biodegradação é a capacidade de um micro-organismo de influenciar na degradação do plástico através da ação enzimática (Albertsson *et al.*, 1987). O emprego de polímeros biodegradáveis, em alguns mercados do mundo, está crescendo a uma taxa de 30 % ao ano (Sen e Raut, 2015). Esta é uma das soluções possíveis para reduzir o acúmulo dos resíduos e, conseqüentemente, os danos causados ao meio ambiente (Scott, 2000). Deste modo, devido às desvantagens dos métodos de reciclagem e incineração, há um grande esforço na pesquisa de métodos de biodegradação, visto que esta alternativa é considerada a mais apropriada (Albertsson *et al.*, 1987).

3.3 Degradação e Biodegradação

A degradação química é o processo no qual ocorrem uma série de reações químicas, de forma que aconteça a quebra de ligações da cadeia principal da macromolécula em macroradicaís que são reativos, que podem formar ramificações, reticulações, diminuição do peso molecular ou despolimerização (Rabello, 2000).

A biodegradação é o processo no qual os micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos ou algas, agem sobre o material. Este processo só pode ocorrer dentro da biosfera e os micro-organismos desempenham um papel central no mesmo (Griffin, 1998). Sendo assim, a biodegradação de superfícies poliméricas é resultado das interações interfaciais com os micro-organismos e depende de alguns fatores para que ocorra a adesão de micro-organismos, colonização e formação de biofilme sobre o material, como hidrofobicidade, umidade e nutrientes. Além disso, este processo causa mudanças morfológicas e estruturais no polímero (Flemming, 1998).

Um material é denominado biodegradável, quando é utilizado como nutrientes por micro-organismos que estão presentes no ambiente (ASTM, 2004). Estes micro-organismos só conseguem quebrar as ligações químicas dos plásticos, se produzirem as enzimas necessárias para este processo. Além do mais, é preciso ter condições apropriadas de temperatura, pH, umidade, e disponibilidade de oxigênio. Desta forma, o tempo de biodegradação do material será determinado pela velocidade em que as colônias de micro-organismos levarão para se desenvolver (Paoli, 2009).

A biodegradação de materiais poliméricos inclui várias etapas e o processo pode parar em cada estágio. Este processo ocorre em etapas sequenciais, biodeterioração (alteração das propriedades químicas e físicas do polímero), biodeteriorização (quebra de polímero de forma mais simples via clivagem enzimática), assimilação (captação de moléculas por micro-organismos) e mineralização (produção de metabolitos oxidados, como: CO₂, N₂, CH₄, H₂O, após degradação) (Eggins e Oxley, 2001; Lucas *et al.*, 2008; Marconatto, 2013; Pathak e Navneet, 2017).

A substituição dos plásticos sintéticos comuns por biodegradáveis é uma alternativa viável em algumas de suas aplicações, e possibilita a degradação de parte do resíduo produzido. Os plásticos biodegradáveis comerciais, diferentemente dos plásticos comuns, sofrem degradação com mais facilidade, entretanto, apresentam propriedades que restringem sua aplicação, além de serem mais caros (Chandra, 1998; Rosa *et al.*, 2000). Assim, a produção de embalagem a partir de plásticos biodegradáveis sintéticos implica na necessidade de um material que apresente uma série de propriedades, tais como: biodegradabilidade, facilidade de processamento, preço competitivo, entre outros (Paoli, 2009).

3.3.1 Aditivos pró-degradantes

As poliolefinas são polímeros mais resistentes à degradação, por este motivo, nos últimos anos vem-se buscando uma alternativa para tornar este material passível a biodegradação, através da incorporação de aditivos especiais, chamados pró-oxidantes ou pró-degradantes (Mueller, 2006; Peixoto *et al.*, 2017). Por este

motivo, há um crescimento no emprego de aditivos para atribuir biodegradabilidade ou para a compostagem dos plásticos. Esses aditivos aceleram o processo de oxidação abiótica catalisando a cisão da cadeia com luz ou calor e iniciando a decomposição em fragmentos oxidados, melhorando a degradabilidade dos polímeros (Rosa *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2014). Além disso, os aditivos podem ser compostos por uma mistura de micro-organismos em diferentes quantidades, nutrientes minerais e enzimas (Gabhane *et al.*, 2012). Os plásticos incorporados com este tipo de aditivo, quando submetidos às condições ideais para a ocorrência da biodegradação, sofrem um enfraquecimento da cadeia principal, devido à degradação das cargas (aditivo). Desta forma, o material fica susceptível a outros processos degradativos do ambiente, diminuindo o tamanho de suas moléculas, conferindo a elas baixo peso molecular e maior facilidade de assimilação pelos micro-organismos (Bohlmann, 2005; Platt, 2006; Paoli, 2009).

As enzimas são catalisadores biológicos, que catalisam reações químicas. Ao mesmo tempo, em relação ao substrato utilizado, as enzimas são bastante seletivas, visto que quando se ligam aos substratos específicos diminuem sua energia de ativação, o que propicia um aumento na taxa de reação em um ambiente desfavorável para que ocorram as reações químicas. De forma geral, as enzimas podem ser divididas em 6 classes as quais são nomeadas de acordo com as regras adotadas pela Comissão Internacional de Enzimas (Griffin, 1998). O nome dá a natureza da reação química catalisada, como pode ser observado no Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Reações catalisadas e ligações reativas das classes de enzimas (Griffin, 1998).

Classe	Reação catalisada	Ligações reativas
Oxidoreductase	Reações de oxidação/redução	>C=O >C-NH ₂
Transferase	Transferência de grupos funcionais	Um grupo C Grupos Acetil
Hidrolase	Hidrólise	Esteres Peptídeos
Liase	Adição de ligações duplas	-HC=CH- >C=O
Isomerase	Isomerização	Rasemases
Ligase	Formação de novas ligações usando ATP	-C-O- -C-S- -C-N-

As enzimas presentes nos aditivos enzimáticos têm a capacidade de acelerar o processo de oxidação de grupos funcionais, que por sua vez proporcionam aos polímeros sintéticos a característica hidrofílica, permitindo que os micro-organismos presentes no solo atuem em seu processo de degradação (Restrepo-Flórez *et al.*, 2014).

Atualmente, existem no mercado, diversos aditivos que conferem biodegradabilidade aos plásticos. Os aditivos mais usados são compostos de metais de transição (os mais utilizados são: ferro, cobalto e manganês), entretanto, existem problemáticas relacionadas a esse tipo de aditivo, visto que o mesmo tem potencial para originar efeitos negativos após o descarte (Fontanella *et al.*, 2013). Segundo Thomas *et al.* (2012), a biodegradação de plásticos oxidegradáveis ocorre depois de sua fragmentação, a uma taxa muitas vezes mais lenta do que de um plástico compostável. O destino dos fragmentos de plástico que permanecem no solo é incerto, originando uma preocupação em relação à ingestão destas partículas de plástico por insetos, aves, animais ou peixes.

A maioria dos estudos da biodegradabilidade de poliolefinas foram realizados com pró-oxidante e em meios sólidos complexos como solo e composto, além disso, poucos estudos foram realizados em meios aquosos (Chiellini *et al.*, 2003; Fontanella *et al.*, 2003; Jakubowicz, 2003; Alariqi *et al.*, 2006; Husarova *et al.*, 2010; Montagna *et al.*, 2013). Chiellini *et al.* 2006, estudaram os perfis de degradação do aditivo oxidegradável TDPA (Aditivo Plástico Degradável Total) durante a oxidação térmica acelerada. Filmes de LDPE com 10–15 % em massa de dois tipos diferentes de masterbatch (DCP540 e ZSK 1314) foram testados em estufa a 55 e 70 °C e o comportamento de oxidação térmica foi monitorado por mudanças nos índices de carbonila. Geralmente, um aumento no índice de carbonila (CO_i) é indicativo de que a degradação para compostos carbonílicos de baixo peso molecular está ocorrendo. Gomes *et al.* (2014), avaliaram a influência de um aditivo pró-oxidante e envelhecimento acelerado na degradação de amostras de PE em solo simulado (expostos por 30, 60 e 90 dias), de acordo com a norma ASTM G160-03. Os filmes de polietileno com e sem aditivo pró-oxidante foram estudados, antes e após 72 horas de envelhecimento acelerado. Os resultados mostraram a degradação de filmes de polietileno através de um aumento de CO_i em amostras aditivadas e

envelhecidas, após 30 dias de exposição, e uma diminuição, após 60 e 90 dias, indicando a absorção de subprodutos de oxidação de material por micro-organismos.

Existem aditivos pró-degradantes de natureza orgânica e/ou enzimática que induzem a cisão da cadeia de polímeros e não possuem metais de transição em sua composição. A empresa TIV plásticos trouxe para o Brasil, um aditivo produzido pela empresa norte americana *Ecologic*, denominado Eco-One, formado por compostos orgânicos. Sendo assim, este material é acrescentado na cadeia do polímero com a finalidade de atrair micro-organismos, quando colocados em um ambiente microbiano ativo (lixões e aterros sanitários), causando a biodegradação deste material. Este aditivo acelera o processo de biodegradação, onde em um curto espaço de tempo, esses plásticos serão decompostos em húmus e CH₄ (TIV, 2017). Além disso, este aditivo possui certificação pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), assegurando que sua incorporação na matriz é segura para as aplicações com alimentos (Ecycle, 2017).

No ano de 2011, a empresa britânica Enzymoplast[®] desenvolveu e comercializou aditivos enzimáticos (Pepzyme), com intuito de conferir biodegradabilidade ou compostabilidade ao plástico. Estes aditivos são constituídos de proteínas e enzimas capazes de auxiliar na decomposição natural de poliolefinas, podendo ser incorporados a ele facilmente durante o processo de fabricação de suas embalagens, como a injeção por exemplo. A decomposição inicia lentamente no momento em que os micro-organismos entram em contato com o plástico, os quais se alimentam das proteínas. Por sua vez, as enzimas catalisam e aceleram a biodegradação, permanecendo, então, apenas água e CO₂ (AMI, 2013).

Trabalhos sobre biodegradação de PP são muito escassos, embora exista uma literatura considerável abordando a biodegradação de polietileno de baixa e alta densidade. Desta forma, considerando a importância de pesquisa que avaliem a influência de aditivos sem metais de transição na degradação de poliolefinas para minimizar os efeitos causados pelos resíduos plásticos, mas buscando manter as propriedades dos plásticos comuns, o presente trabalho tem por finalidade avaliar a degradação do polipropileno em diferentes meios de exposição através da

incorporação de dois aditivos de naturezas distintas, orgânico e enzimático. Essas avaliações serão realizadas a fim de comparar os resultados obtidos para a degradação de um plástico comum frente a um plástico aditivado.

4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta um esquema da metodologia utilizada para o presente trabalho, onde as etapas destacadas serão discutidas nas seções a seguir.



Figura 4.1. Esquema da metodologia utilizada no presente trabalho

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para a confecção das blendas estão descritos no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Materiais utilizados no trabalho.

Material	Fornecedor	Código do Fornecedor	Características
Polipropileno	Braskem	CP 141	Tipo: Isotático. Densidade: 0,9 g/cm ³
Aditivo Pepzyme	PEP <i>Lisensing Limited</i>	<i>Pepzyme</i>	Formado por 95% de PEBD e 5% de composto enzimático.
Aditivo Eco-One	Ecco Brasil	EG-45B	Formado por 50% de PP e 50% de compostos orgânicos.

4.2 Preparo das Blendas

As blendas de PP foram preparadas com 2, 4, 6 e 8 % em massa de aditivo, sendo uma blenda de cada percentual para cada aditivo (Pepzyme e Eco-One). A mistura foi realizada em um misturador HAAKE *Rheomix* da empresa *Thermo Fisher Scientific*, localizado no Laboratório de Química Industrial da Escola de Ciências da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), com as seguintes condições operacionais: temperatura de processo de 170 °C, rotação de 60 rpm e tempo de 7 minutos (Adaptado de Mohamad *et al.*, 2013). O Quadro 4.2 apresenta a nomenclatura das amostras.

Quadro 4.2. Nomenclatura das amostras.

Nomenclatura	Quantidade de aditivo (% em massa)	Aditivo
PP	0	-
PP-2%Pepzyme	2	Aditivo Pepzyme
PP-4%Pepzyme	4	
PP-6%Pepzyme	6	
PP-8%Pepzyme	8	
Pepzyme	100	
PP-2%Eco-One	2	Aditivo Eco-One
PP-4%Eco-One	4	
PP-6%Eco-One	6	
PP-8%Eco-One	8	
Eco-One	100	

4.3 Preparo dos Filmes

Os filmes de PP puro, bem como os filmes das blendas de diferentes percentuais de aditivos (Eco-One e Pepzyme) e os filmes dos aditivos comerciais foram preparados em uma prensa hidráulica da marca Marconi, com capacidade de 15 toneladas, localizada na Escola de Ciências da PUCRS. Os filmes com espessura entre 0,3 e 0,6 mm foram obtidos por prensagem entre placas de alumínio com teflon, na temperatura de 110 °C e uma carga de 3 toneladas por 2 minutos.

4.4 Ensaios de degradação

Os ensaios de degradação foram realizados com o intuito de simular de forma mais real possível às condições em que os resíduos plásticos são dispostos no meio ambiente. Para isso, foram escolhidos os três principais meios de disposição destes resíduos, sendo eles: água doce, água salina e solo compostável. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Análises Geoquímicas (LAG) do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) da PUCRS. Todos os ensaios foram realizados na mesma forma, em uma mesa agitadora microprocessada, modelo Q225M da Quimis, nas seguintes condições: agitação de 50 rpm, temperatura (10 a 31 °C) e umidade (29 a 60 %) sujeitas as alterações diárias. O tempo de exposição das amostras foram de 6 meses, sendo realizadas coletas mensais de amostras para posterior análise. A Figura 4.2 apresenta o esquema dos experimentos realizados.

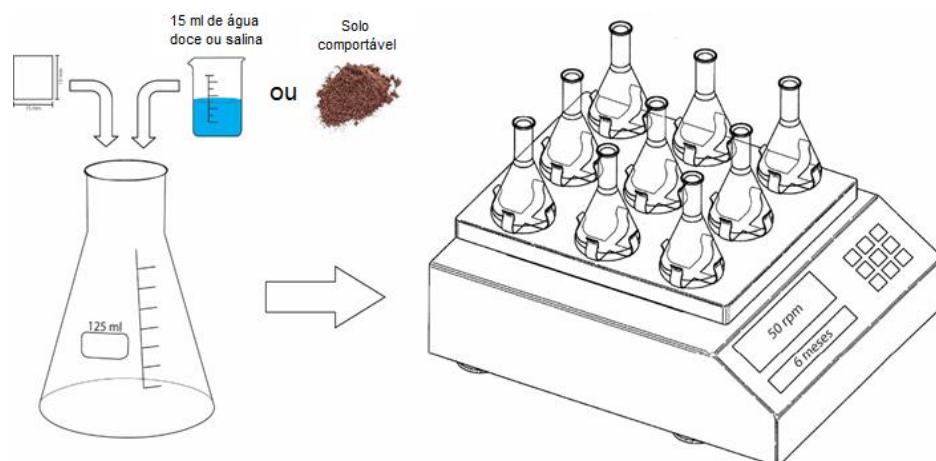


Figura 4.2. Montagem ensaio de degradação em água doce e salina.

A metodologia utilizada para o ensaio de degradação com águas naturais: doce e salina, foi adaptada de trabalhos disponíveis na literatura (Chiellini *et al.*, 2007; Veethahavya *et al.*, 2016). Além disso, as dimensões dos corpos de prova foram de 15 mm x 15 mm, e a quantidade de água para cada amostra foi de 15 mL. A água doce utilizada para o ensaio de degradação foi coletada no lago Guaíba, na cidade de Guaíba, e a água salina utilizada foi coletada na praia de Pinhal do litoral gaúcho.

No ensaio de degradação em solo compostado foi utilizada uma proporção de 6 g de solo para 1 g de amostra, de acordo com a ISO 14855. O solo utilizado foi proveniente do Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU).

4.5 Caracterização dos Meios

Os meios (águas doce, água salina e solo) utilizados nos ensaios de degradação foram caracterizados por análises físico-químicas e microbiológicas, as quais serão apresentadas nas próximas secções.

4.5.1 Medida de pH

O pH dos meios foi medido utilizando de um pHmetro da Digimed modelo DM-23, previamente calibrado. Para os meios líquidos de água doce e salina, a análise se dá de forma direta, consistindo na transferência de uma quantidade suficiente da amostra para um béquer e posterior imersão dos eletrodos do pHmetro no mesmo. Os pHs dos meios líquidos foram realizados no Laboratório de Processos Ambientais (LAPA), da Escola Politécnica da PUCRS.

A determinação do pH do solo seguiu a norma ASTM D4972-01, utilizando medição potenciométrica por meio de eletrodo combinado de membrana de vidro imerso em suspensão de solo em água. O solo foi previamente seco ao ar e peneirado a granulometria de 9 mesh. Amostras de 10 g de solo foram misturadas com 10 mL de água deionizada, agitadas e deixadas em repouso por 1 h. Após,

foram agitadas novamente e depois de um breve repouso, o eletrodo do pHmetro foi imerso na suspensão para medida de pH. O pH do solo foi determinado no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM), da Escola de Ciências da PUCRS.

4.5.2 Medida de Umidade

A determinação da umidade segundo a norma ASTM D2216–98, utiliza método gravimétrico de análise. Para tanto, 10 g ($\pm 0,1$ mg) de solo foram pesadas em cadinhos de porcelana previamente limpos e dessecados. O material foi submetido a aquecimento em estufa a 110 °C, até massa constante (variação menor que 0,1%). As amostras, quando retiradas da estufa para pesagens, foram mantidas em dessecador para resfriamento. A umidade do solo foi determinada no laboratório LCM, da Escola de Ciências da PUCRS. O teor de umidade percentual (base massa seca) é calculado pela Equação 1.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: U, m_i e m_f são respectivamente umidade percentual, massa inicial da amostra e massa final da amostra.

4.5.3 Teor de sólidos voláteis

A determinação do teor de sólidos voláteis do solo foi realizada conforme a literatura (WHO, 1978). Para isso, 5 g ($\pm 0,1$ mg) de amostra foram submetidos a aquecimento em estufa a 105 °C em cadinhos de porcelana previamente tarados, pesando-se posteriormente o conjunto (cadinho mais amostra). O material foi levado ao forno mufla em temperatura de 550 °C, por 2 h. A amostra calcinada foi mantida em dessecador e, após o resfriamento, foi pesada. Esta análise foi realizada no laboratório LCM, da Escola de Ciências da PUCRS. O teor de sólidos voláteis é calculado pela Equação 2.

$$SV(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde: SV, m_i e m_f são respectivamente sólidos voláteis, massa inicial da amostra seca e massa final da amostra.

4.5.4 Turbidez

A turbidez dos meios de água doce e salina foi determinada a partir de um turbidímetro da Digimed, modelo DMC2, seguindo a norma ABNT MB 3227. O equipamento foi previamente calibrado com água destilada, após a amostra foi homogeneizada e transferida para a cubeta, evitando a aderência de bolhas de ar nas paredes e no fundo da cubeta, para posterior leitura. O objetivo desta análise é verificar a transparência da amostra devido à existência de materiais em suspensão. A turbidez dos meios líquidos foi realizada no laboratório LAPA, da Escola Politécnica da PUCRS.

4.5.5 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) dos meios de água doce e salina foi determinada pelo método de incubação, seguindo a norma NBR 12614. Este método consiste na incubação da amostra a uma temperatura de 20 °C durante 5 dias. Para isso, foi utilizada uma incubadora da marca Polilab, modelo TC 500. A DBO é um parâmetro que representa a quantidade consumida de oxigênio para oxidar a matéria orgânica presente na água a partir de processos biológicos. Esta análise foi realizada no LAPA, da Escola Politécnica da PUCRS.

4.5.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos meios de água doce e salina foi determinada pelo método de refluxo fechado colorimétrico utilizando um analisador da marca Alfakit, seguindo a norma NBR 10357. Este método é baseado na oxidação de matéria orgânica e inorgânica a partir de uma quantidade determinada de oxidante forte em meio ácido, e para isso, são realizadas algumas etapas, sendo

elas: elaboração de soluções, preparo da curva de calibração, preparo da amostra para digestão, digestão, leitura da absorvância e análise dos resultados. A DQO é um parâmetro global, o qual indica o teor orgânico de águas residuais e superficiais. Esta análise foi realizada no laboratório LAPA, da Escola Politécnica da PUCRS.

4.5.7 Coliformes totais e fecais

A análise de coliformes totais e fecais dos meios de água doce e salina foi realizada pelo método dos tubos múltiplos, conforme a norma APHA 20^oEd. Este método consiste em duas etapas, primeiramente as amostras foram diluídas em Caldo Lauril Sulfato de Sódio (meio de enriquecimento para bactérias do grupo coliformes) e então colocadas em tubos de *Duhran* para incubação por 48 horas à ± 35 °C. A confirmação de coliformes totais foi determinada pela presença de gás nos tubos. Na segunda etapa foi realizada a confirmação de coliformes totais, onde foram replicados os tubos positivos de Caldo Lauril Sulfato de Sódio para tubos de Caldo Verde Bile Brilhante 2 % lactosado, e então, foram incubados à ± 35 °C por 48 horas, e os tubos que apresentam a produção de gás são considerados positivos. Com isto, para a confirmação de coliformes fecais foram replicados os tubos positivos de Caldo Lauril Sulfato de Sódio para tubos de caldo *E. coli*, incubando-os à ± 45 °C por 48 horas em banho-maria com agitação. Da mesma forma, a formação de gás indica positividade do ensaio para a presença de coliformes fecais. A quantificação dos coliformes totais e fecais foi realizada através de um método de simplificação, denominado “Número Mais Provável” (NMP). Neste método é observada a quantidade de tubos positivos e comparadas a tabela de NMP. Estas análises foram realizadas no laboratório LAPA, da Escola Politécnica da PUCRS.

4.5.8 Análise elementar

Na determinação do conteúdo de Carbono Total (CT), Nitrogênio Total (NT) e Hidrogênio Total (HT), as amostras de solo foram queimadas no analisador elementar modelo TruSpec CHN não dispersivo, marca Leco, equipado com um detector infravermelho para carbono e hidrogênio, e detector de condutividade térmica para nitrogênio. Neste equipamento, as amostras foram queimadas em

atmosfera de oxigênio com pureza 6.0 (99,9999%) e fluxo de 10 lpm a temperatura de 950 °C (Ma e Gutterson, 1978).

O conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado a partir da queima das amostras também no analisador elementar de modelo TRUSPEC não dispersivo, marca Leco. Para isso, inicialmente, foi realizado um preparo de amostra, onde a mesma foi deixada na estufa por um período de 24 horas a 60 °C ou até obter-se peso constante, esta temperatura é utilizada nesta metodologia para evitar a degradação da matéria orgânica. Em seguida, a amostra foi macerada até obter-se granulometria de 60 Mesh. Logo após, o sedimento macerado foi colocado em um tubo falcon de 50 mL e adicionado HCl – 3,24M e transferido para o banho maria a 60 °C, deixando o ácido evaporar por completo. Após a evaporação do ácido, foi realizada uma lavagem da amostra que consiste em adicionar água proveniente de sistema Milli-Q no tubo falcon e centrifugar a 3000 rpm por 15 minutos, logo em seguida recolher a água em um frasco de descarte e proceder novamente a lavagem por um total de cinco vezes. Ao final do processo de lavagem, os tubos falcon foram colocados abertos dentro da estufa a 60°C por 24 horas e logo após as amostras foram maceradas novamente e encaminhado para análise de COT no analisador elementar (King *et al.*, 1998). Estas análises foram realizadas no LAG, do IPR.

4.6 Caracterização do PP e Blendas

As amostras foram caracterizadas antes e após os ensaios de degradação a fim de avaliar seu comportamento. No intuito de avaliar o grau de degradação após os experimentos, foram utilizadas técnicas apropriadas para determinar as modificações nas propriedades térmicas, químicas e morfológicas dos materiais. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma análise que tem por objetivo determinar as propriedades térmicas das amostras. O comportamento térmico das amostras foi avaliado em um calorímetro, modelo Q20 da TA *Instruments*, entre -90 °C e 200 °C, com taxa de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo as

temperaturas determinadas a partir do segundo ciclo de aquecimento. Utilizou-se panelinhas de alumínio com cerca de 60 mg de amostra para cada análise. Estas análises foram realizadas no LCM, da Escola de Ciências da PUCRS. Através das medidas de DSC, é possível determinar o grau de cristalinidade das amostras, segundo a Equação 3.

$$X\% = \frac{\Delta H_m \cdot (x-1)}{\Delta H_{m.c} \cdot x} \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde: ΔH_m e $\Delta H_{m.c}$ são respectivamente a entalpia de fusão da amostra e a entalpia de cristalinidade do polipropileno isotático (195 J/g) (Callister, 2000), e x é o percentual de PP.

4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas a fim de avaliar alterações nas bandas de absorção referente às ligações químicas presentes nas amostras, o que indica alterações químicas na amostra. Para tanto, foi utilizado um equipamento *Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer*, e a aquisição do espectro foi feita com o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal) no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} . As análises de FTIR foram realizadas no laboratório de Espectroscopia da Escola de Ciências da PUCRS. O índice de carbonila (CO_i) foi calculado de acordo com o método descrito na literatura para as amostras antes e após o ensaio de degradação (Barbes *et al.*, 2014). O CO_i foi calculado pela Equação 4.

$$CO_i = \frac{A_{1715}}{A_{2870}} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde: A_{1715} é a absorvância do grupo carbonila (-CO-) e A_{2870} é a absorvância do grupo metileno (-CH₂-).

4.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de degradação térmica das amostras foram realizadas em uma balança termogravimétrica, modelo Q600 da TA *Instruments* utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C sob atmosfera de gás nitrogênio. Utilizou-se cadinho de platina com cerca de 60 mg de amostra para cada análise. Por meio desta técnica obtêm-se as curvas de perda de massa, permitindo determinar as temperaturas em que ocorre a degradação da amostra (Canevarolo, 2004). Estas análises térmicas foram realizadas no LCM, da Escola de Ciências da PUCRS.

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

O imageamento por Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizado para avaliar a morfologia das amostras antes e após os ensaios de degradação. As imagens foram obtidas em equipamento FEI *Inspect* F50 no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Vale ressaltar que as amostras foram metalizadas com ouro. As imagens obtidas pela análise de MEV dispostas neste trabalho a fim de comparação, estão na mesma magnificação, 20.000 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões do presente trabalho foram divididos em três capítulos, de acordo com o meio de degradação utilizado, para o melhor entendimento dos mesmos. Sendo assim, os Capítulos 5.1, 5.2 e 5.3 apresentarão os resultados em forma de artigos referentes aos ensaios de degradação em solo, água doce e água salina, respectivamente.

5.1 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM SOLO

5.1.1 Revisão Bibliográfica

A utilização de aditivos biodegradantes para a degradação de polímeros é descrita na literatura. Nowak *et al.* (2011) incorporaram 30% em massa de um aditivo biodegradante (Bionelle[®] - Poliéster alifático sintético) em PEBD e avaliaram a biodegradação deste material em diferentes tipos de solos e condições laboratoriais durante 75, 150 e 225 dias. Os solos foram coletados em três locais a uma profundidade de 15 cm: uma floresta mista em Preczów, resíduos de carvão em Rybnik e no fundo da cratera do vulcão extinto chamado "Santo Anne Mountain". Os principais objetivos do estudo foram determinar se os filmes de polietileno modificado sofreriam uma biodegradação mais rápida do que os filmes de polietileno não modificados em solos sob condições de laboratório e se as propriedades do solo influenciavam o processo de biodegradação. Além disso, os diferentes tipos de solo foram testados com o objetivo de isolar os micro-organismos degradadores provenientes destes meios que formaram biofilme nas amostras. Os filmes deste estudo se degradaram mais rapidamente que o polietileno convencional em todas as condições ambientais testadas. Eles observaram alterações significativas nas propriedades mecânicas, aproximadamente 98% de perda, as quais foram provocadas pela redução da massa molar e por modificações na estrutura química

que ocorreram durante a biodegradação. As cadeias longas de polímero provavelmente foram cortadas em pedaços menores devido à ação de enzimas secretadas por micro-organismos. O fato de os filmes se tornarem frágeis e perderem peso sugere um estágio preliminar de decomposição microbiana que consiste em uma redução da massa molar. As bactérias do gênero *Bacillus* possuem o mecanismo específico de degradação dos polímeros e foram as cepas predominantes de crescimento nesses filmes poliméricos. Da mesma forma, os fungos *Gliocladium viride*, *Aspergillus awamori* e *Mortierella subtilissima*, foram facilmente capazes de colonizar polietileno e polietileno modificado com Bionolle®.

No estudo de Montagna *et al.* (2016), foi avaliada a adição de diferentes concentrações (1, 2 e 3% em peso) de um aditivo pró-degradante orgânico (benzoíla) a filmes de PP, expostos ao envelhecimento natural por 100 dias na primeira etapa da degradação, seguido da biodegradação em solo simulado. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de um aditivo pró-degradante na degradação de polipropileno em dois ambientes diferentes, abiótico (intemperismo natural) e biótico (compostagem). Ao final do processo de degradação combinada, as amostras de PP foram caracterizadas de acordo com suas propriedades morfológicas e físicas, e o CO₂ gerado durante a biodegradação no solo foi monitorado. Verificou-se que as amostras de PP modificadas submetidas à degradação abiótica e biótica mostraram diminuição da massa molar e aumento no grau de cristalinidade, sendo estas mais evidentes nas amostras após a degradação no ambiente natural por 120 dias. A produção de CO₂ para os filmes de PP modificados com o pró-degradante orgânico foi proporcional à redução da massa molar amostras. Esta redução pode ser atribuída à cisão da cadeia devido às condições de intemperismo no qual as amostras foram expostas (envelhecimento natural seguido de biodegradação no solo). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de PP aditivados revelou mudanças na morfologia da superfície com o aumento do tempo de exposição, sendo estas mais pronunciadas após a exposição ao intemperismo natural. O aditivo mostrou-se eficaz no aumento da degradação da PP quando exposto às intempéries naturais e às condições do solo.

Na literatura, existem muitos estudos sobre degradação de plásticos em solo, entretanto, a maioria destes trabalhos utilizam aditivos pró-oxidantes na matriz de polietileno. Por este motivo é de grande importância estudos com aditivos pró-degradantes sem metais de transição em sua composição (devido à preocupação já apresentada em relação a este tipo de aditivo), incorporados na matriz de polipropileno (visto a grande aplicação deste tipo de polímero principalmente no ramo de embalagem).

5.1.2 Resultados e Discussões

5.1.2.1 Caracterizações do solo

A Tabela 5.1 apresenta os valores encontrados para os parâmetros avaliados para a caracterização inicial do solo utilizado no ensaio de degradação. Os valores apresentados estão de acordo com a ISO14855.

Tabela 5.1. Caracterização do solo utilizado no ensaio de degradação.

Parâmetro	Solo DMLU
Umidade (%) b.s.*	37,8
Sólidos voláteis (%)	23,8
C (%)	8,17
N (%)	0,55
H (%)	3,77
COT (%)	7,71
pH	8,11

*b.s.: base seca

5.1.2.2 Características estruturais de PP e blendas

As características estruturais das amostras antes e após o ensaio de degradação em solo estão descritas abaixo. A Figura 5.1 apresenta os espectros de infravermelho da amostra de PP, no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , ao longo do ensaio de degradação em solo. A partir da análise de FTIR foi possível avaliar as alterações na estrutura química do polímero.

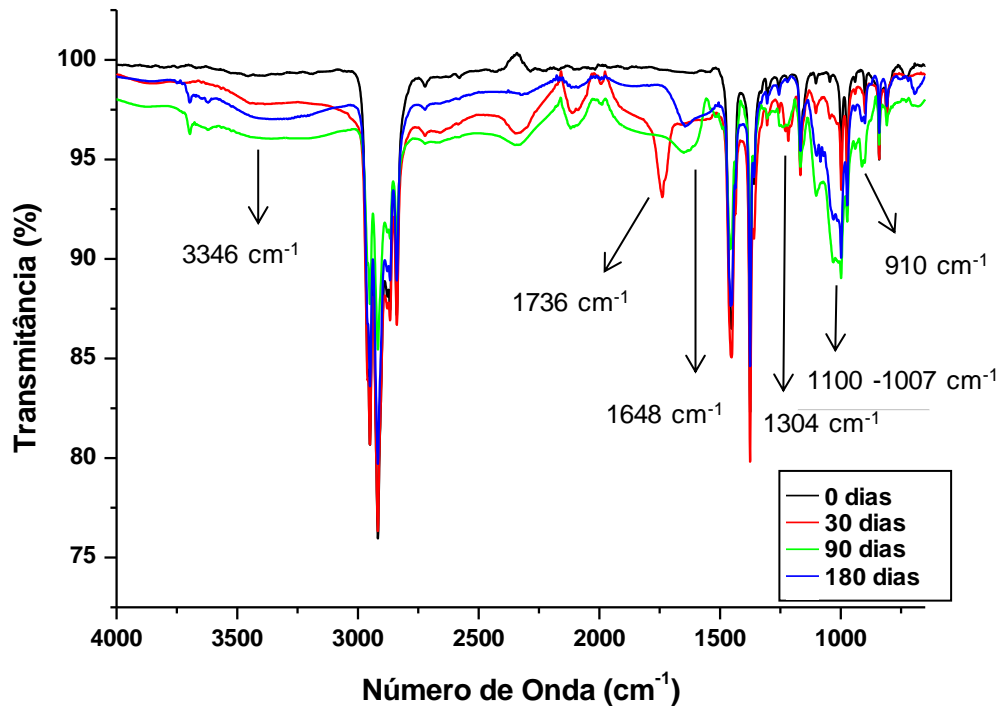


Figura 5.1. Espectros de infravermelho da amostra de PP em diferentes tempos de exposição ao solo.

Conforme observado na Figura 5.1, com o aumento do tempo de exposição há o aumento da intensidade de todas as bandas presentes no espectro. Na região de 3346 cm^{-1} houve o aparecimento de uma banda correspondente a deformação axial do grupo -OH após a exposição ao solo. Do mesmo modo, houve o aparecimento e aumento das bandas em 1648 cm^{-1} , 1304 cm^{-1} , $1100\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ e 910 cm^{-1} atribuídas a grupo etileno insaturado ($\text{C}=\text{C}$), a grupos alquilas (CH_3), a ligação -C-O- de álcoois e ao estiramento da ligação N-O , e a presença do grupo vinila ($\text{-HC}=\text{CH}_2$), respectivamente (Miyazaki *et al.*, 2012; Peixoto *et al.*, 2017; Auta *et al.*, 2018; Skariyachan *et al.*, 2018).

No tempo de 30 dias foi observado o aparecimento da banda correspondente a carbonila (-C=O) de ácidos carboxílicos, na região de 1727 cm^{-1} . Albertsson *et al.* (1987) destacou que o aparecimento do grupo carbonila pode indicar o início da degradação. Além disso, o desaparecimento do grupo carbonila após 30 dias pode ter relação com o consumo destes compostos pelos micro-organismos (Albertsson *et al.*, 1995).

A Figura 5.2 apresenta os espectros de infravermelho antes e após 30, 90 e 180 dias de exposição ao solo das amostras PP-2%Pepzyme (a), PP-4%Pepzyme (b), PP-6%Pepzyme (c), PP-8%Pepzyme (d) e Pepzyme (e), respectivamente.

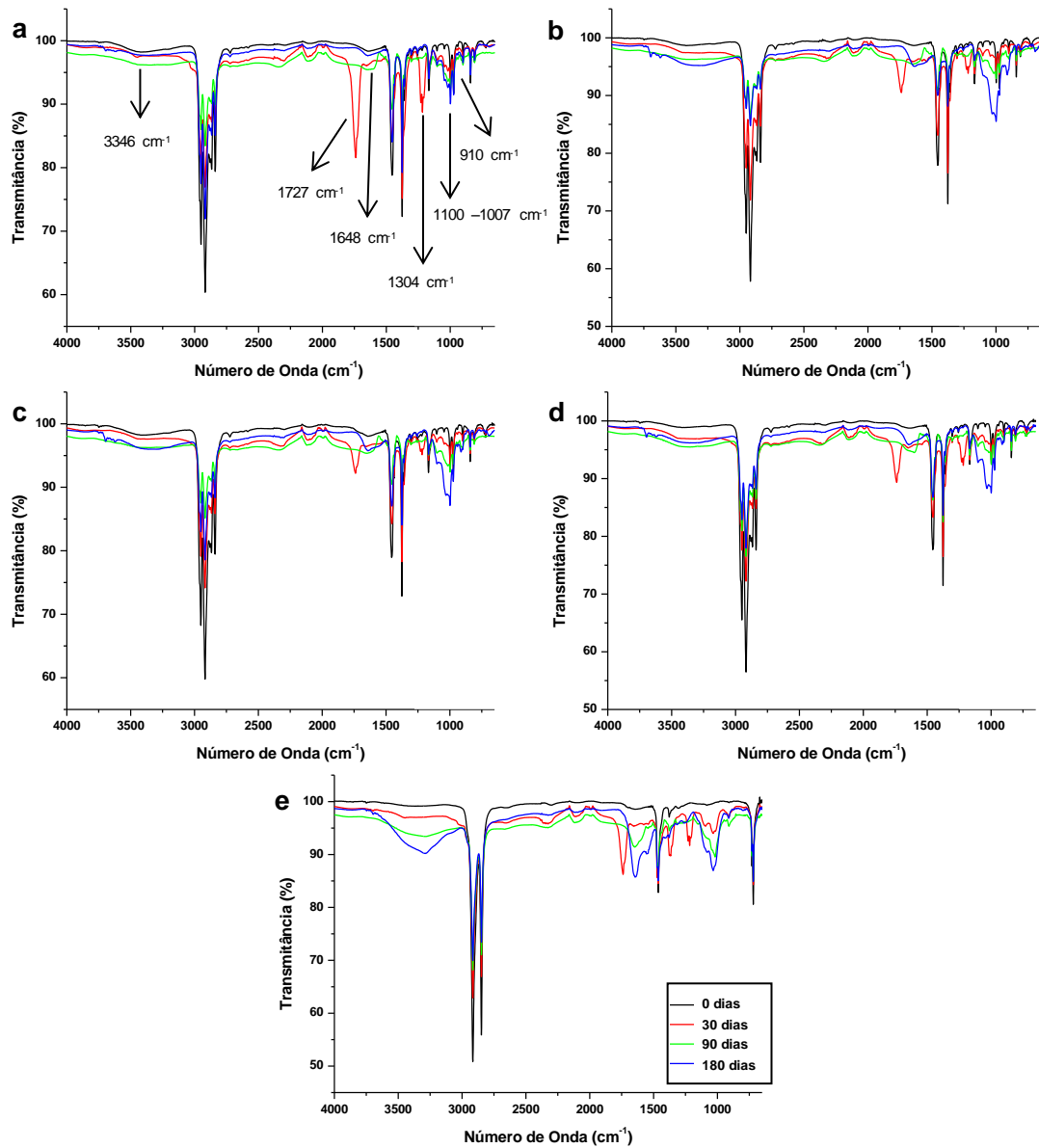


Figura 5.2. Espectros de infravermelho das amostras aditivadas com Pepzyme em diferentes tempos de exposição ao solo. (a) PP-2%Pepzyme, (b) PP-4%Pepzyme, (c) PP-6%Pepzyme, (d) PP-8%Pepzyme, (e) Pepzyme.

A Figura 5.3 apresenta os espectros de infravermelho antes e após 30, 90 e 180 dias de exposição ao solo das amostras PP-2% Eco-One (a), PP-4%Eco-One (b), PP-6%Eco-One (c), PP-8%Eco-One (d) e Eco-One (e), respectivamente.

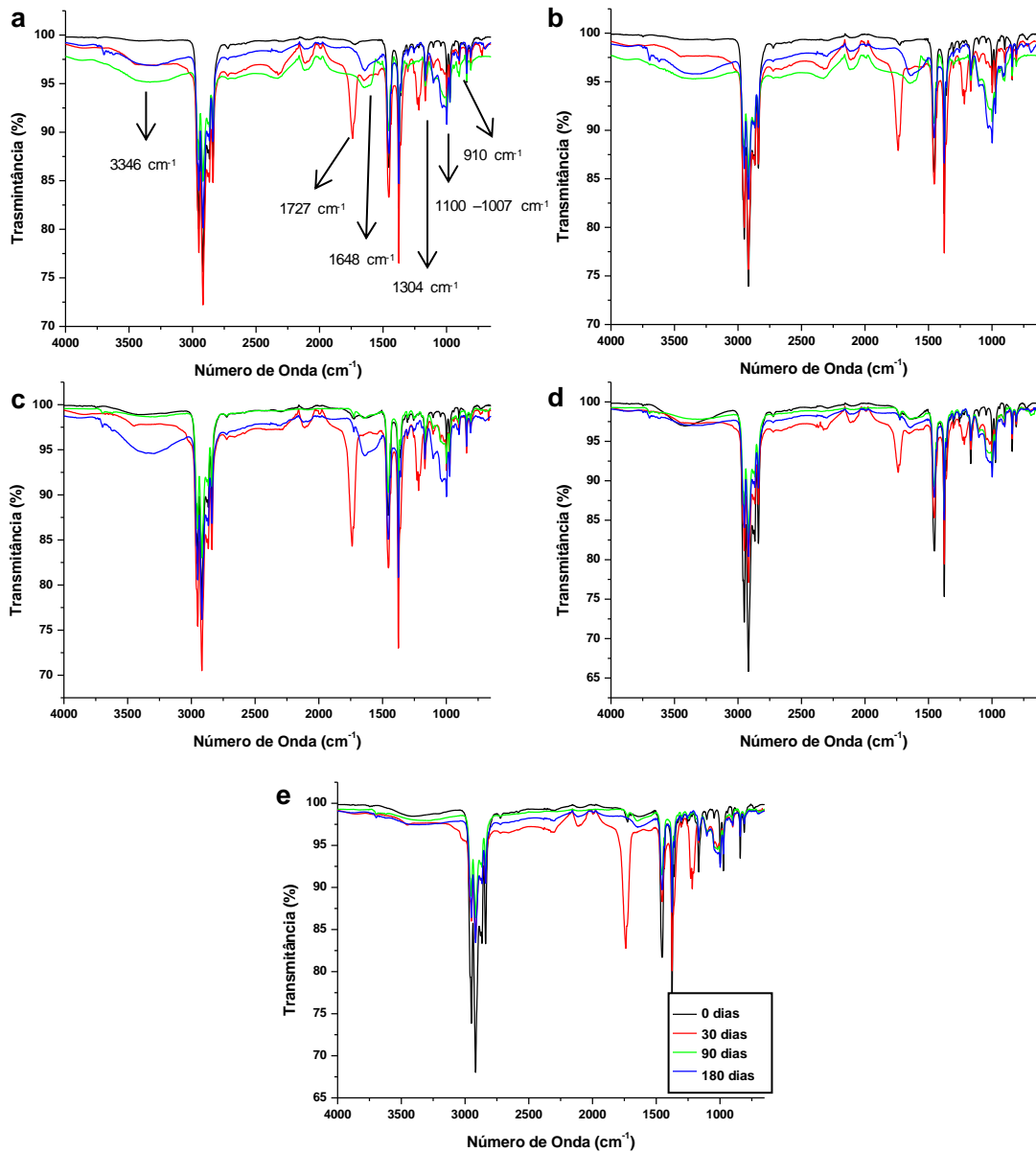


Figura 5.3. Espectros de infravermelho das amostras aditivadas com Pepzyme em diferentes tempos de exposição ao solo. (a) PP-2% Eco-One, (b) PP-4%Eco-One, (c) PP-6%Eco-One, (d) PP-8%Eco-One, (e) Eco-One.

Observando as imagens acima, pode-se verificar que da mesma forma que a amostra de PP, as amostras aditivadas com ambos os aditivos apresentaram aumento da intensidade de todas as bandas presentes no espectro com o aumento

do tempo de exposição ao solo. Avaliando os espectros das amostras com diferentes percentuais de Eco-One pode-se verificar que houve diferença, onde as amostras com menor quantidade de aditivo apresentaram maiores alterações em relação às demais amostras. Enquanto que as amostras aditivas com Pepzyme não apresentaram diferenças expressivas entre si.

Na região de 3346 cm^{-1} , aproximadamente, houve o aumento de uma banda correspondente a deformação axial do grupo -OH. Uma vez que o aditivo possui grupos polares em sua composição, estas modificações podem ser correspondentes à absorção de água, conforme visto por Gulmine *et al.* (2003) e Tavares *et al.* (2017). O aparecimento e aumento da banda em 1648 cm^{-1} foi atribuído a presença de grupo etileno insaturado (C=C), 1304 cm^{-1} a grupos alquilas (CH₃), $1100\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ a ligação -C-O- de álcoois e ao estiramento da ligação N-O e 910 cm^{-1} presença do grupo vinila (-HC=CH₂) (Miyazaki *et al.*, 2012; Peixoto *et al.*, 2017; Auta *et al.*, 2018; Skariyachan *et al.*, 2018).

Segundo Das e Kumar (2015), a banda na região de 910 cm^{-1} pode estar relacionada com a despolimerização causada por micro-organismos. Da mesma forma que para a amostra de PP, houve o aparecimento da banda correspondente a carbonila (-C=O) de ácidos carboxílicos, na região de 1727 cm^{-1} , após 30 dias de ensaio. Albertsson *et al.* (1987) concluiu que os grupos carbonila podem ser produzidos por agentes oxidantes e que são os principais fatores que indicam o início da degradação, sendo atacados por micro-organismos que degradam os segmentos mais curtos de cadeias. Além disso, de acordo com a literatura, o aumento do grupo etileno insaturado, levam a diminuir a hidrofobicidade, facilitando a acessibilidade para a degradação microbiana (Potts *et al.*, 1973).

A partir dos espectros de infravermelho, foram obtidos os índices de carbonila das amostras. A Figura 5.4 apresenta os gráficos do Índice de carbonila em função do tempo de exposição ao solo da amostra de PP e das amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

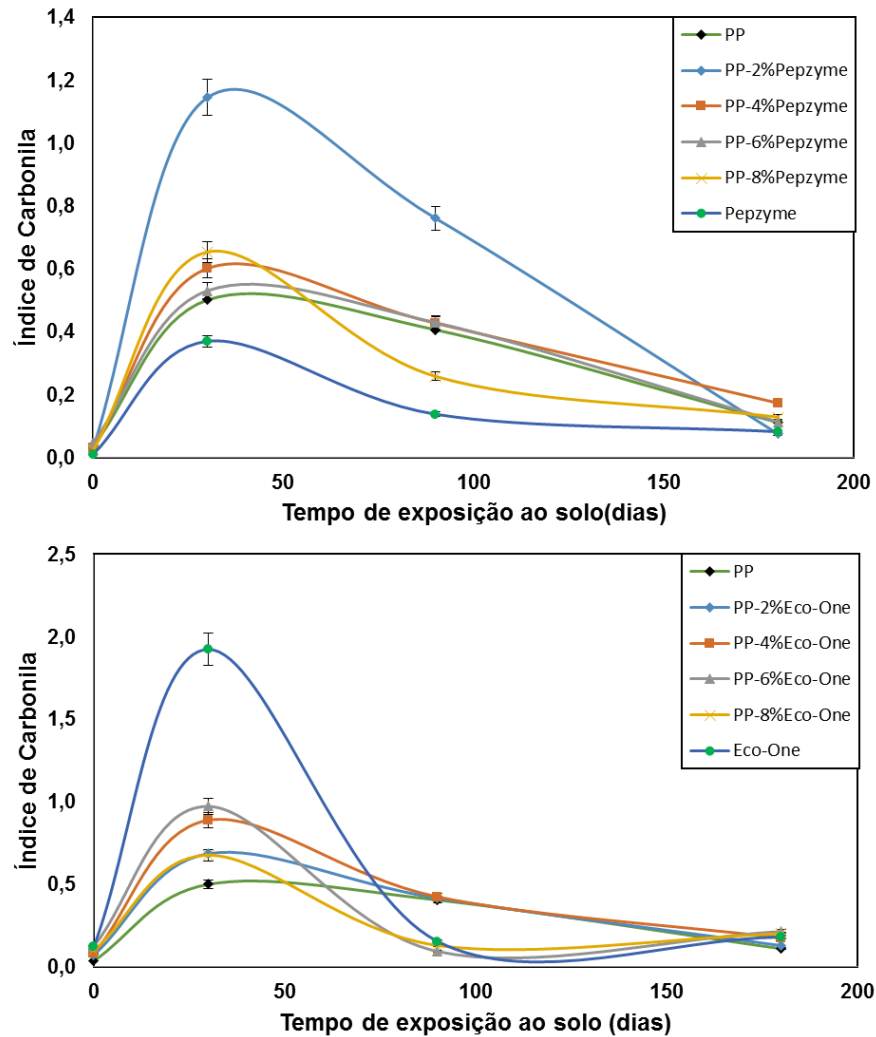


Figura 5.4. Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de exposição ao solo para a amostra de PP e para as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

Observa-se que os comportamentos dos índices de carbonila apresentados nos gráficos para ambos os aditivos, apresentaram-se similares ao observado para o PP. Visto que houve um aumento do CO_i até a amostra retirada após 30 dias de exposição ao solo, seguido de uma diminuição nos tempos seguintes. Este comportamento é esperado, visto que ocorre a formação da carbonila no início da degradação devido à oxidação do material e, posteriormente, os micro-organismos atacam estes segmentos de cadeia (Albertsson *et al.*, 1995). Entretanto deve-se salientar que a variação do índice de carbonila foi maior para as amostras aditivadas em relação ao PP puro. Sendo assim, este comportamento pode ser atribuído à presença dos aditivos na matriz polimérica. Provavelmente, a ação aditiva acelerou a

geração de radicais livres e promoveu eficientemente a cisão da cadeia polimérica (Montagna *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2017).

Avaliado o comportamento de cada aditivo, foi observado que para as amostras aditivadas com Pepzyme, o menor percentual de aditivo (PP-2%Pepzyme) apresentou maior variação do índice de carbonila, enquanto que para as amostras aditivadas com Eco-One, foi à amostra de aditivo puro (Eco-One). Destaca-se também a maior variação o índice de carbonila para as blendas de Eco-One em relação às blendas de Pepzyme.

5.1.2.3 Morfologia

A superfície das amostras antes e após o ensaio de degradação em solo foram avaliadas, a fim de avaliar os possíveis MOs aderidos a mesma. A Figura 5.5 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PP e para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme antes do ensaio de degradação em solo e após 30, 90 e 180 dias de exposição.

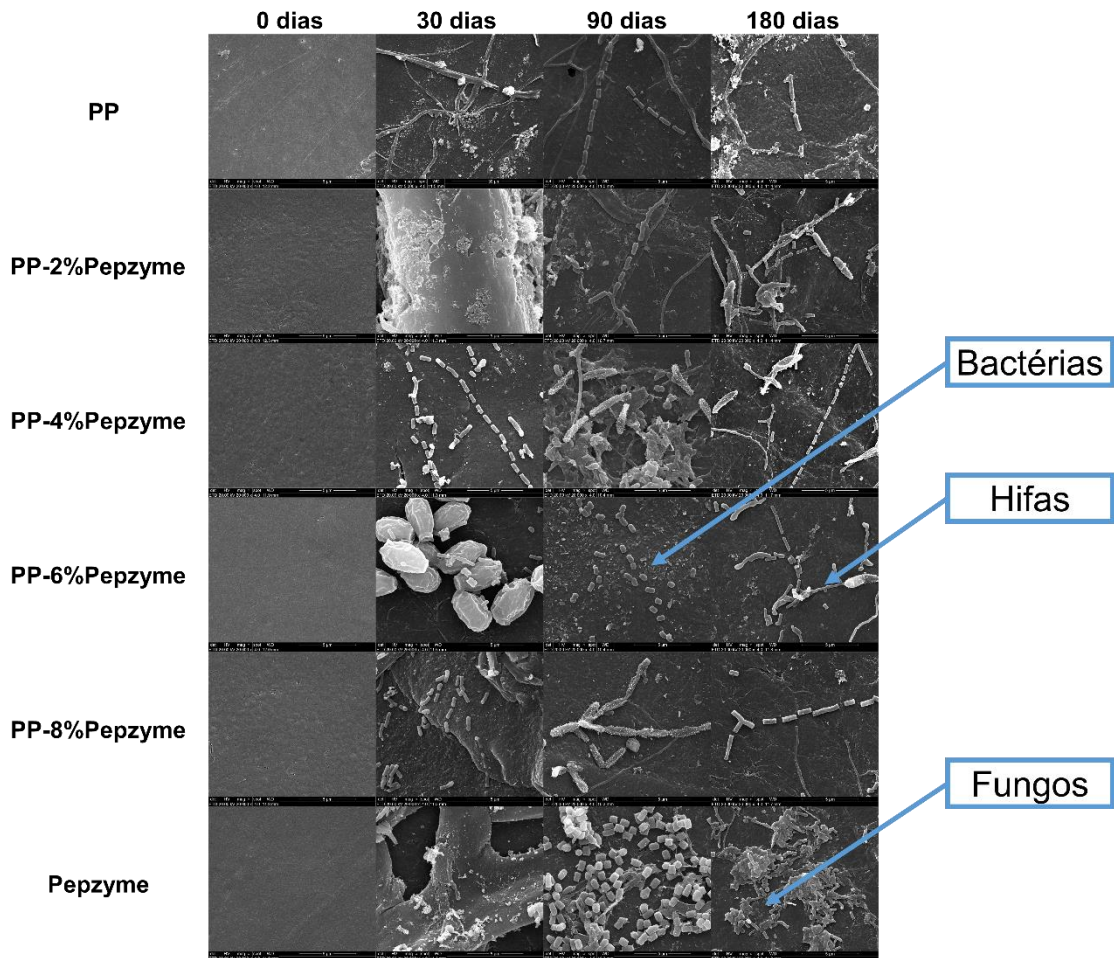


Figura 5.5. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Pepzyme expostas ao solo.

A Figura 5.6 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PP e para as amostras de PP aditivadas com Eco-One antes do ensaio de degradação em solo e após 30, 90 e 180 dias de exposição.

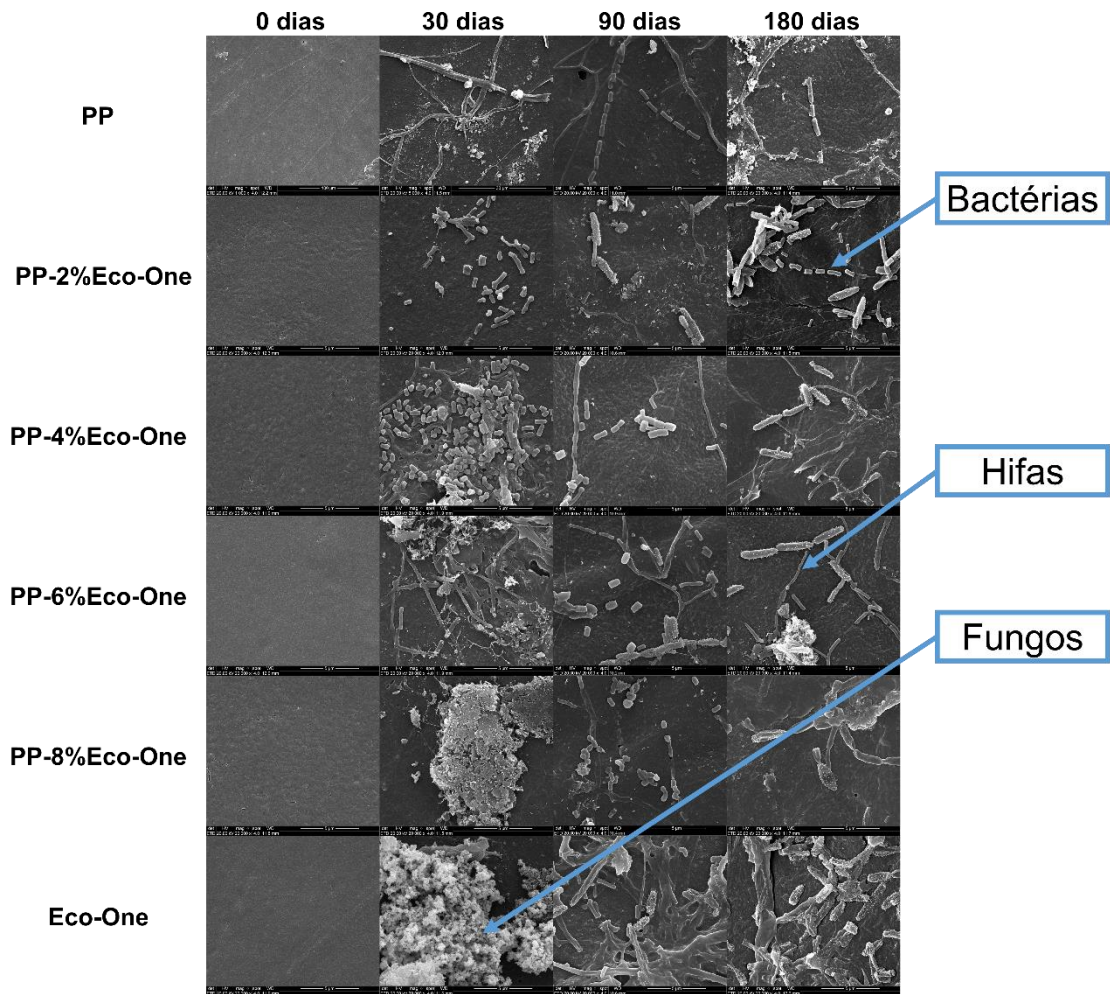


Figura 5.6. Imagens de MEV para as de PP e PP aditivadas com Eco-One expostas ao solo.

Observando as imagens acima, pode-se verificar a presença de alguns micro-organismos aderidos à superfície do PP, porém, mesmo com aumento do tempo de exposição da amostra ao solo, não houve diferença na quantidade de MOs aderidos. Pode-se verificar modificações na superfície de todas as amostras após a exposição ao solo, bem como a presença de algumas bactérias, fungos e hifas, como já descritos na literatura (Matsunaga e Whitney, 2000; Bonhomme *et al.*, 2003; Husarova *et al.*, 2010; Sivan, 2011; Kyaw *et al.*, 2012). Vale salientar que a quantidade de aditivo incorporado nas amostras não teve influência sobre a quantidade de MOs aderidos nas mesmas, visto que a quantidade de micro-organismos presentes na superfície das amostras foi semelhante entre si. Entretanto, as amostras de aditivo puro: Pepzyme e Eco-One apresentaram uma quantidade bem maior de micro-organismos em relação às demais amostras.

Pode-se observar que houve formação de biofilme em todas as amostras após a exposição ao solo. Biofilme ou *microfouling*, é o processo no qual uma comunidade complexa de micro-organismos é estabelecida em uma superfície. Os biofilmes são constituídos por MOs e seus polissacarídeos extracelulares (Ford, 1993; Fletcher, 1996; Neu, 1996; Gu, 2003). A biodegradação depende da formação de biofilme, especificamente uma camada de deposição do micro-organismo e seus polissacarídeos secretados, na superfície do polímero, seguida pela quebra do polímero em oligômeros de baixo peso molecular, provavelmente devido às enzimas secretadas pelos micróbios, e após são facilmente assimilados por eles (Arkatkar *et al.*, 2009).

5.1.2.4 Propriedades térmicas

Os resultados obtidos a partir das análises térmicas serão discutidos abaixo. A Tabela 5.2 apresenta as propriedades térmicas (temperatura de fusão e cristalização (T_f e T_c), entalpia de fusão (ΔH_m), cristalinidade (X%)) obtidas a partir da análise de DSC para a amostra de PP antes do ensaio de degradação com solo e após 90 e 180 dias de exposição.

Tabela 5.2. Propriedades térmicas da amostra de PP.

Amostra	Tempo	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X%
PP	0 dias	164,62 ± 0,18	124,87 ± 0,09	84,64 ± 2,90	40,50 ± 1,12
	90 dias	164,75 ± 0,12	122,38 ± 0,30	82,19 ± 2,21	39,32 ± 1,06
	180 dias	164,20 ± 0,41	121,93 ± 0,54	81,85 ± 0,42	39,16 ± 0,20

A partir dos resultados expressos na Tabela 5.2, observou-se que não houve grandes variações nas propriedades do PP em relação ao tempo exposto, indicando que o ensaio não influenciou nessas propriedades térmicas deste material. A Tabela 5.3 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de DSC para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One antes do ensaio de degradação em solo e após 90 e 180 dias de exposição.

Tabela 5.3. Propriedades térmicas das amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

Amostra	Tempo	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X%
PP-2%Pepzyme	0 dias	164,42 ± 0,29	125,46 ± 0,66	75,80 ± 1,39	36,27 ± 0,67
	90 dias	164,32 ± 0,23	122,42 ± 0,74	81,03 ± 0,30	38,77 ± 0,15
	180 dias	164,69 ± 0,30	122,20 ± 0,65	77,57 ± 0,24	37,11 ± 0,26
PP-4%Pepzyme	0 dias	164,93 ± 0,01	126,48 ± 1,07	77,25 ± 0,21	36,96 ± 0,41
	90 dias	164,60 ± 0,13	125,71 ± 0,35	81,82 ± 0,62	39,15 ± 0,29
	180 dias	164,33 ± 0,23	122,76 ± 0,14	77,52 ± 0,43	37,09 ± 0,54
PP-6%Pepzyme	0 dias	164,89 ± 0,02	124,91 ± 2,02	77,95 ± 1,32	37,30 ± 0,63
	90 dias	164,42 ± 0,28	121,61 ± 0,06	79,16 ± 0,04	37,87 ± 0,02
	180 dias	163,94 ± 0,26	121,61 ± 0,58	81,59 ± 0,41	39,04 ± 0,62
PP-8%Pepzyme	0 dias	164,40 ± 0,03	124,16 ± 0,93	76,46 ± 0,24	36,58 ± 0,12
	90 dias	163,12 ± 0,22	119,25 ± 0,01	75,72 ± 0,95	36,23 ± 0,45
	180 dias	162,05 ± 0,56	117,66 ± 0,47	75,67 ± 1,65	36,21 ± 0,79
Pepzyme	0 dias	104,30 ± 0,01	92,05 ± 0,01	88,44 ± 1,00	42,32 ± 0,48
	90 dias	104,73 ± 0,03	91,78 ± 0,02	97,36 ± 3,46	45,54 ± 1,65
	180 dias	104,92 ± 0,26	91,80 ± 0,50	100,80 ± 0,49	48,23 ± 0,23
PP-2%Eco-One	0 dias	162,50 ± 0,02	119,73 ± 0,11	78,69 ± 3,08	37,65 ± 1,47
	90 dias	163,21 ± 0,08	120,92 ± 0,35	83,26 ± 1,20	39,83 ± 0,57
	180 dias	162,82 ± 0,09	119,17 ± 0,53	80,82 ± 0,46	38,67 ± 0,21
PP-4%Eco-One	0 dias	163,01 ± 0,64	120,39 ± 0,01	77,77 ± 1,65	37,21 ± 0,79
	90 dias	163,09 ± 0,14	120,08 ± 0,28	82,70 ± 2,72	39,57 ± 1,30
	180 dias	162,07 ± 0,30	119,08 ± 0,48	80,61 ± 0,34	38,57 ± 0,15
PP-6%Eco-One	0 dias	165,07 ± 0,24	120,68 ± 1,70	77,93 ± 0,66	37,28 ± 0,31
	90 dias	165,14 ± 0,01	120,78 ± 0,22	84,74 ± 1,42	40,54 ± 0,68
	180 dias	166,22 ± 0,61	119,49 ± 0,85	82,49 ± 0,41	39,47 ± 0,22
PP-8%Eco-One	0 dias	163,28 ± 0,14	120,18 ± 0,45	76,80 ± 1,90	36,75 ± 0,91
	90 dias	163,96 ± 0,25	121,94 ± 1,32	85,36 ± 1,24	40,84 ± 0,60
	180 dias	163,59 ± 0,30	121,31 ± 0,27	82,33 ± 2,35	39,39 ± 1,13
Eco-One	0 dias	162,42 ± 0,01	115,26 ± 0,03	71,52 ± 0,34	34,22 ± 0,16
	90 dias	161,71 ± 0,05	115,75 ± 0,04	70,26 ± 3,67	33,61 ± 1,19
	180 dias	162,00 ± 0,62	115,47 ± 0,47	71,84 ± 0,48	34,37 ± 0,22

De forma geral, para as amostras aditivadas com Pepzyme, não foram observadas alterações na T_f das amostras após a exposição ao solo, entretanto, houve um decréscimo da T_c , podendo estar relacionado à redução da massa molar do polímero, devido à degradação (Chawla *et al.*, 2006). Ao mesmo tempo, para as amostras aditivadas com Eco-One, foi observado que tanto a T_f quanto a T_c mantiveram-se constante após a exposição ao solo. Estes dados podem indicar que o aditivo não influencia nas propriedades térmicas no material.

Em relação à cristalinidade, foi verificado um aumento da mesma após o ensaio de degradação com exceção das amostras PP-8%Pepzyme e Eco-One. Destaca-se também que o aumento da cristalinidade foi maior para as amostras aditivadas com Eco-One (até 11,1% de aumento contra 7,6). A partir dos valores do grau de cristalinidade, pode-se fazer uma associação com a degradação do polímero. Como as cisões de cadeia na fase amorfa podem estimular o processo de cristalização, um aumento no conteúdo cristalino de um polímero semicristalino deve ser considerado como sinal de degradação. Sabe-se da literatura que, em polímeros semicristalinos, a degradação começa na fase amorfa e nas regiões interfaciais, levando a um aumento no número de cristais. Este comportamento pode estar associado à alta atividade microbiana na fase amorfa e nos cristais menores (Cadenato *et al.*, 2006; Longo *et al.*, 2011; Sheik *et al.*, 2015).

A Tabela 5.4 apresenta os valores das temperaturas T_{10} (temperatura com 10% de perda de massa), T_{50} (temperatura com 50% de perda de massa) e $T_{m\acute{a}x}$ (temperatura máxima de degradação) de degradação, obtidas a partir da análise de TGA para a amostra de PP antes do ensaio de degradação com solo e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.7 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.4. Temperaturas de degradação da amostra de PP.

Amostra	Tempo	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
PP	0 dias	439,33 ± 1,61	468,07 ± 1,52	472,60 ± 0,54
	90 dias	426,43 ± 0,93	454,22 ± 0,02	459,84 ± 0,47
	180 dias	425,66 ± 0,47	453,79 ± 0,47	458,80 ± 0,01

* T_{10} : temperatura com 10% de perda de massa; T_{50} : temperatura com 50% de perda de massa; $T_{m\acute{a}x}$: temperatura máxima de degradação.

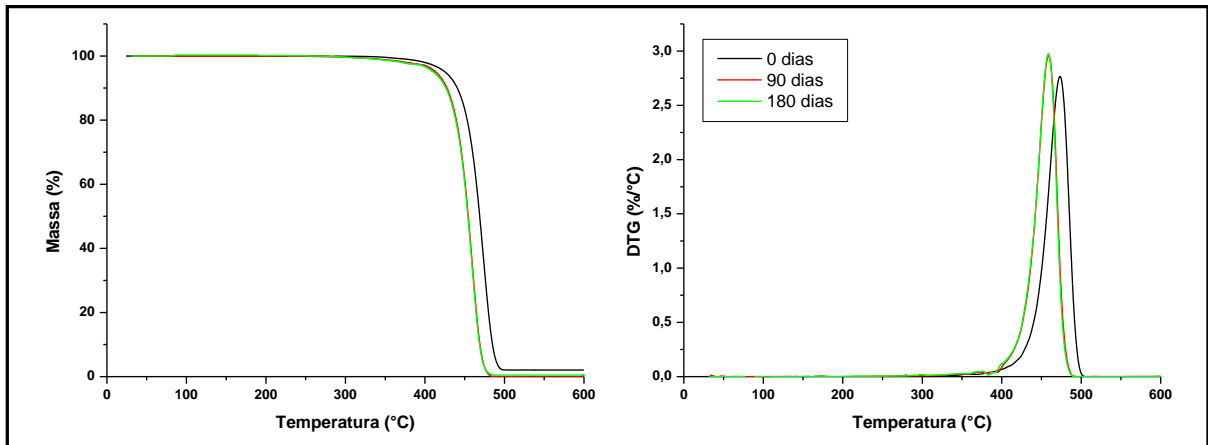


Figura 5.7. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP puro.

As temperaturas de degradação da amostra de PP não apresentaram variação em função do tempo de exposição ao solo. O PP não apresenta ramificações em sua macromolécula, mas substituintes CH_3 em cada unidade repetitiva, com uma mesma configuração ao longo da cadeia polimérica (polímero isotático). Assim, este polímero exibe um único centro de ruptura e, conseqüentemente, um único estágio de degradação, conforme observado na Figura 5.7 (Valle *et al.*, 2004).

A Tabela 5.5 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de TGA para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme antes do ensaio de degradação com solo e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.8 apresenta as curvas de TG/DTG para as amostras antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.5. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Pepzyme.

Amostra	Tempo	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{máx} (°C)
PP-2%Pepzyme	0 dias	400,72 ± 1,05	445,48 ± 0,82	455,24 ± 0,60
	90 dias	426,43 ± 0,93	454,22 ± 0,01	460,17 ± 0,02
	180 dias	415,50 ± 0,71	448,02 ± 0,61	453,31 ± 0,32
PP-4%Pepzyme	0 dias	421,95 ± 0,46	450,65 ± 0,59	455,24 ± 0,41
	90 dias	429,08 ± 1,87	455,21 ± 0,47	460,17 ± 0,03
	180 dias	423,36 ± 0,35	450,02 ± 0,54	454,56 ± 0,12
PP-6%Pepzyme	0 dias	423,10 ± 0,46	449,50 ± 0,21	455,24 ± 0,16
	90 dias	426,76 ± 1,40	454,88 ± 0,01	459,84 ± 0,47
	180 dias	422,09 ± 0,78	449,88 ± 0,41	455,12 ± 0,19
PP-8%Pepzyme	0 dias	425,77 ± 0,94	455,21 ± 0,47	459,51 ± 0,01
	90 dias	428,36 ± 0,39	455,58 ± 0,28	460,88 ± 0,72
	180 dias	426,34 ± 0,95	455,12 ± 0,47	459,81 ± 0,47
Pepzyme	0 dias	419,15 ± 1,87	468,45 ± 0,47	474,40 ± 0,47
	90 dias	438,57 ± 0,54	469,44 ± 0,01	475,11 ± 0,54
	180 dias	433,57 ± 0,74	468,63 ± 0,98	469,30 ± 0,48

* T₁₀: temperatura com 10% de perda de massa; T₅₀: temperatura com 50% de perda de massa; T_{máx}: temperatura máxima de degradação.

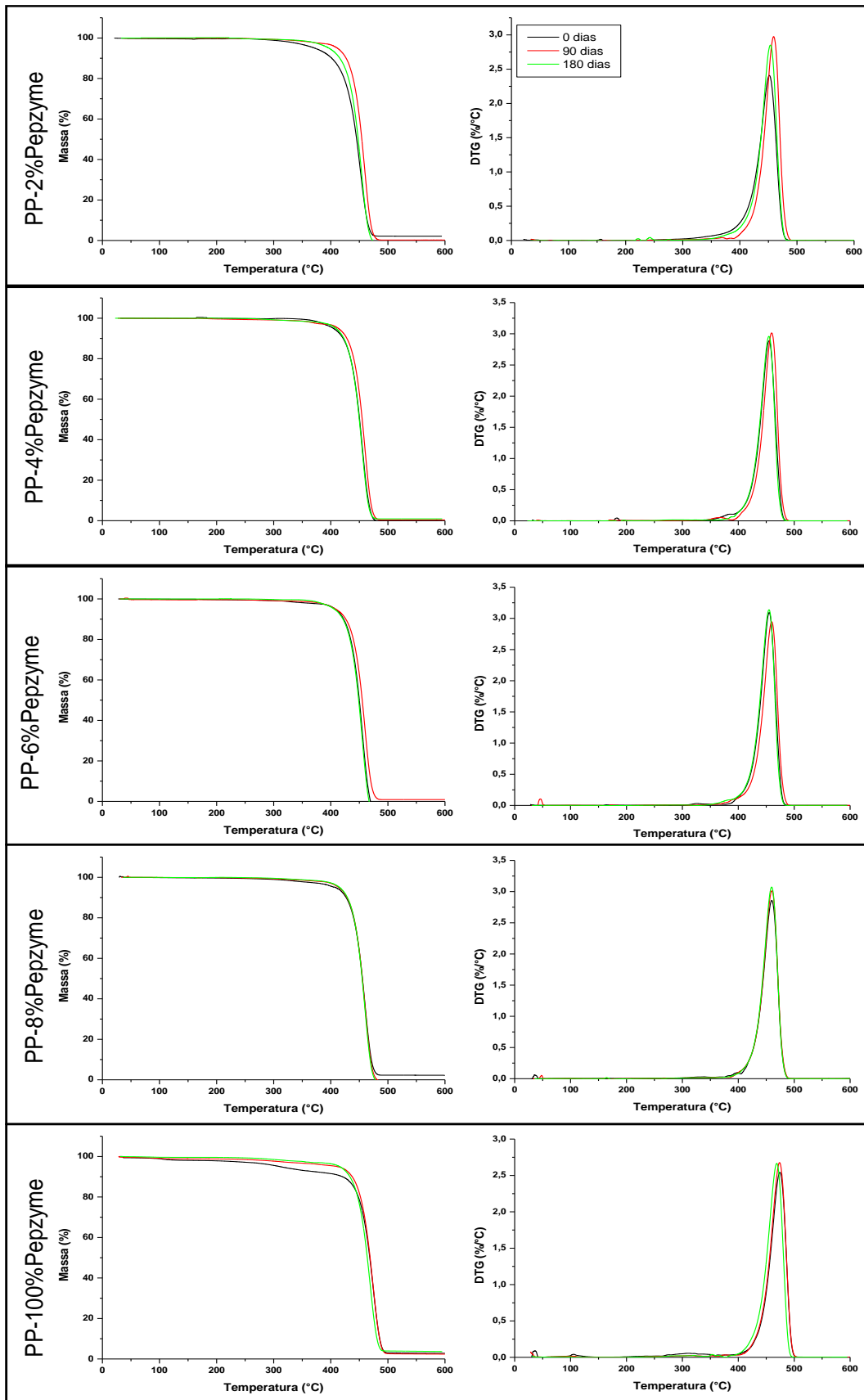


Figura 5.8. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Pepzyme.

Observando os dados apresentados na Tabela 5.5, verificou-se que de forma geral, as amostras apresentaram um aumento das temperaturas de degradação após 90 dias de ensaio, seguido de uma diminuição em 180 dias. Sendo assim, pode-se deduzir que a ação aditiva tornou o polímero mais estável termicamente, visto que após a exposição ao meio as temperaturas de degradação foram maiores ou iguais as iniciais (Roy *et al.*, 2007). Da mesma forma, observando a Figura 5.8, verifica-se que as amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico, mesmo após a exposição ao solo, apresentando apenas um estágio de degradação.

A Tabela 5.6 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de TGA para as amostras de PP aditivadas com Eco-One antes do ensaio de degradação com solo e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.9 apresenta as curvas de TG/DTG para as amostras antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.6. Propriedades térmicas da amostra de PP aditivadas com Eco-One.

Amostra	Tempo	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{máx} (°C)
PP-2%Eco-One	0 dias	427,98 ± 0,54	465,42 ± 1,07	472,60 ± 0,54
	90 dias	423,45 ± 1,61	453,69 ± 0,54	459,37 ± 1,07
	180 dias	418,53 ± 0,56	448,78 ± 0,19	454,07 ± 0,07
PP-4%Eco-One	0 dias	418,51 ± 0,61	448,93 ± 0,78	454,09 ± 0,04
	90 dias	410,38 ± 0,91	449,53 ± 0,49	445,61 ± 0,25
	180 dias	413,72 ± 0,61	447,75 ± 0,55	443,99 ± 0,27
PP-6%Eco-One	0 dias	416,22 ± 0,30	448,35 ± 0,22	453,52 ± 0,19
	90 dias	416,69 ± 0,09	449,45 ± 0,91	453,99 ± 0,52
	180 dias	409,75 ± 0,12	446,32 ± 0,82	454,56 ± 0,45
PP-8%Eco-One	0 dias	424,16 ± 0,69	449,53 ± 0,15	457,85 ± 0,21
	90 dias	424,96 ± 0,53	444,07 ± 0,01	457,36 ± 0,01
	180 dias	424,66 ± 1,89	444,45 ± 0,47	458,14 ± 0,47
Eco-One	0 dias	383,36 ± 2,02	462,39 ± 0,03	473,73 ± 0,01
	90 dias	349,71 ± 0,60	443,48 ± 0,14	454,83 ± 0,08
	180 dias	347,57 ± 0,99	444,35 ± 0,38	455,69 ± 0,17

* T₁₀: temperatura com 10% de perda de massa; T₅₀: temperatura com 50% de perda de massa; T_{máx}: temperatura máxima de degradação.

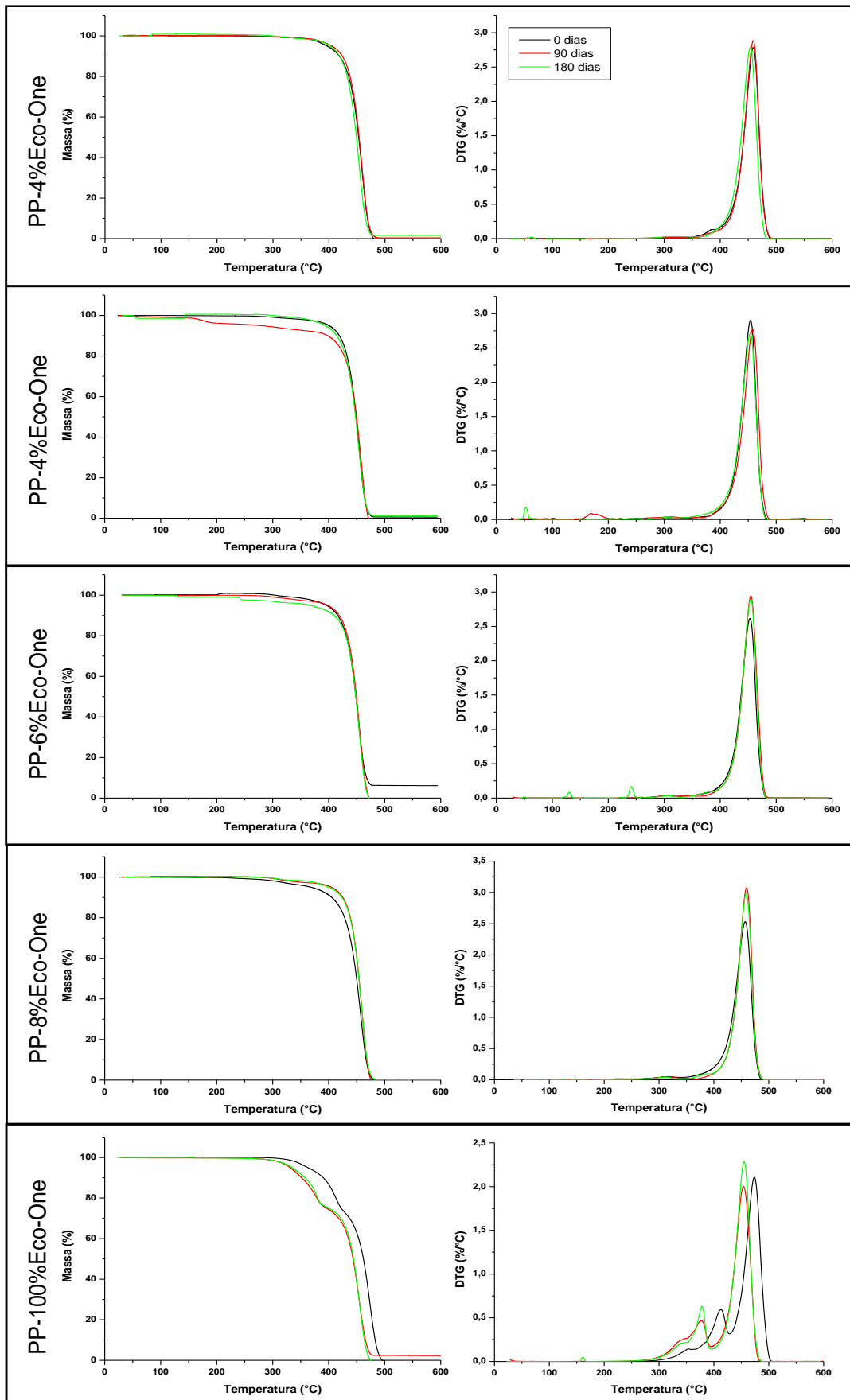


Figura 5.9. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Eco-One.

Avaliando os resultados obtidos a partir da análise de TGA para as amostras aditivadas com Eco-One expostas ao solo, foi observado um decréscimo nas temperaturas de degradação. Este perfil pode ser atribuído à incorporação do aditivo na cadeia polimérica, visto que estas alterações foram mais expressivas na amostra de aditivo puro (Eco-One). O aditivo propicia a degradação do polímero, que ocorre *através da* cisão da cadeia. Assim, as cadeias mais curtas que são formadas a partir deste processo requerem menos energia para degradar, o que explica os resultados obtidos (Roy *et al.*, 2007; Ramos *et al.*, 2012; Tavares *et al.*, 2017).

Avaliando a Figura 5.9, pode-se observar que as blendas aditivadas com Eco-One apresentaram dois estágios de degradação após a exposição ao solo. A amostra de aditivo puro (Eco-One) apresentou mais de um estágio de degradação antes da exposição ao solo. Segundo alguns autores, o primeiro passo corresponde à degradação inicial dos compostos derivados do pró-degradante, e o segundo passo corresponde à degradação térmica da matriz polimérica (PP) (Ramos *et al.*, 2012; Tavares *et al.*, 2017).

5.1.3 Considerações Finais

Avaliando os resultados apresentados e discutidos no Capítulo 1 sobre o Ensaio de Degradação em Solo, destaca-se:

- Todas as amostras apresentaram modificações estruturais após o ensaio de degradação, que indicam a ocorrência do processo de degradação do material. As blendas de Eco-One com menores percentuais mostraram maiores alterações estruturais para a análise de infravermelho, enquanto que as blendas de Pepzyme tiveram comportamentos similares entre si;
- O índice de carbonila de todas as amostras apresentou aumento nos primeiros dias de ensaio, seguido de uma diminuição com o aumento do tempo. Os maiores valores encontrados foram para as blendas com maiores percentuais de Eco-One e menores percentuais de Pepzyme. As amostras aditivadas com Eco-One mostraram a maior variação do CO₂;

- A análise de MEV mostrou que houve formação de biofilme em todas as amostras;
- As blendas de Pepzyme apresentaram menor T_c após a exposição ao solo, enquanto que as blendas de Eco-One não apresentaram alterações nas propriedades térmicas;
- A cristalinidade das amostras aditivadas sofreu um aumento após a exposição ao solo, sendo as blendas com Eco-One as que apresentaram maior aumento (até 11,1% de aumento contra 7,6);
- As temperaturas de degradação das amostras aditivadas com Pepzyme foram maiores após o ensaio de degradação. Ao mesmo tempo as amostras aditivadas com Eco-One apresentaram diminuição das temperaturas de degradação, além de apresentarem 2 estágios de degradação;
- Destaca-se que os resultados de todas as análises formam mais expressivos para as amostras aditivadas em relação ao PP puro.

5.2 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM ÁGUA DOCE

5.2.1 Revisão Bibliográfica

Chiellini *et al.* (2007) em seu trabalho, relataram os resultados obtidos em uma investigação sobre a biodegradação em meio aquoso com pré-oxidação térmica em amostras de filmes de PEBD contendo aditivos pró-oxidantes. Amostras de filmes de PEBD termicamente oxidadas foram submetidas ao efeito da flora de micro-organismos presentes na água do rio. A biodegradação eficaz foi avaliada pelo monitoramento da quantidade de CO₂ produzido ao longo do tempo, através do teste respirométrico. Níveis de biodegradação de 12 até 48% para os fragmentos degradados foram detectados em um período de tempo de 100 dias.

Villamizar e Morillas (2018), avaliaram a degradabilidade do polietileno de alta densidade convencional e oxidegradável em ambientes marinhos, água doce e ao ar livre (ambientes tropicais). Amostras desses plásticos, com e sem prévia degradação abiótica, foram expostas ao intemperismo direto no Mar do Caribe e no rio Magdalena, na Colômbia. A degradação foi avaliada durante seis meses pela formação de grupos carbonila, diminuição do alongamento na ruptura e evidência visual de deterioração. Foi verificada a degradação mais rápida em condições de ambientes tropicais, seguido de água marinhas e água doce, evidenciando que UV e temperatura são os promotores mais relevantes de degradação, especialmente para plásticos oxidegradáveis, como evidenciado pelo aumento do índice de carbonila. Em ambientes aquosos, todas as amostras apresentaram formação de biofilme e, em alguns casos, rachaduras e fragmentação, especialmente em PEAD oxidegradável no ambiente marinho. O processo de degradação dos plásticos oxidegradáveis foi maior em relação aos convencionais.

Existem poucos trabalhos disponíveis na literatura sobre degradação de plásticos (principalmente com PP) em meios de água doce. Visto isso, é fundamental a realização de pesquisas nesta área, com aditivos pró-degradantes que acelerem a degradação destes materiais, pois grande parte dos resíduos plásticos gerados são dispostos em rios e lagos, sendo esta uma grande preocupação ambiental.

5.2.2 Resultados e Discussões

5.2.2.1 Caracterizações da água doce

A Tabela 5.7 apresenta os valores encontrados para os parâmetros avaliados para a caracterização inicial da água doce utilizada no ensaio de degradação.

Tabela 5.7. Caracterização da água doce utilizada no ensaio de degradação.

Parâmetro	Água doce
DQO (mg/L)	109
DBO (mg/L)	20
Coliformes totais (NMP/100mL)	$2,4 \times 10^3$
Coliformes fecais (NMP/100mL)	$2,0 \times 10^2$
Turbidez (NTU)	55,3
pH	7,32

5.2.2.2 Características estruturais de PP e blendas

As características estruturais das amostras de polipropileno e as blendas antes e após o ensaio de degradação em água doce estão descritas a seguir. A Figura 5.10 apresenta os espectros de infravermelho da amostra de PP antes e após a exposição à água doce.

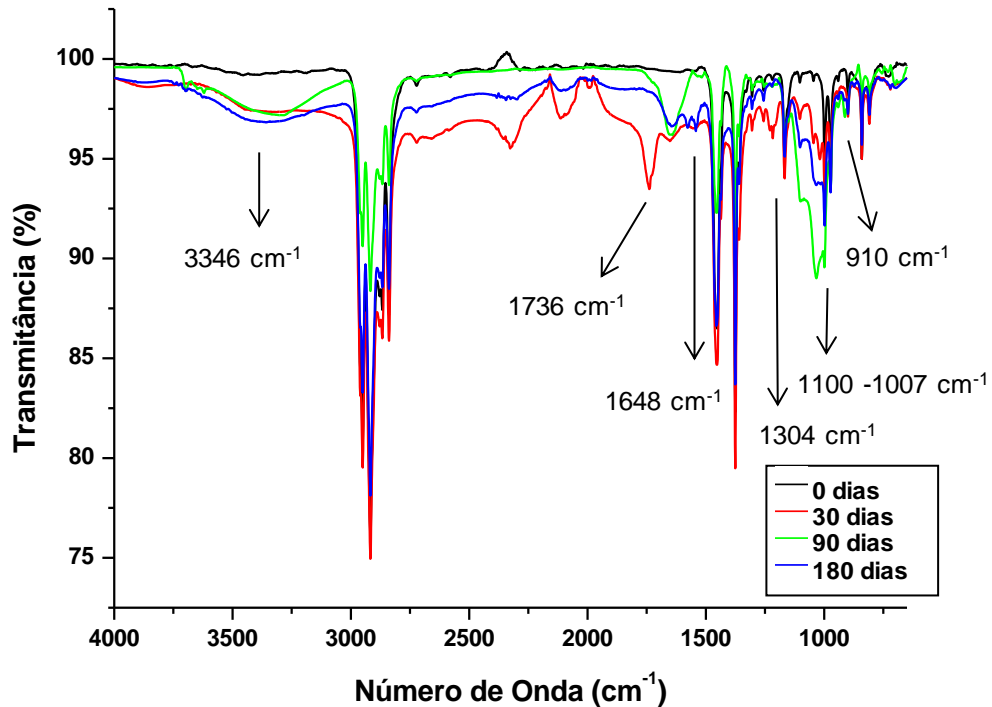


Figura 5.10. Espectros de infravermelho da amostra de PP em diferentes tempos de exposição a água doce.

Como pode-se observar a partir do espectro, o aumento do tempo de exposição da amostra ocasionou um aumento da intensidade de todas as bandas de absorção. Na região de 3346 cm^{-1} houve o aparecimento de uma banda correspondente a deformação axial do grupo -OH . Segundo a literatura, o aparecimento e aumento das bandas em 1648 cm^{-1} , 1304 cm^{-1} e $1100\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à presença do grupo etileno insaturado ($\text{C}=\text{C}$), grupos alquilas (CH_3), a ligação -C-O- de álcoois e ao estiramento da ligação N-O , respectivamente (Miyazaki *et al.*, 2012; Peixoto *et al.*, 2017; Auta *et al.*, 2018; Skariyachan *et al.*, 2018). A banda correspondente ao grupo etileno pode ser responsável por propiciar a acessibilidade para a degradação microbiana (Potts *et al.*, 1973).

A Figura 5.11 apresenta os espectros de infravermelho antes e após 30, 90 e 180 dias de exposição à água doce das amostras PP-2%Pepzyme (a), PP-4%Pepzyme (b), PP-6%Pepzyme (c), PP-8%Pepzyme (d) e Pepzyme (e), respectivamente.

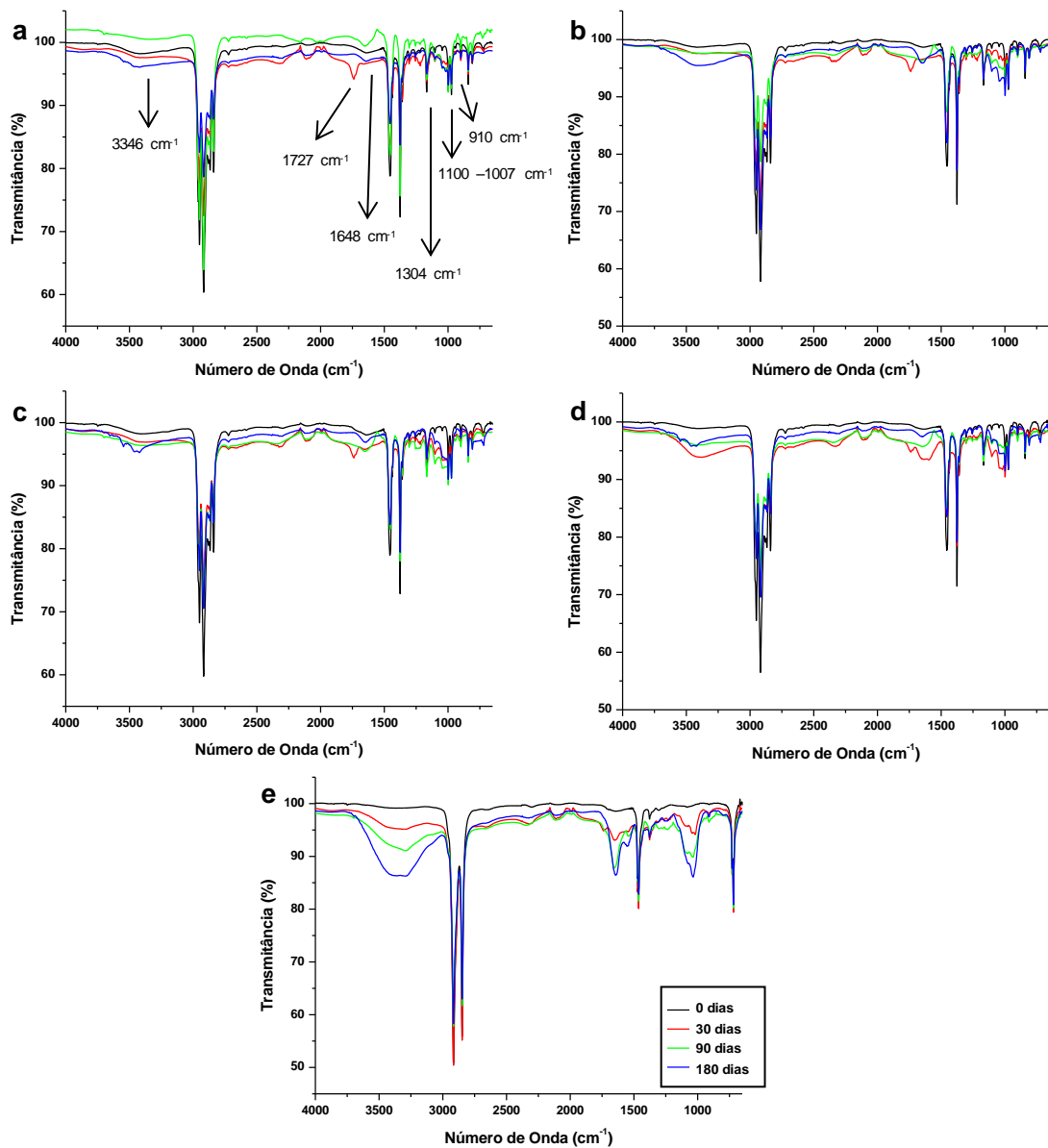


Figura 5.11. Espectro de infravermelho da amostra aditivadas com Pepzyme em diferentes tempos de exposição à água doce. (a) PP-2%Pepzyme, (b) PP-4%Pepzyme, (c) PP-6%Pepzyme, (d) PP-8%Pepzyme, (e) Pepzyme.

A Figura 5.12 apresenta os espectros de infravermelho antes e após 60, 120 e 180 dias de exposição à água doce das amostras PP-2%Eco-One (a), PP-4%Eco-One (b), PP-6%Eco-One (c), PP-8%Eco-One (d) e Eco-One (e), respectivamente.

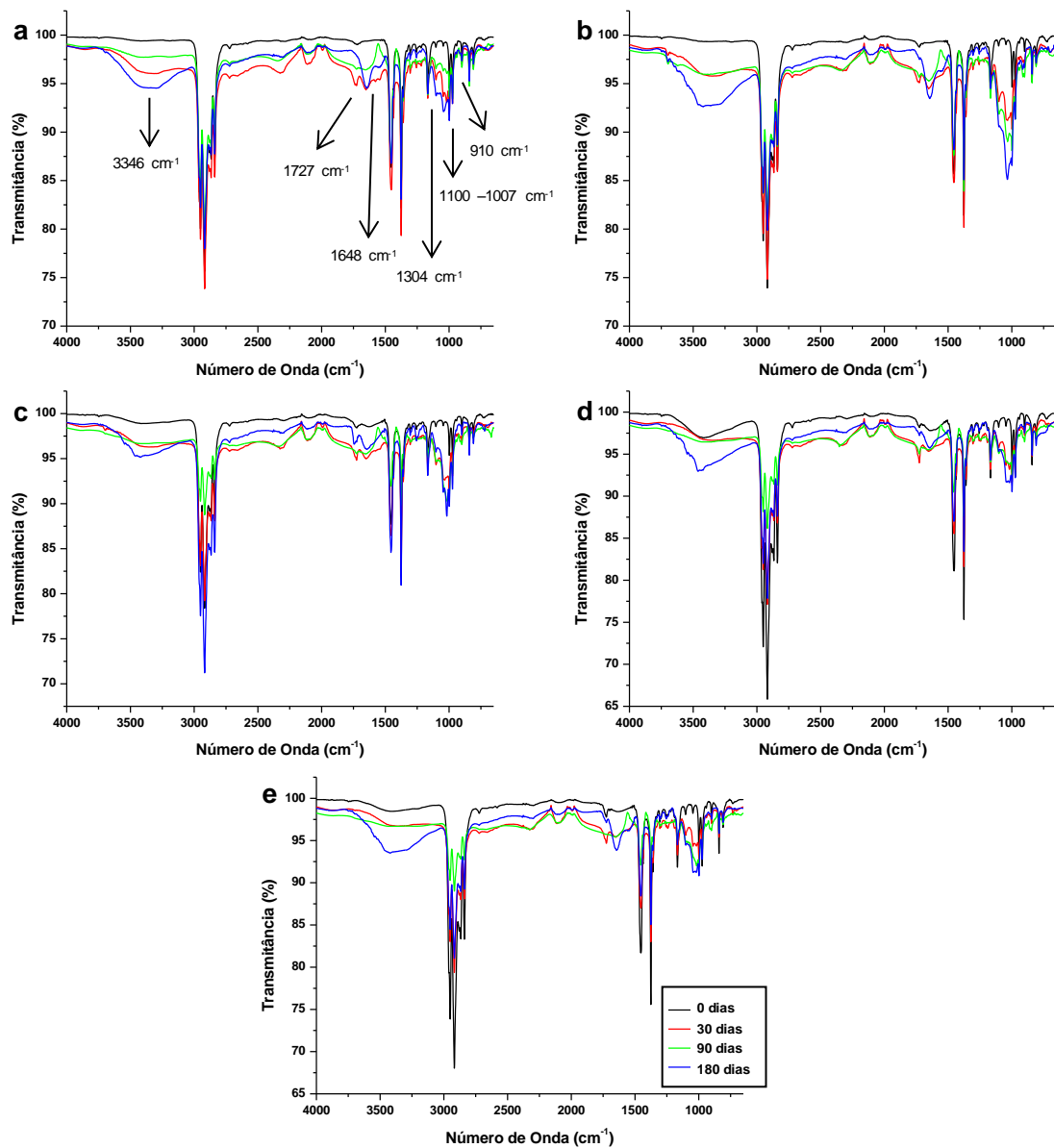


Figura 5.12. Espectro de infravermelho da amostra aditivadas com Eco-One em diferentes tempos de exposição à água doce. (a) PP-2% Eco-One, (b) PP-4% Eco-One, (c) PP-6% Eco-One, (d) PP-8% Eco-One, (e) Eco-One.

A partir dos espectros apresentados, pode-se observar que da mesma forma que a amostra de PP, as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One apresentaram aumento da intensidade de todas as bandas presentes no espectro com o aumento do tempo de exposição à água doce. Entretanto, quando foi comparado as amostras com diferentes percentuais de aditivo Pepzyme, verificou-se que não houve grande diferença entre as blendas. Porém, vale salientar que o espectro do aditivo Pepzyme (Pepzyme) apresentou modificações estruturais mais

intensas em relação às demais amostras. Quanto ao aditivo Eco-One, os espectros das amostras com maiores percentuais deste aditivo apresentaram maiores modificações estruturais após o ensaio de degradação em água doce.

Na região de 3346 cm^{-1} , aproximadamente, houve o leve aumento de uma banda correspondente à deformação axial do grupo -OH, e isto pode ser atribuído à absorção de água devido a presença de grupos polares na composição do aditivo (Gulmine *et al.*, 2003; Tavares *et al.* 2017).

O aparecimento e aumento da banda 1648 cm^{-1} está relacionada a presença na estrutura do grupo etileno insaturado (C=C), 1304 cm^{-1} a grupos alquilas (CH_3), $1100\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ a ligação -C-O- de álcoois e ao estiramento da ligação N-O e 910 cm^{-1} presença de do grupo vinila ($-\text{HC}=\text{CH}_2$) (Miyazaki *et al.*, 2012; Peixoto *et al.*, 2017; Auta *et al.*, 2018; Skariyachan *et al.*, 2018). Na análise dos materiais, em contato com a água doce por 30 dias, foi verificado o aparecimento da banda correspondente a carbonila (-C=O) de ácidos carboxílicos, região de 1727 cm^{-1} , que está associada ao início do processo de degradação do material.

A partir dos espectros de infravermelho, foram obtidos os índices de carbonila das amostras. A Figura 5.13 apresenta os gráficos do Índice de carbonila em função do tempo de exposição a água doce da amostra de PP e das amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

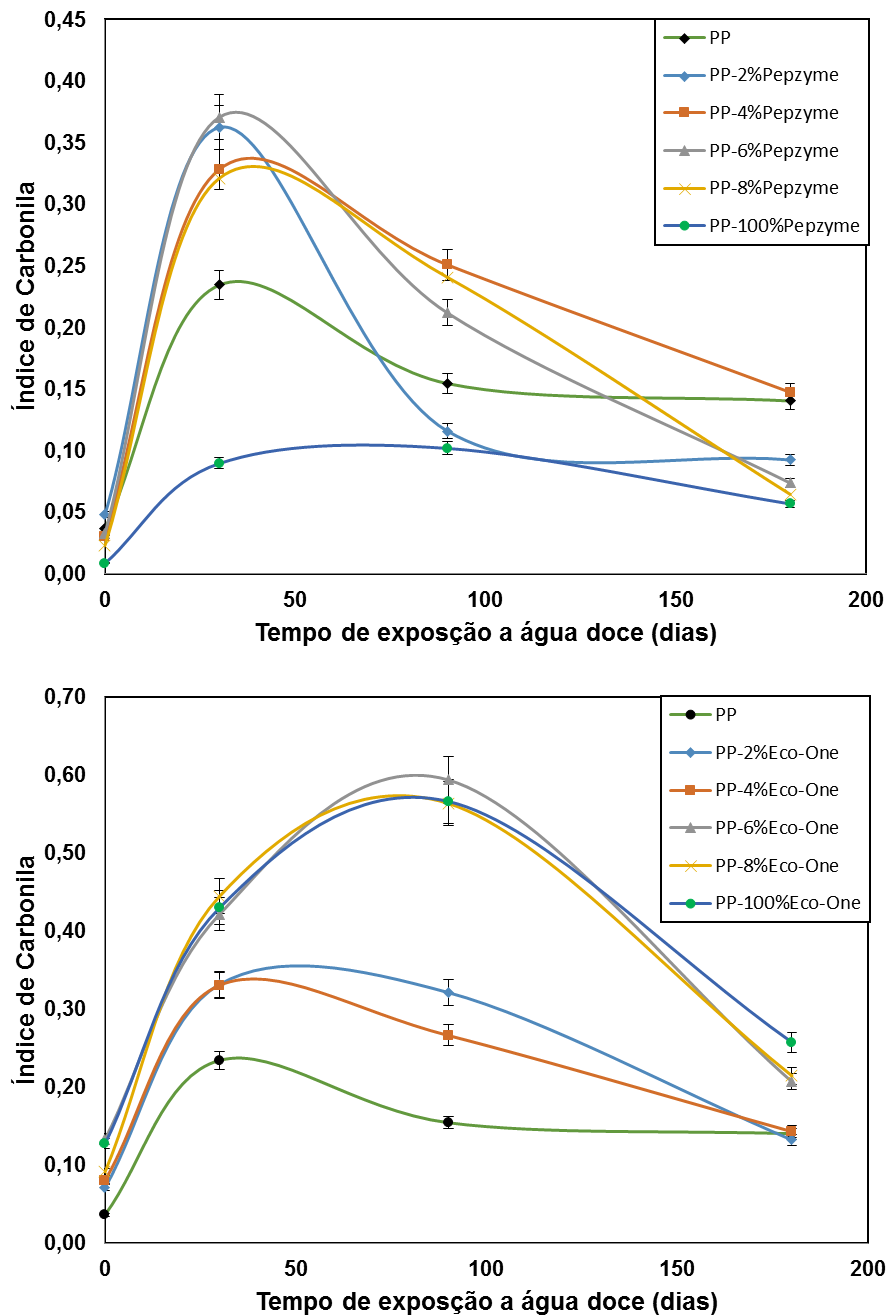


Figura 5.13. Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de exposição a água doce para a amostra de PP e para as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

Os comportamentos dos índices de carbonila apresentados nos gráficos da Figura 5.13 mostraram-se similares ao observado para o PP. Entretanto, as blendas com Pepzyme apresentaram um aumento do CO_i até 30 dias, seguido de uma diminuição nos tempos seguintes, enquanto que as blendas com Eco-One, apresentaram um aumento do mesmo até 90 dias. Conforme já foi discutido, o aumento e diminuição do CO_i deve-se a formação da carbonila no início da

degradação devido á oxidação do material, seguido do consumo destes compostos pelos micro-organismos (Albertsson *et al.*, 1995). Além disso, destaca-se a maior variação do índice de carbonila para as amostras aditivadas em relação ao PP puro. Este comportamento pode ser atribuído à presença dos aditivos na matriz, onde o aditivo acelerou a geração de radicais livres, promovendo eficientemente a cisão da cadeia polimérica (Montagna *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2017).

Avaliado o comportamento de cada aditivo, foi observado que para as amostras aditivadas com Pepzyme, os menores percentuais de aditivo apresentaram maiores variações do CO_i , enquanto que para as amostras aditivadas com Eco-One, foram as de maiores percentuais. Destaca-se também a maior variação o índice de carbonila para as blendas de Eco-One em relação às blendas de Pepzyme.

5.2.2.3 Morfologia

As morfologias das amostras antes e após o ensaio de degradação em água doce estão descritas abaixo. A Figura 5.14 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PP e para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme antes do ensaio de degradação em água doce e após 30, 90 e 180 dias de exposição.

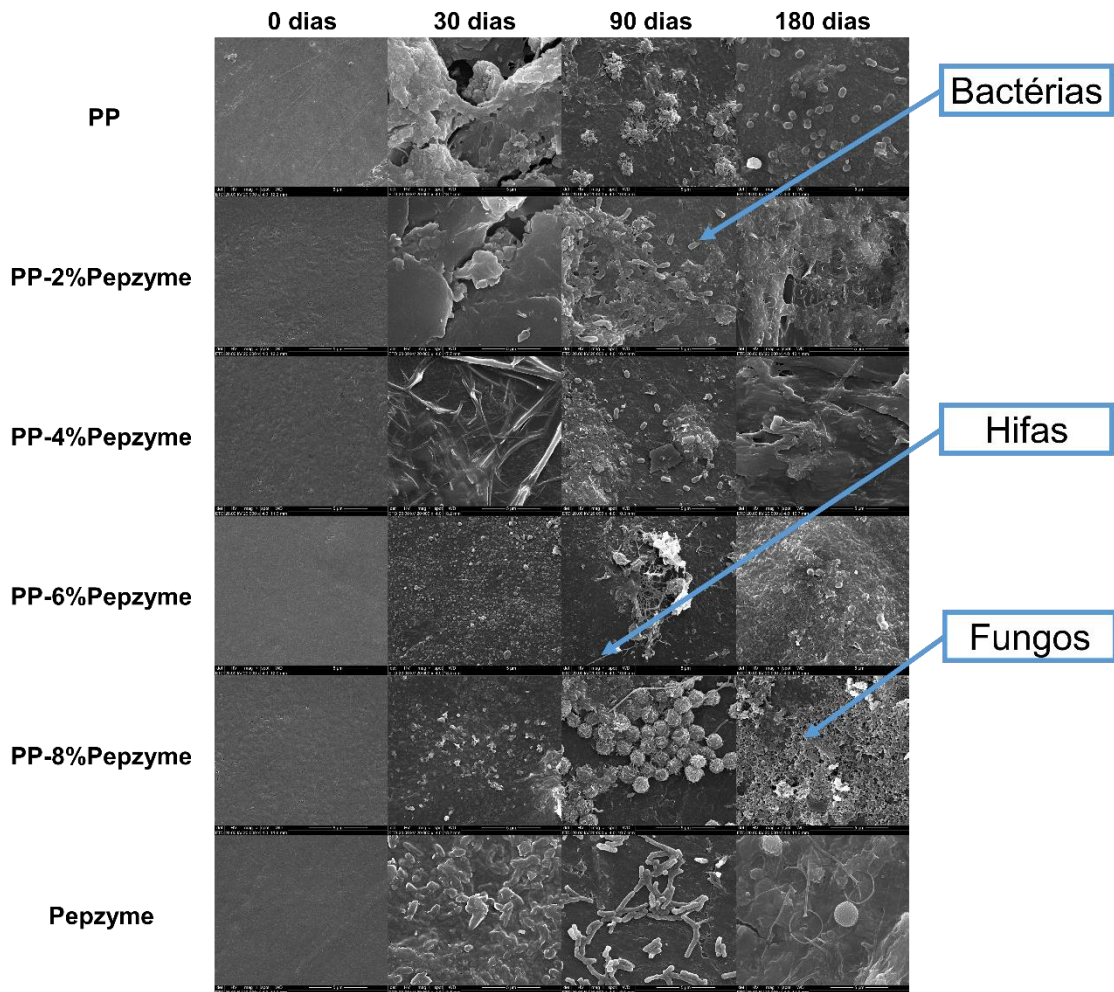


Figura 5.14. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Pepzyme expostas à água doce.

A Figura 5.15 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PP e para as amostras de PP aditivadas com Eco-One antes do ensaio de degradação em água doce e após 30, 90 e 180 dias de exposição.

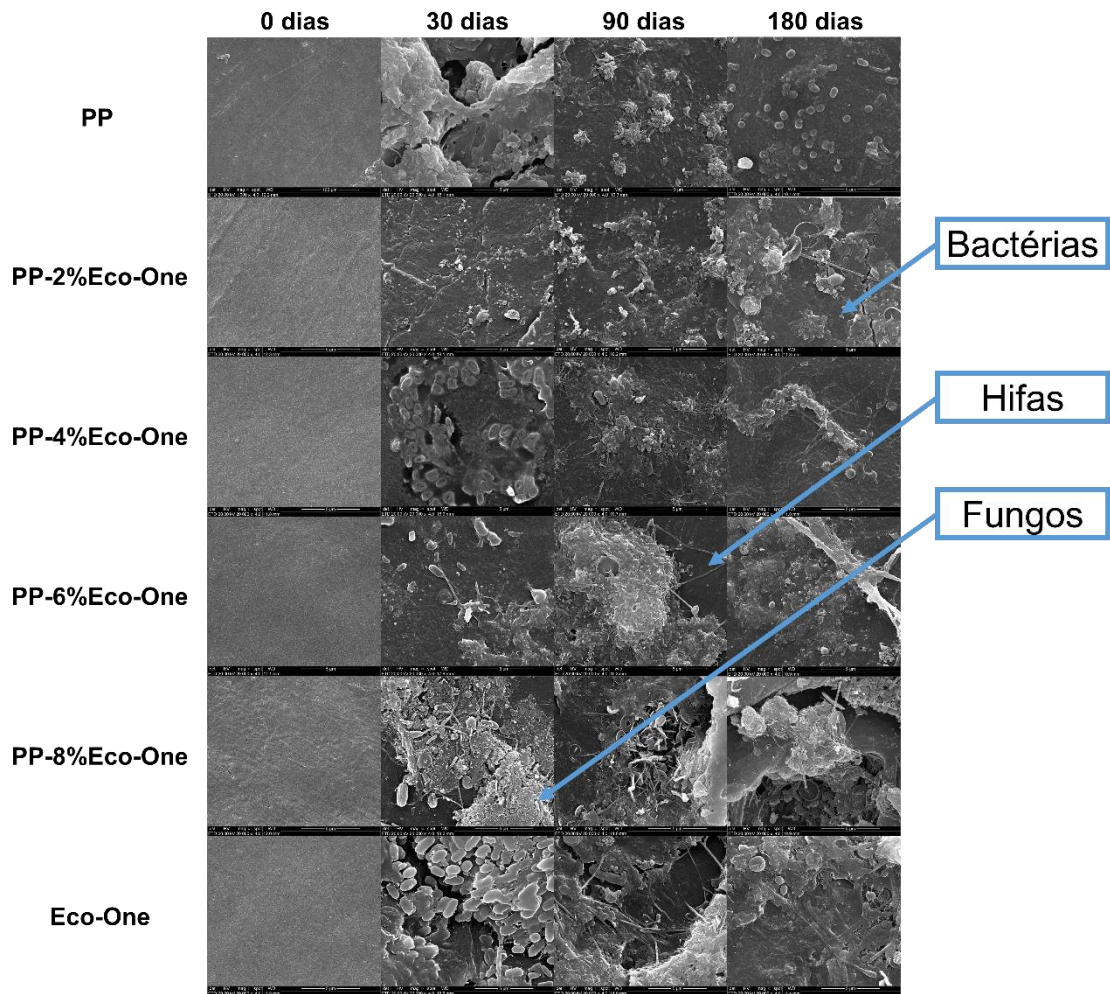


Figura 5.15. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Eco-One expostas à água doce.

Observando as imagens acima, pode-se verificar a presença de alguns micro-organismos aderidos à superfície do PP, entretanto, o tempo de exposição da amostra na água doce, não teve influência na quantidade de MOs aderidos. Além disso, pode-se verificar que houve formação de biofilme em todas as amostras aditivadas após a exposição à água doce. Ao mesmo tempo, é possível avaliar que as quantidades de aditivo incorporado nas amostras, bem como o tempo de exposição ao meio, podem ter influenciado na quantidade de MOs aderidos as mesmas. Visto que a quantidade de micro-organismos é maior nas amostras com maiores percentuais dos aditivos e maiores tempos de exposição, o que pode indicar que a quantidade de aditivo incorporado na amostra facilita a adesão e ação dos MOs.

Além disso, foram observadas modificações na superfície das amostras, bem como a presença de algumas bactérias, fungos e hifas aderidas, como já foi descrito anteriormente (Matsunaga e Whitney, 2000; Bonhomme *et al.*, 2003; Husarova *et al.*, 2010; Sivan, 2011; Kyaw *et al.*, 2012).

5.2.2.4 Propriedades térmicas

Os resultados obtidos a partir das análises térmicas serão discutidos abaixo. A Tabela 5.8 apresenta as propriedades térmicas (temperatura de fusão e cristalização (T_f e T_c), entalpia de fusão (ΔH_m), cristalinidade (X%)) obtidas a partir da análise de DSC para a amostra de PP antes do ensaio de degradação com água doce e após 90 e 180 dias de exposição.

Tabela 5.8. Propriedades térmicas da amostra de PP.

Amostra	Tempo	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X%
PP	0 dias	164,62 ± 0,18	124,87 ± 0,09	84,64 ± 2,90	40,50 ± 1,12
	90 dias	164,67 ± 0,06	121,71 ± 0,34	80,37 ± 2,43	38,45 ± 1,16
	180 dias	164,58 ± 0,21	121,32 ± 0,62	82,25 ± 2,20	39,35 ± 1,11

A partir dos resultados expressos na Tabela 5.8, observou-se que não houve grandes variações nas propriedades do PP em relação ao tempo que o material foi exposto, indicando que o ensaio não influenciou nessas propriedades térmicas deste material.

A Tabela 5.9 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de DSC para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One antes do ensaio de degradação com água doce e após 90 e 180 dias de exposição.

Tabela 5.9. Propriedades térmicas das amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

Amostra	Tempo	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X%
PP-2%Pepzyme	0 dias	164,42 ± 0,29	125,46 ± 0,66	75,80 ± 1,39	36,27 ± 0,67
	90 dias	164,87 ± 0,06	122,41 ± 1,00	81,32 ± 1,20	38,91 ± 0,58
	180 dias	164,33 ± 0,03	122,08 ± 0,52	82,49 ± 0,45	39,47 ± 0,22
PP-4%Pepzyme	0 dias	164,93 ± 0,01	126,48 ± 1,07	77,25 ± 0,21	36,96 ± 0,41
	90 dias	164,82 ± 0,26	124,50 ± 0,23	81,15 ± 2,21	38,83 ± 1,49
	180 dias	163,34 ± 0,31	122,97 ± 0,44	80,13 ± 0,35	38,34 ± 0,54
PP-6%Pepzyme	0 dias	164,89 ± 0,02	124,91 ± 2,02	77,95 ± 1,32	37,30 ± 0,63
	90 dias	164,07 ± 0,02	124,29 ± 0,09	79,26 ± 3,62	38,92 ± 1,73
	180 dias	163,32 ± 0,06	121,13 ± 0,89	78,44 ± 1,13	39,53 ± 0,59
PP-8%Pepzyme	0 dias	164,40 ± 0,03	124,16 ± 0,93	76,46 ± 0,24	36,58 ± 0,12
	90 dias	163,54 ± 0,23	119,42 ± 0,03	74,53 ± 2,45	37,66 ± 1,17
	180 dias	162,38 ± 0,89	117,62 ± 0,74	76,36 ± 1,15	38,54 ± 0,82
Pepzyme	0 dias	104,30 ± 0,01	92,05 ± 0,01	88,44 ± 1,00	42,32 ± 0,48
	90 dias	104,91 ± 0,39	91,61 ± 0,24	97,11 ± 2,11	45,42 ± 1,01
	180 dias	104,61 ± 0,69	90,83 ± 0,49	102,00 ± 0,98	48,80 ± 0,59
PP-2%Eco-One	0 dias	162,50 ± 0,02	119,73 ± 0,11	78,69 ± 3,08	37,65 ± 1,47
	90 dias	162,31 ± 0,10	120,63 ± 0,47	84,33 ± 3,16	40,35 ± 1,51
	180 dias	163,52 ± 0,28	120,35 ± 0,39	81,13 ± 2,56	38,82 ± 1,01
PP-4%Eco-One	0 dias	163,01 ± 0,64	120,39 ± 0,01	77,77 ± 1,65	37,21 ± 0,79
	90 dias	164,02 ± 0,54	121,98 ± 2,38	84,54 ± 2,23	40,45 ± 1,07
	180 dias	162,97 ± 0,30	120,41 ± 0,08	80,46 ± 1,40	38,50 ± 0,68
PP-6%Eco-One	0 dias	165,07 ± 0,24	124,68 ± 1,70	77,93 ± 0,66	37,28 ± 0,31
	90 dias	164,73 ± 0,02	125,25 ± 0,18	83,15 ± 0,05	39,78 ± 0,02
	180 dias	163,97 ± 0,11	120,39 ± 1,00	82,10 ± 0,49	39,28 ± 0,20
PP-8%Eco-One	0 dias	163,28 ± 0,14	120,18 ± 0,45	76,80 ± 1,90	36,75 ± 0,91
	90 dias	163,74 ± 0,15	119,17 ± 1,24	95,66 ± 0,95	45,77 ± 0,73
	180 dias	162,39 ± 0,09	119,27 ± 0,31	78,19 ± 0,93	37,41 ± 0,50
Eco-One	0 dias	162,72 ± 0,01	115,26 ± 0,03	71,52 ± 0,34	34,22 ± 0,16
	90 dias	162,22 ± 0,32	115,44 ± 0,10	69,24 ± 0,81	33,13 ± 0,39
	180 dias	161,75 ± 0,29	115,67 ± 0,44	72,67 ± 0,94	34,77 ± 0,37

Avaliando as temperaturas de fusão e cristalização, e o grau de cristalinidade obtidos a partir da análise de DSC, foi observado que houve modificações nas temperaturas de fusão e cristalização após o ensaio de degradação, sendo estas alterações mais expressivas nas amostras com maiores percentuais de Pepzyme. De forma geral, as temperaturas de fusão e cristalização das amostras aditivadas com Pepzyme diminuíram com o aumento do tempo de exposição ao meio, isto pode estar relacionado à redução da massa molar do polímero, devido à degradação, segundo Chawla *et al.* (2006). Enquanto que para as amostras aditivadas com Eco-One, foi observado que a maioria teve T_f e T_c constante após a exposição à água doce, enquanto que algumas blendas apresentaram um leve decréscimo destas propriedades após o ensaio. Este fato pode estar relacionado com a heterogeneidade das amostras.

Em relação à cristalinidade, verificou-se um aumento desta propriedade em função do tempo de ensaio para todas as amostras, com exceção da amostra Eco-One que apresentou valores constantes. Destaca-se também que o aumento da cristalinidade foi maior para as amostras aditivadas com Eco-One (até 24,5% contra 7,3%). Como já foi salientado, este comportamento pode ser atribuído à ação microbiana na fase amorfa das amostras, ocasionando o aumento do número de cristais (Cadenato *et al.*, 2006; Longo *et al.*, 2011; Sheik *et al.*, 2015).

A Tabela 5.10 apresenta os valores das temperaturas T_{10} (temperatura com 10% de perda de massa), T_{50} (temperatura com 50% de perda de massa) e $T_{máx}$ (temperatura máxima de degradação) de degradação, obtidas a partir da análise de TGA para a amostra de PP antes do ensaio de degradação com água doce e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.16 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.10. Temperaturas de degradação da amostra de PP.

Amostra	Tempo	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PP	0 dias	439,33 ± 1,61	468,07 ± 1,52	472,60 ± 0,54
	90 dias	425,77 ± 1,87	454,22 ± 0,01	459,51 ± 0,01
	180 dias	418,26 ± 0,78	448,88 ± 0,51	454,56 ± 0,25

* T_{10} : temperatura com 10% de perda de massa; T_{50} : temperatura com 50% de perda de massa; $T_{máx}$: temperatura máxima de degradação.

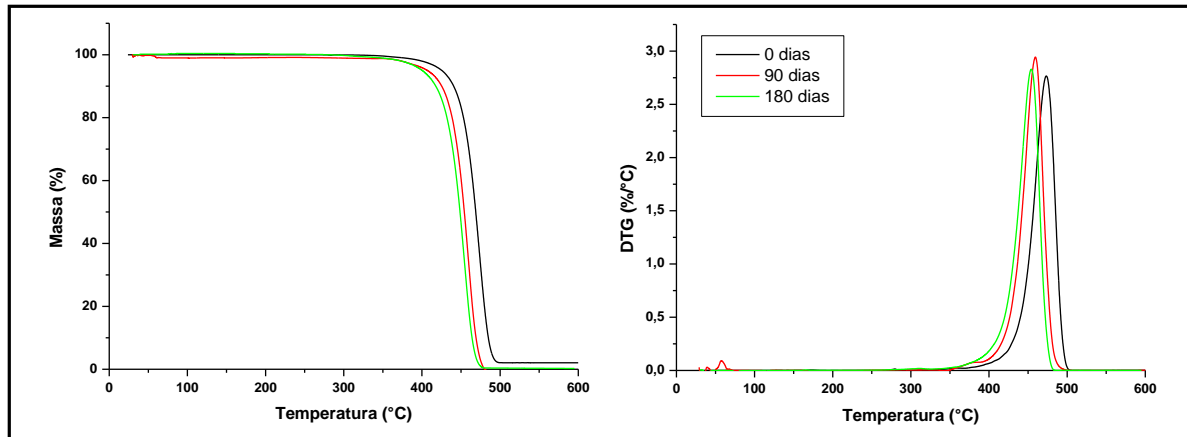


Figura 5.16. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP puro.

A partir das temperaturas de degradação da amostra de PP dispostas na Tabela 5.10, observou-se que houve uma diminuição em função do tempo de exposição, o que pode indicar a diminuição da resistência térmica da amostra após o ensaio. Ao mesmo tempo, foi observado apenas um estágio de degradação em ambos os tempos de ensaio, este comportamento pode ser atribuído à configuração dos grupos CH_3 ao longo da cadeia polimérica (Valle *et al.*, 2004).

A Tabela 5.11 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de TGA para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme antes do ensaio de degradação com água doce e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.17 apresenta as curvas de TG/DTG para as amostras antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.11. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Pepzyme.

Amostra	Tempo	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{máx} (°C)
PP-2%Pepzyme	0 dias	400,72 ± 1,05	445,48 ± 0,82	455,24 ± 0,60
	90 dias	427,09 ± 1,87	454,88 ± 0,01	459,51 ± 0,93
	180 dias	423,36 ± 1,18	450,58 ± 0,21	454,56 ± 0,12
PP-4%Pepzyme	0 dias	421,95 ± 0,46	450,65 ± 0,59	455,24 ± 0,41
	90 dias	429,60 ± 0,54	456,82 ± 0,32	460,23 ± 0,13
	180 dias	422,39 ± 0,91	449,88 ± 0,87	455,12 ± 0,42
PP-6%Pepzyme	0 dias	423,10 ± 0,46	449,50 ± 0,21	455,24 ± 0,16
	90 dias	428,65 ± 0,54	456,04 ± 0,32	460,89 ± 0,13
	180 dias	422,52 ± 0,78	449,45 ± 0,45	455,12 ± 0,12
PP-8%Pepzyme	0 dias	425,77 ± 0,94	455,21 ± 0,47	459,51 ± 0,01
	90 dias	430,73 ± 0,01	456,82 ± 0,20	460,51 ± 0,40
	180 dias	424,66 ± 0,90	454,02 ± 0,57	458,69 ± 0,24
Pepzyme	0 dias	419,15 ± 1,87	468,45 ± 0,47	474,40 ± 0,47
	90 dias	436,05 ± 2,31	468,94 ± 0,71	474,99 ± 0,37
	180 dias	430,40 ± 0,95	468,48 ± 0,56	473,11 ± 0,28

* T₁₀: temperatura com 10% de perda de massa; T₅₀: temperatura com 50% de perda de massa; T_{máx}: temperatura máxima de degradação.

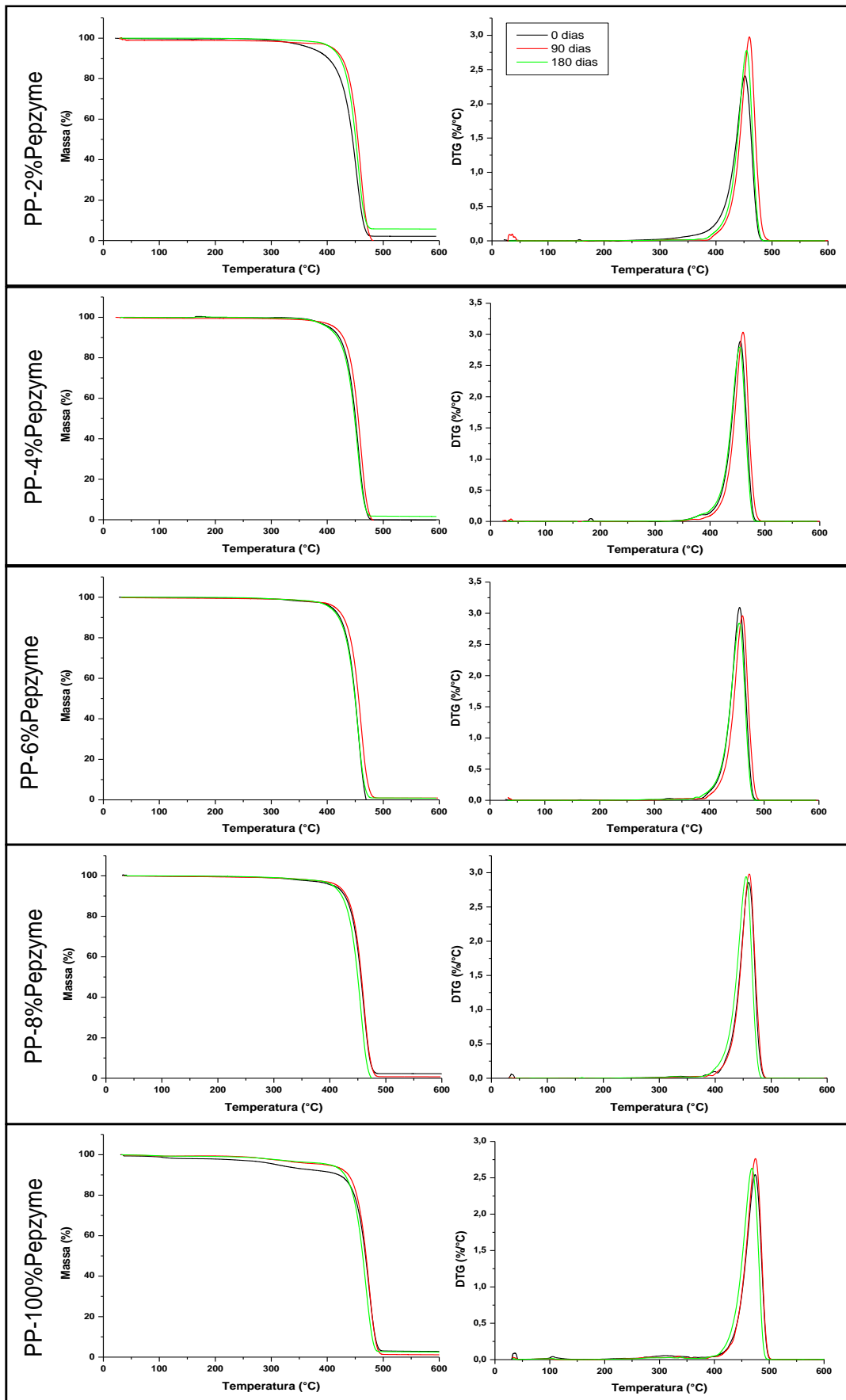


Figura 5.17. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Pepzyme.

A partir dos resultados obtidos pela análise de TGA, observou-se que as amostras apresentaram um aumento das temperaturas de degradação após 90 dias de ensaio, seguido de uma diminuição em 180 dias. Como já foi discutido anteriormente, este comportamento pode estar relacionado à incorporação do aditivo na cadeia polimérica, atribuindo maior estabilidade térmica ao material (Roy *et al.*, 2007). Ao mesmo tempo, observando as curvas de TG/DTG da Figura 5.17, verifica-se que as amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico antes e após o ensaio de degradação, apresentando apenas um estágio de degradação.

A Tabela 5.12 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de TGA para as amostras de PP aditivadas com Eco-One antes do ensaio de degradação com água doce e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.18 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.12. Propriedades térmicas da amostra de PP aditivadas com Eco-One.

Amostra	Tempo	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{máx} (°C)
PP-2%Eco-One	0 dias	427,98 ± 0,54	465,42 ± 1,07	472,60 ± 0,54
	90 dias	415,42 ± 1,01	447,75 ± 0,49	453,96 ± 0,49
	180 dias	417,12 ± 0,53	448,32 ± 0,78	453,99 ± 0,36
PP-4%Eco-One	0 dias	418,51 ± 0,61	448,93 ± 0,78	454,09 ± 0,04
	90 dias	415,42 ± 0,38	448,99 ± 0,59	453,99 ± 0,61
	180 dias	418,26 ± 0,55	448,88 ± 0,81	453,99 ± 0,18
PP-6%Eco-One	0 dias	416,22 ± 0,30	448,35 ± 0,22	453,52 ± 0,19
	90 dias	422,96 ± 0,23	454,11 ± 0,16	452,97 ± 0,17
	180 dias	417,69 ± 0,62	448,88 ± 0,33	452,12 ± 0,20
PP-8%Eco-One	0 dias	424,16 ± 0,69	449,53 ± 0,15	457,85 ± 0,21
	90 dias	424,14 ± 0,50	454,67 ± 0,64	456,59 ± 0,11
	180 dias	412,02 ± 1,22	447,75 ± 0,45	452,85 ± 0,32
Eco-One	0 dias	383,36 ± 2,02	462,39 ± 0,03	473,73 ± 0,01
	90 dias	357,40 ± 2,24	448,19 ± 0,83	459,82 ± 0,43
	180 dias	350,20 ± 0,53	444,35 ± 0,78	453,99 ± 0,26

* T₁₀: temperatura com 10% de perda de massa; T₅₀: temperatura com 50% de perda de massa; T_{máx}: temperatura máxima de degradação.

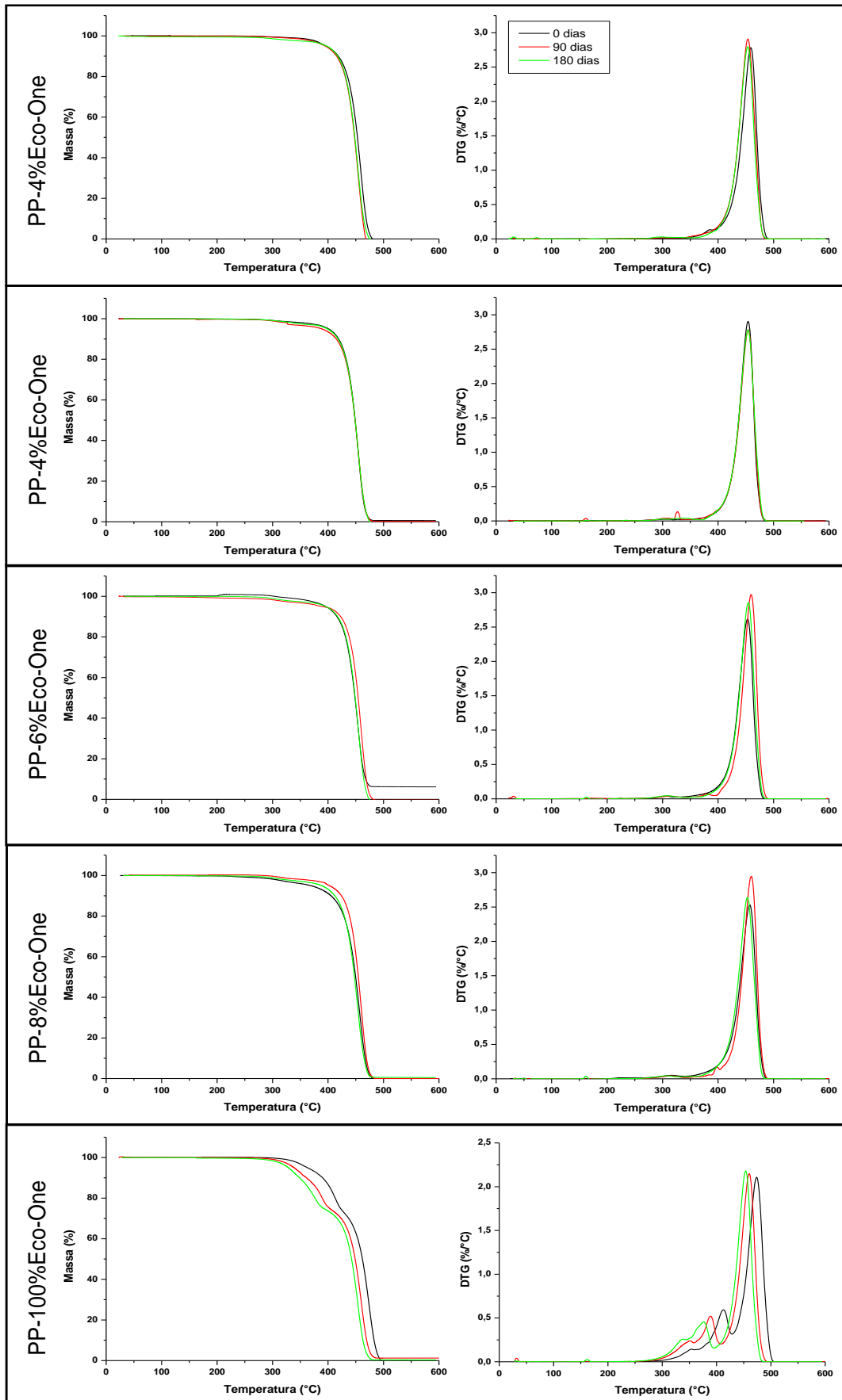


Figura 5.18. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Eco-One.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.12, foi observado que o ensaio de degradação influenciou no comportamento térmico das amostras, pois houve um decréscimo nas temperaturas de degradação das amostras aditivadas com Eco-One. A presença do aditivo na cadeia polimérica pode ter propiciado a degradação, originando cadeias curtas que necessitam de menor energia para a degradação. O comportamento da amostra de aditivo puro (Eco-One) corrobora com esta explicação, visto que a mesma teve maiores alterações em relação às blendas (Roy *et al.*, 2007; Ramos *et al.*, 2012; Tavares *et al.*, 2017).

Avaliando a Figura 5.18, pode-se observar que as blendas aditivadas com Eco-One apresentaram dois estágios de degradação após a exposição ao solo. A amostra de aditivo puro (Eco-One) apresentou mais de um estágio de degradação antes da exposição ao solo. Segundo alguns autores, o primeiro passo corresponde à degradação inicial dos compostos derivados do pró-degradante, e o segundo passo corresponde à degradação térmica da matriz polimérica (PP) (Ramos *et al.*, 2012; Tavares *et al.*, 2017). Comparando este resultado com os obtidos para as amostras aditivadas com Pepzyme (Figura 5.17), pode-se deduzir que a diferença dos estágios de degradação pode estar relacionada a composição dos aditivos. Visto que o Eco-One possui 50% de compostos orgânicos em sua composição, enquanto que o aditivo Pepzyme possui apenas 5% de compostos enzimáticos.

5.2.3 Considerações Finais

Avaliando os resultados apresentados e discutidos no Capítulo 2 sobre o Ensaio de Degradação em Água Doce, destaca-se:

- Todas as amostras apresentaram modificações estruturais após o ensaio de degradação, que indicam a ocorrência do processo de degradação do material. As blendas de Eco-One com menores percentuais mostraram maiores alterações estruturais para a análise de infravermelho, enquanto que as blendas de Pepzyme tiveram comportamentos similares entre si;
- O índice de carbonila de todas as amostras apresentou aumento nos primeiros dias de ensaio, seguido de uma diminuição com o aumento do

tempo. Os maiores valores encontrados foram para as blendas com maiores percentuais de Eco-One e menores percentuais de Pepzyme. As amostras aditivadas com Eco-One mostraram a maior variação do CO_i ;

- A análise de MEV mostrou que houve formação de biofilme em todas as amostras;
- As blendas de Pepzyme apresentaram menor T_c após a exposição à água doce, enquanto que as blendas de Eco-One não apresentaram alterações nas propriedades térmicas;
- Em relação a cristalinidade, as amostras aditivadas apresentaram um aumento após a exposição à água doce, onde as blendas com Eco-One tiveram o maior aumento (até 24,5% contra 7,3%);
- As temperaturas de degradação das amostras aditivadas com Pepzyme foram maiores após o ensaio de degradação. Enquanto que para as amostras aditivadas com Eco-One houve uma diminuição das temperaturas de degradação, além de apresentarem 2 estágios de degradação;
- Além disso, os resultados de todas as análises realização formam mais expressivos para as amostras aditivadas em relação ao PP puro.

5.3 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM ÁGUA SALINA

5.3.1 Revisão Bibliográfica

Artham *et al.* (2009), estudaram a bioincrustação e biodegradação de Polímeros sintéticos comerciais (PC, PEBD, PEAD e PP) imersos durante 12 meses na Baía de Bengala, na Índia. Neste estudo descobriu-se que a energia superficial de todos os quatro polímeros está positivamente correlacionada com a incrustação somente nos estágios iniciais (três meses), enquanto a rugosidade superficial teve uma correlação negativa. O total de sólidos suspensos e matéria orgânica foram mais abundantes no PEAD, seguido pelo PP e PEBD, indicando que, entre as poliolefinas, superfícies hidrofóbicas (menor energia superficial) favorecem a incrustação biológica ao longo de um ano. Máxima de incrustação foi observada em policarbonato durante três meses iniciais. A perda máxima de peso foi observada no PEBD (1,9%), seguida pelas amostras de PEAD (1,6%), PC (0,69%) e finalmente em PP (0,65%) no período de 12 meses. Os espectros de FTIR do PC mostraram aumento inicial e uma diminuição no índice de carbonila das poliolefinas em função do tempo, indicando biodegradação.

Muthukumar *et al.* (2010), estudaram a taxa de degradação de PEAD misturado com pró-oxidante, PEBD misturado com pró-oxidante e PP misturado com amido em três ambientes diferentes (luz solar direta, solo e águas marinhas) por um período de 150 dias. Os parâmetros bio-incrustantes também foram monitorados no caso de polímeros imersos em água do mar. A exposição à luz solar apresentou maior perda de peso (>10%) e as amostras enterradas no solo apresentaram as menores (~1%). O PEAD misturado com pró-oxidante apresentou maior perda de peso quando comparado ao amido misturado (22,7 contra 11%). A microscopia eletrônica de varredura revelou deterioração da superfície e diminuição do ângulo de contato, indicando redução na hidrofobicidade da superfície. O aumento nos grupos carbonila e hidroxila no espectro infravermelho das amostras expostas sugeriu degradação abiótica. O PP misturado com amido exposto à luz solar apresentou a maior perda termogravimétrica (63,8%) seguida do mesmo polímero enterrado no solo (46,1%).

Na área de degradação de plásticos existem alguns trabalhos em meio salino, porém, a maioria destes trabalhos utilizam aditivos pró-oxidantes e polietileno como matriz. Além disso, muitos destes artigos empregam meios salinos simulados para seus estudos. Desta forma, é essencial a realização de estudos com aditivos pró-degradantes sem metais de transição em sua composição (devido à preocupação já apresentada em relação a este tipo de aditivo), incorporados na matriz de polipropileno (visto a grande aplicação deste tipo de polímero principalmente no ramo de embalagem) em meio salino real (simulação mais próxima da condição de descarte).

5.3.2 Resultados e Discussões

5.3.2.1 Caracterizações da água salina

A Tabela 5.13 apresenta os valores encontrados para os parâmetros avaliados para a caracterização inicial da água salina utilizada no ensaio de degradação.

Tabela 5.13. Caracterização da água salina utilizada no ensaio de degradação.

Parâmetro	Água salina
DQO (mg/L)	115
DBO (mg/L)	20
Coliformes totais (NMP/100mL)	$4,1 \times 10^1$
Coliformes fecais (NMP/100mL)	ND
Turbidez (NTU)	1,40
pH	7,87

5.3.2.2 Características estruturais de PP e blendas

As características estruturais das amostras antes e após o ensaio de degradação em água salina estão descritas abaixo. A Figura 5.19 apresenta os espectros de infravermelho da amostra de PP antes e após o ensaio de degradação em água salina.

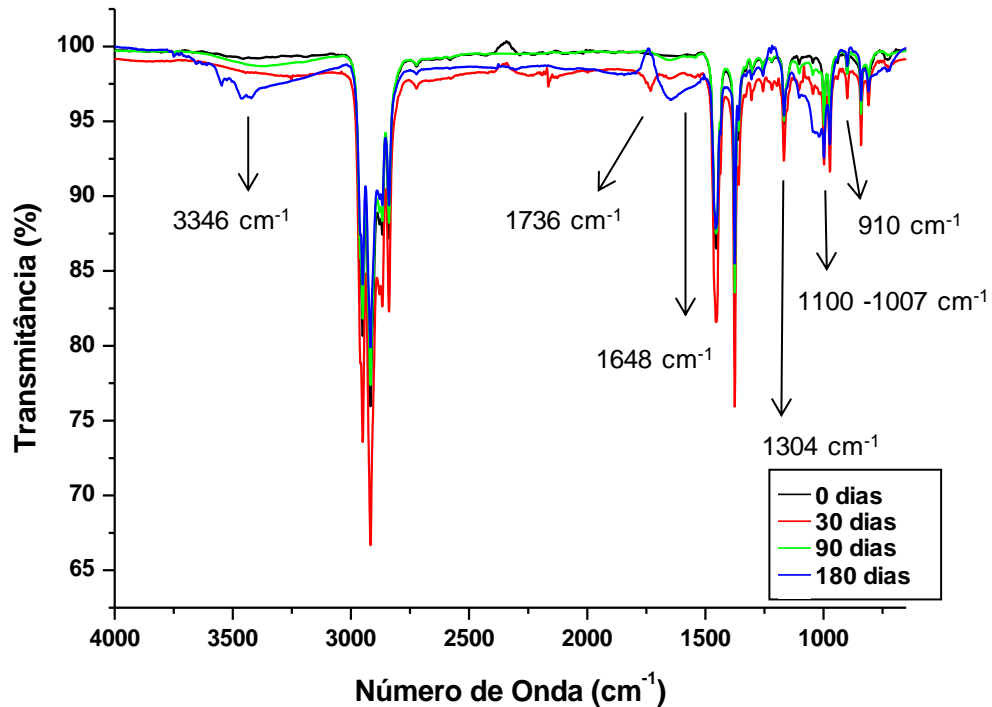


Figura 5.19. Espectros de infravermelho da amostra de PP em diferentes tempos de exposição a água salina.

Como pode-se observar a partir do espectro, o aumento do tempo de exposição da amostra ocasionou um aumento da intensidade de todas as bandas de absorção. Na região de 3346 cm⁻¹ houve o aparecimento de uma banda correspondente a deformação axial do grupo -OH. Segundo a literatura, o aparecimento e aumento das bandas em 1304 cm⁻¹, 1100-1007 cm⁻¹ podem ser atribuídas à presença de grupos alquilas (CH₃), a ligação -C-O- de álcoois e ao estiramento da ligação N-O, respectivamente (Miyazaki *et al.*, 2012; Peixoto *et al.*, 2017; Auta *et al.*, 2018; Skariyachan *et al.*, 2018).

A Figura 5.20 apresenta os espectros de infravermelho antes e após 30, 90 e 180 dias de exposição à água salina das amostras PP-2%Pepzyme (a), PP-4%Pepzyme (b), PP-6%Pepzyme (c), PP-8%Pepzyme (d) e Pepzyme (e), respectivamente.

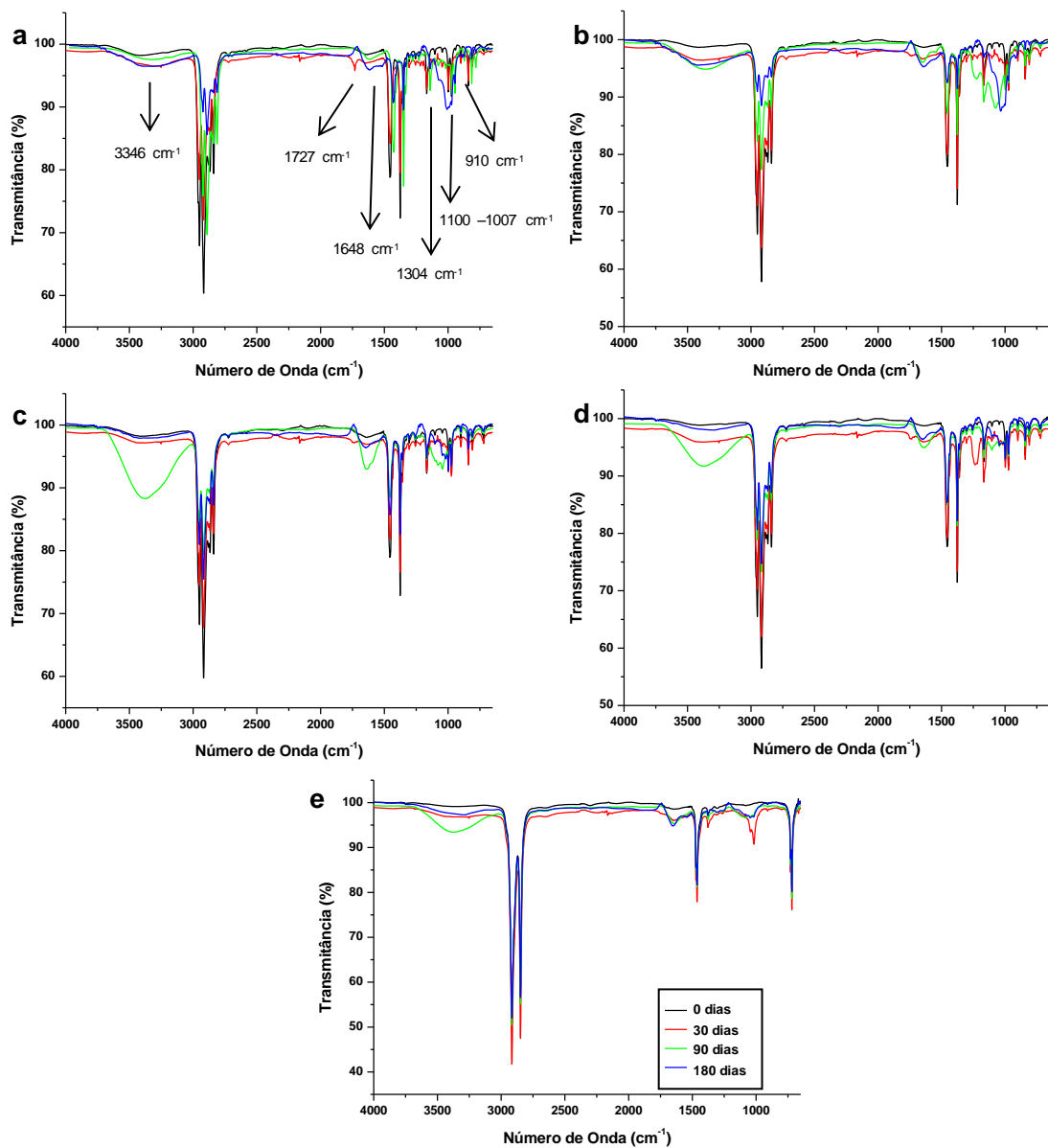


Figura 5.20. Espectro de infravermelho da amostra aditivada com Pepzyme em diferentes tempos de exposição à água salina. (a) PP-2%Pepzyme, (b) PP-4%Pepzyme, (c) PP-6%Pepzyme, (d) PP-8%Pepzyme, (e) Pepzyme.

A Figura 5.21 apresenta os espectros de infravermelho antes e após 30, 90 e 180 dias de exposição à água salina das amostras PP-2%Eco-One (a), PP-4%Eco-One (b), PP-6%Eco-One (c), PP-8%Eco-One (d) e Eco-One (e), respectivamente.

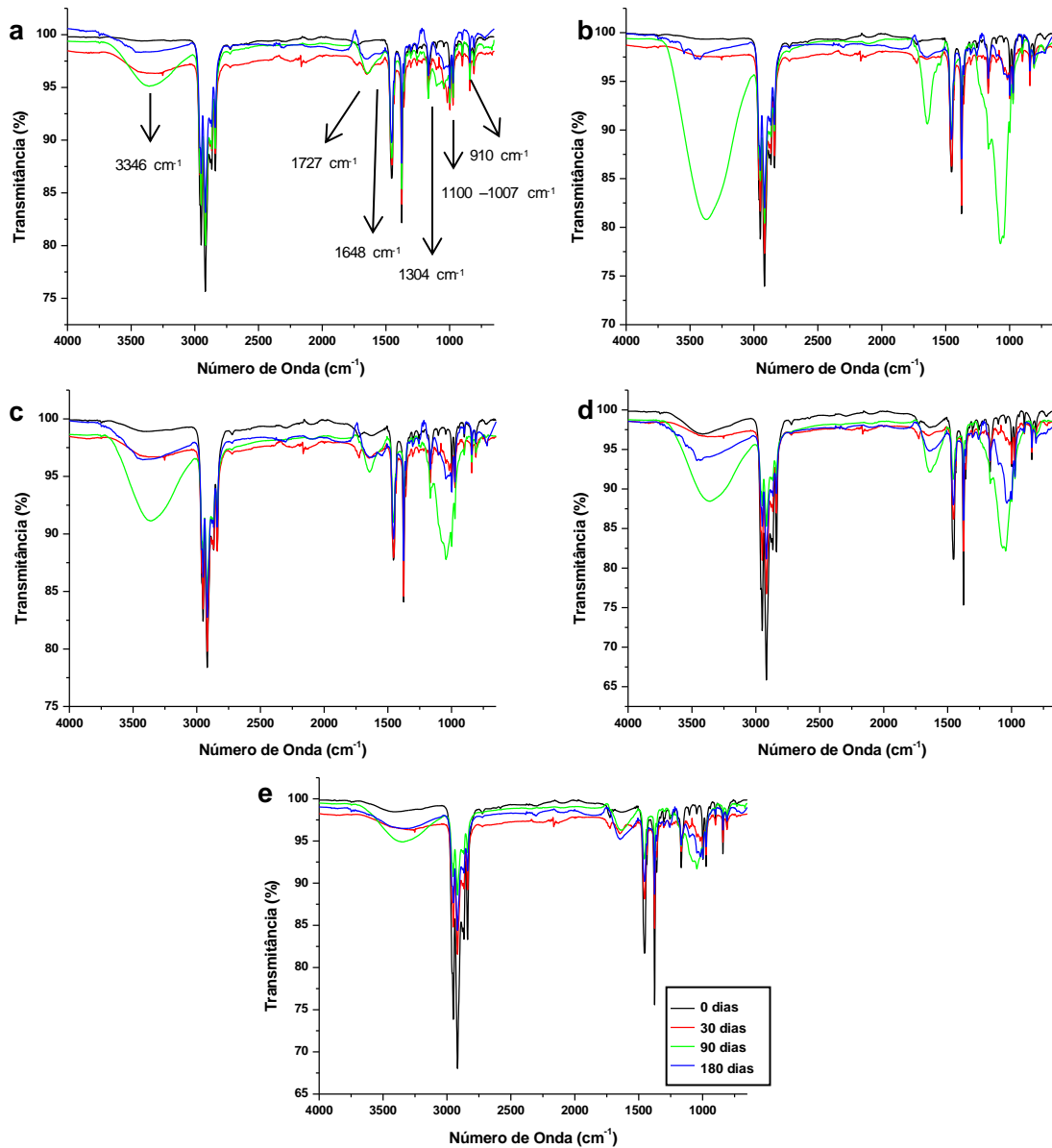


Figura 5.21. Espectro de infravermelho da amostra aditivadas com Eco-One em diferentes tempos de exposição à água salina. (a) PP-2% Eco-One, (b) PP-4% Eco-One, (c) PP-6% Eco-One, (d) PP-8% Eco-One, (e) Eco-One.

A partir dos espectros apresentados, pode-se observar que as amostras aditivadas com ambos os aditivos, apresentaram aumento da intensidade de todas as bandas presentes no espectro com o aumento do tempo de exposição à água doce. Entretanto, quando foi comparado as amostras com diferentes percentuais de aditivo, verificou-se que os espectros correspondentes às amostras com maiores

percentuais de aditivos, tanto Eco-One quanto Pepzyme, apresentaram maiores diferenças entres as mesmas.

Na região de 3346 cm^{-1} , aproximadamente, houve o aumento de uma banda correspondente a deformação axial do grupo -OH, e segundo alguns relatos da literatura, este comportamento pode ser atribuído à absorção de água, visto a presença de grupos polares na composição do aditivo.

O aparecimento e aumento da banda em 1648 cm^{-1} corresponde a presença do grupo etileno insaturado (C=C), 1304 cm^{-1} a grupos alquilas (CH₃), $1100\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ a ligação -C-O- de álcoois e ao estiramento da ligação N-O e 910 cm^{-1} ao estiramento da ligação N-O (Miyazaki *et al.*, 2012; Peixoto *et al.*, 2017; Auta *et al.*, 2018; Skariyachan *et al.*, 2018).

Como já foi salientado anteriormente, o aparecimento da banda na região de 910 cm^{-1} pode ser atribuído à despolimerização causada por micro-organismos, e o grupo etileno é responsável por facilitar a acessibilidade destes micro-organismos a matriz polimérica (Potts *et al.*, 1973; Albertsson *et al.*, 1987; Das e Kumar 2015).

A partir dos espectros de infravermelho, foram obtidos os índices de carbonila das amostras. A Figura 5.22 apresenta os gráficos do Índice de carbonila em função do tempo de exposição a agua salina da amostra de PP e das amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

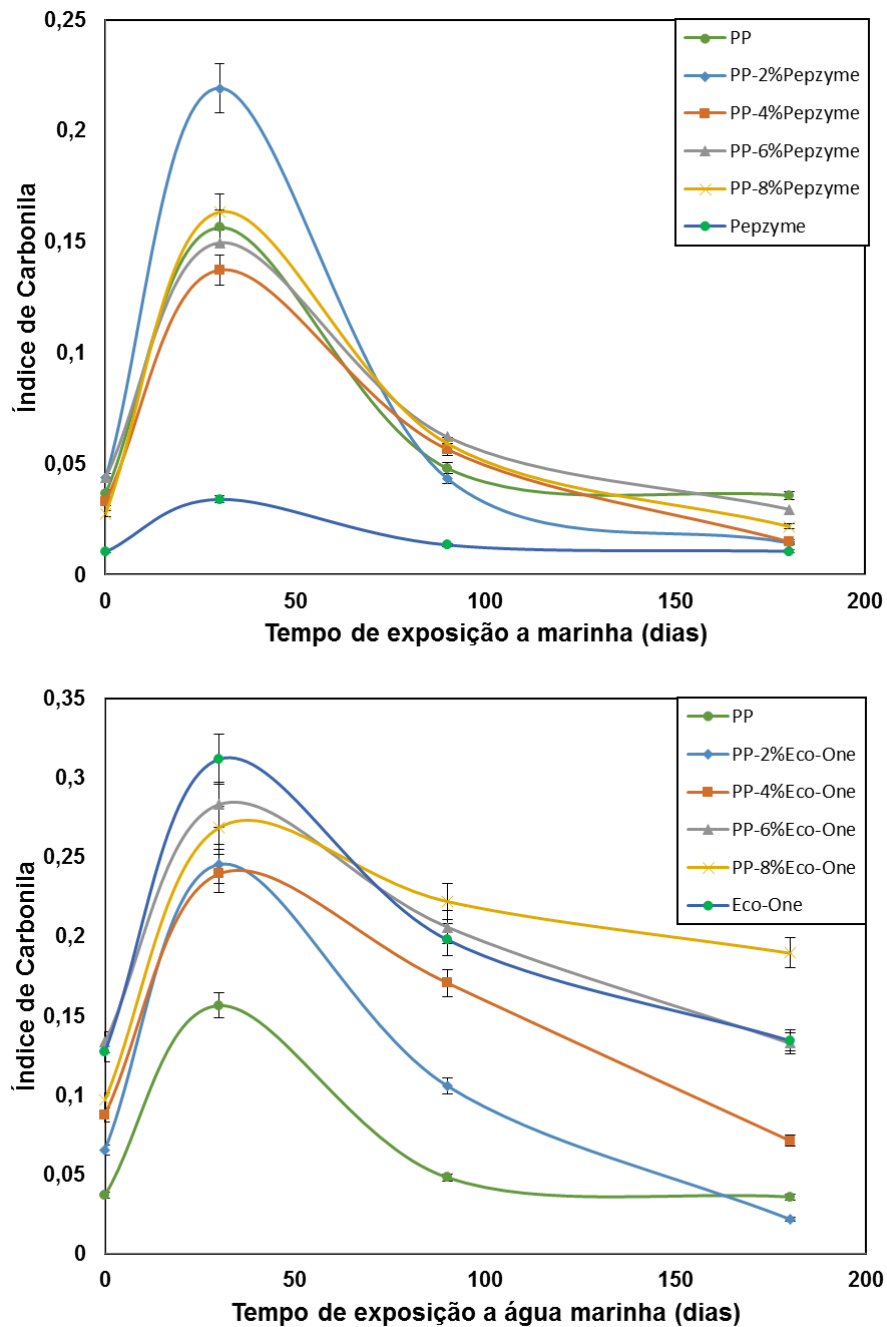


Figura 5.22. Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de exposição a água salina para a amostra de PP e para as amostras aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

Avaliando a Figura 5.22, foi observado o aumento do índice de carbonila até 30 dias de exposição, seguido de um decréscimo com o aumento do tempo de ensaio. Como já foi salientado, isto se deve a formação da carbonila no estágio inicial da degradação do material, e o posterior consumo destes compostos pelos MOs (Albertsson *et al.*, 1995). Além disso, verificou-se que houve similaridade com o apresentado para o PP. Visto que, as blendas apresentaram um aumento do CO_i

até 30 dias, seguido de uma diminuição com o aumento do tempo. Destaca-se também, a maior variação do índice de carbonila para as amostras aditivadas em relação ao PP puro, podendo estar relacionado à presença dos aditivos na matriz, provocando a geração de radicais livres e a cisão da cadeia polimérica de forma mais rápida (Montagna *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2017).

Avaliado o comportamento de cada aditivo, foi observado que para as amostras aditivadas com Pepzyme, os menores percentuais de aditivo apresentaram maiores variações do CO_i, enquanto que para as amostras aditivadas com Eco-One, foram as de maiores percentuais. Destaca-se também a maior variação o índice de carbonila para as blendas de Eco-One em relação às blendas de Pepzyme.

5.3.2.3 Morfologia

As morfologias das amostras antes e após o ensaio de degradação em água salina estão descritas abaixo. A Figura 5.23 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PP e para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme antes do ensaio de degradação em água salina e após 30, 90 e 180 dias de exposição.

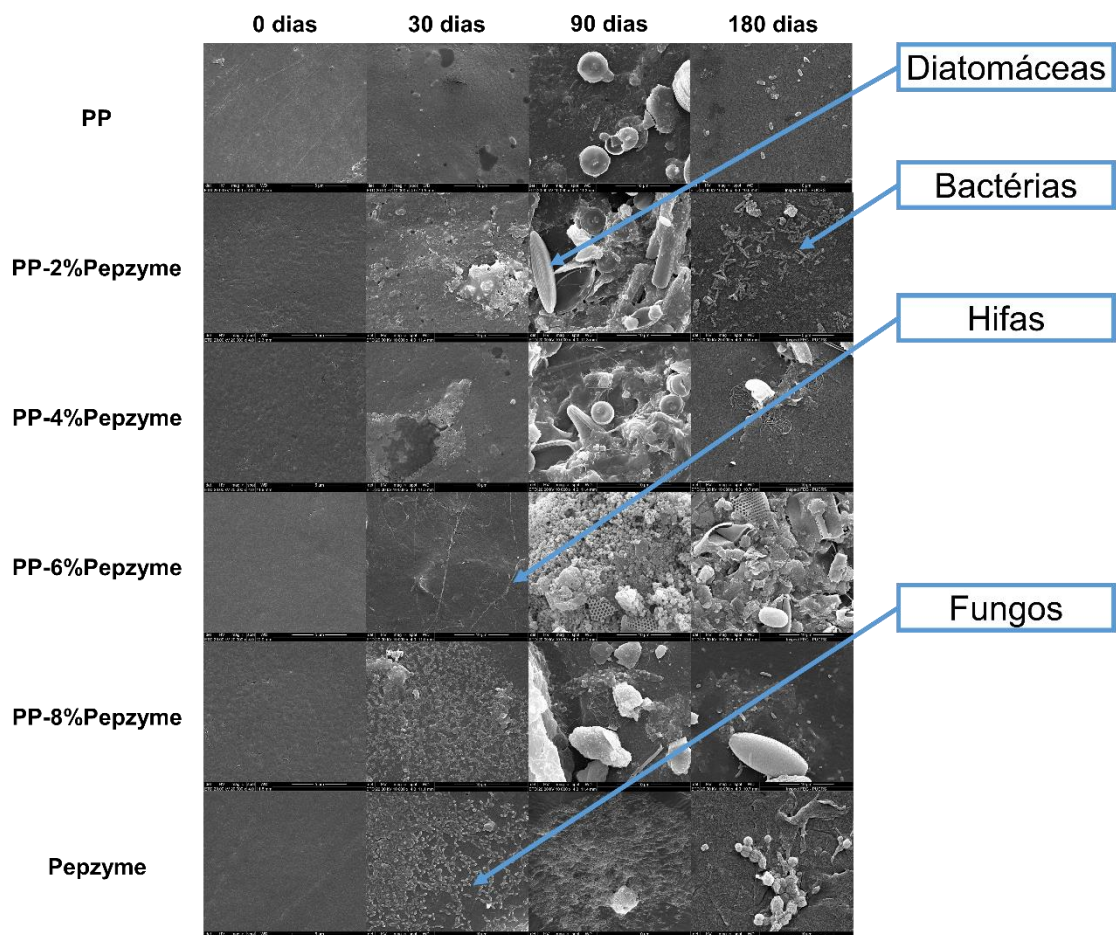


Figura 5.23. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Pepzyme expostas à água salina.

A Figura 5.24 apresenta as imagens de MEV para as amostras de PP e para as amostras de PP aditivadas com Eco-One antes do ensaio de degradação em água salina e após 30, 90 e 180 dias de exposição.

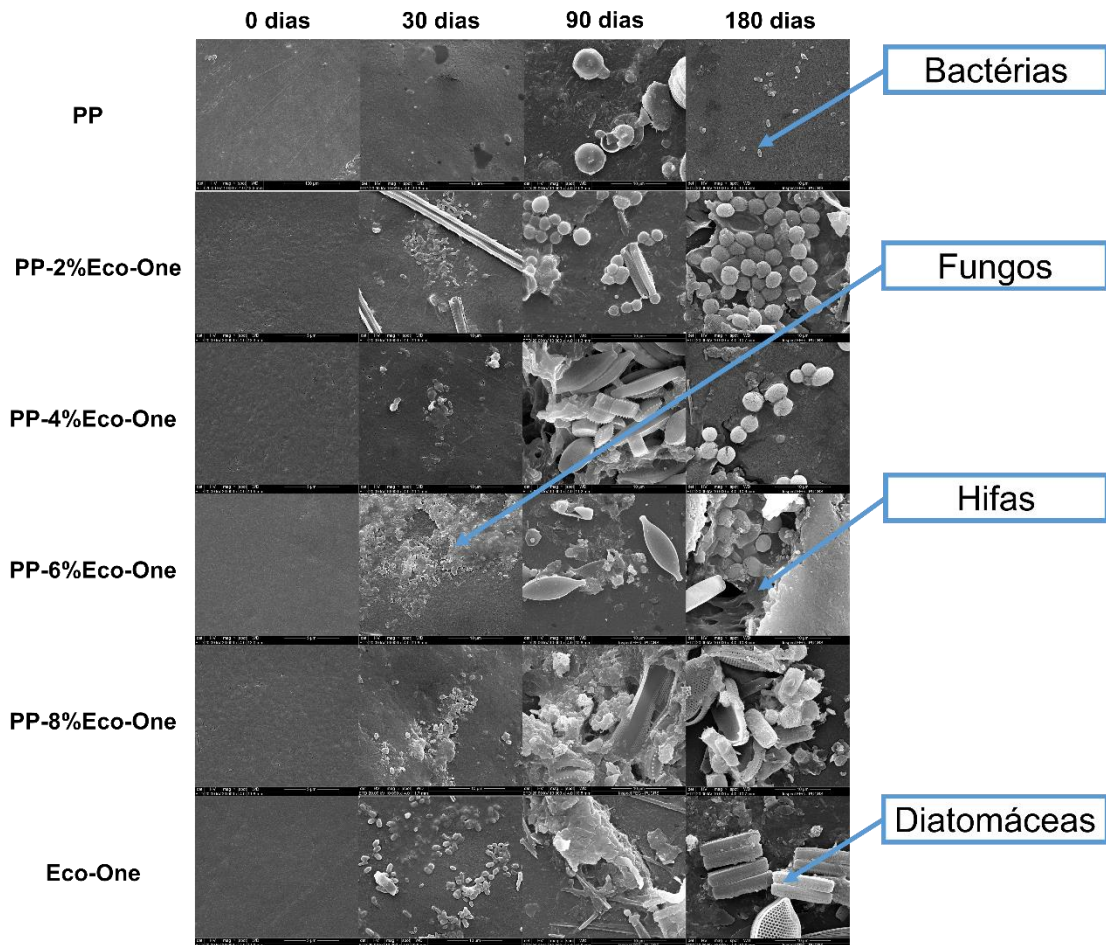


Figura 5.24. Imagens de MEV para as amostras de PP e PP aditivadas com Eco-One expostas à água salina.

Observando a figura, pode-se verificar a presença de alguns micro-organismos aderidos à superfície do PP, entretanto, o tempo de exposição da amostra na água salina, não teve influência na quantidade de MOs aderidos, visto que mesmo com o passar dos dias foram identificadas poucas bactérias aderidas à superfície do material. Destaca-se ainda algumas estruturas não identificadas para amostra de 90 dias.

De acordo com as imagens obtidas, pode-se verificar que houve formação de biofilme em todas as amostras após a exposição à água salina. Ao mesmo tempo, é possível avaliar que as quantidades de aditivo incorporado nas amostras, podem ter influência sobre a quantidade de MOs aderidos as mesmas, pois as amostras com maiores percentuais apresentaram maior quantidade. Pode-se verificar também que o tempo de exposição ao meio não influenciou no surgimento de micro-organismos

na superfície. Além disso, a quantidade de diatomáceas na superfície das blendas de Eco-One foram maiores em relação às blendas com Pepzyme.

Além disso, foram observadas modificações na superfície das amostras, bem como a presença de algumas bactérias, fungos e hifas aderidas, como já foi descrito anteriormente (Matsunaga e Whitney, 2000; Bonhomme *et al.*, 2003; Husarova *et al.*, 2010; Sivan, 2011; Kyaw *et al.*, 2012). Destaca-se também, que após 90 dias de exposição à água do mar, houve colonização de grupo protista, as diatomáceas. As diatomáceas são organismos de algas unicelulares que possuem estruturas siliciosas. Estas são constituídas principalmente de polissacáridos acídicos que podem ser carboxilados e / ou sulfatados em diferentes graus. As diatomáceas presentes nos ambientes marinhos colonizam as superfícies dos polímeros existentes nesse ambiente, principalmente onde existem superfícies rugosas (Carson *et al.*, 2013; Pelegrini *et al.*, 2016). Wahl (1989) realizou estudos na área, onde foi evidenciado que, geralmente, a colonização bacteriana precede e facilita a colonização por diatomáceas. Assim sendo, entende-se que a presença de bactérias na superfície das blendas atraiu e propiciou a adesão das diatomáceas.

Com base no estudo intitulado “*The plastic-associated microorganisms of the North Pacific Gyre*”, foi possível identificar algumas classes de diatomáceas existentes nestas imagens (Carson *et al.*, 2013). Na Figura 5.25, destaca-se a estrutura da diatomácea de classe Centrica (Coscinodiscophyceae) presente na amostra PP-6%Pepzyme após 180 dias de exposição ao meio salino. Este tipo de classe também foi observado em outras amostras, tanto com aditivo Pepzyme, quanto com o Eco-One.

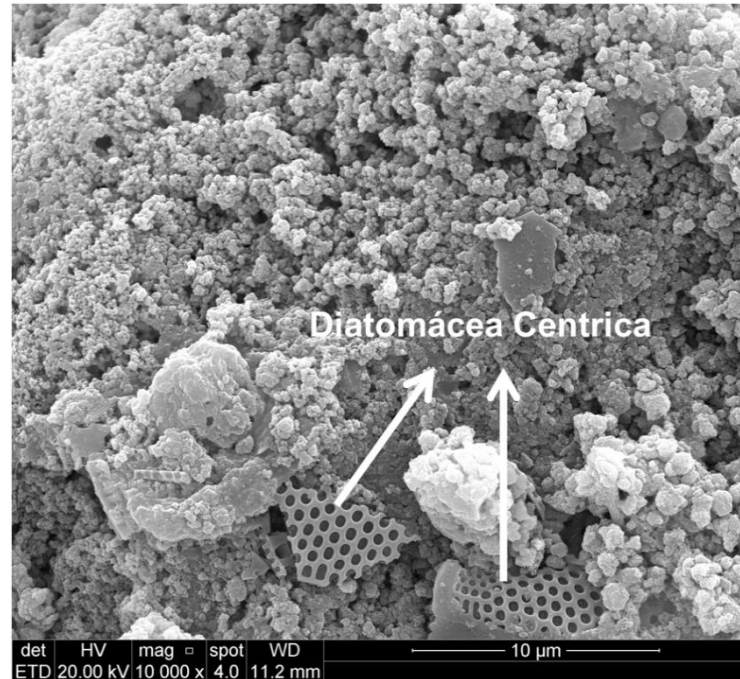


Figura 5.25. Imagens de MEV para a amostra PP-6%Pepzyme exposta à água salina.

Na Figura 5.26, destaca-se a estrutura da diatomácea de classe pennales com rafe presente (Bacillariophycidae), aderida a amostra PP-4%Eco-One após 90 dias de exposição ao meio salino. A estrutura da diatomácea de classe pennales sem rafe presente (Fragilariophyceae), pode ser observada na Figura 5.27, que corresponde as imagens obtidas para a amostra PP-4%Eco-One após 180 dias do ensaio de degradação em água salina. Estes tipos de classes também foram observados em outras amostras, com ambos os aditivos (Pepzyme e Eco-One).



Figura 5.26. Imagens de MEV para a amostra PP-4%Eco-One após 90 dias exposta à água salina.



Figura 5.27. Imagens de MEV para a amostra PP-4%Eco-One após 180 dias exposta à água salina.

Outro fato importante, é que foi verificada a presença de MO's e diatomáceas dentro da estrutura das blendas (com aditivo Pepzyme e Eco-One) após 180 dias de exposição à água salina, como pode ser observado na Figura 5.28 (Amostra PP-6%Eco-One).

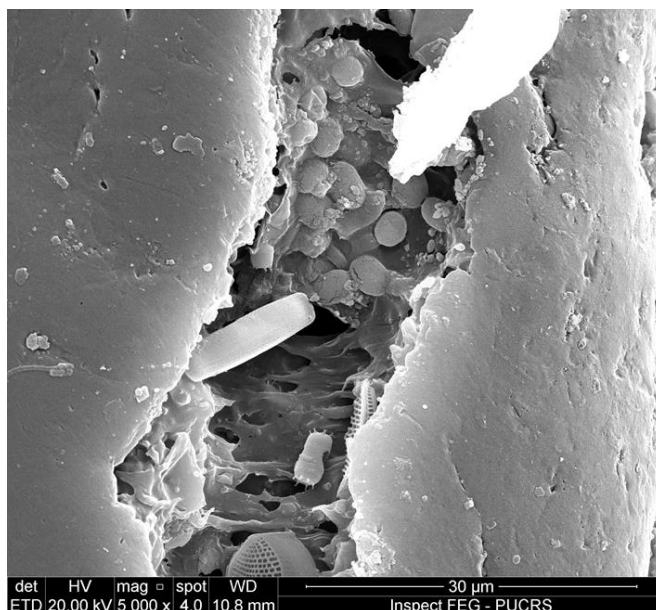


Figura 5.28. Imagens de MEV da estrutura interna da amostra PP-6%Eco-One após 180 dias exposta à água salina.

Destaca-se também, que após 180 dias de ensaio, todas as amostras (PP, blendas de Pepzyme e blendas de Eco-One) apresentaram fragilidade durante a análise de MEV e uma superfície bastante danificada, como pode ser observada na Figura 5.29 Este comportamento pode ser atribuído ao ataque no meio salino à superfície da amostra.

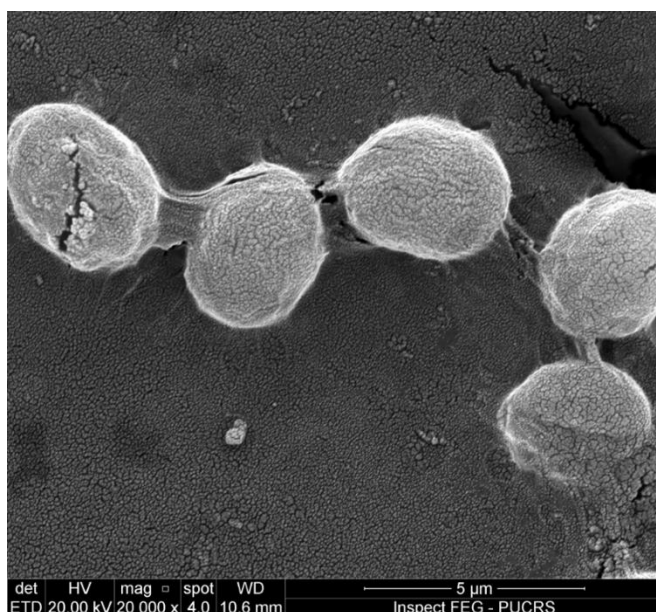


Figura 5.29. Imagens de MEV para a amostra PP-2%Pepzyme após 180 dias exposta à água salina.

5.3.2.4 Propriedades Térmicas

Os resultados obtidos a partir das análises térmicas serão discutidos abaixo. A Tabela 5.14 apresenta as propriedades térmicas (temperatura de fusão e cristalização (T_f e T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalinidade ($X\%$)), obtidas a partir da análise de DSC para a amostra de PP antes do ensaio de degradação com água salina e após 90 e 180 dias de exposição.

Tabela 5.14. Propriedades térmicas da amostra de PP.

Amostra	Tempo	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X%
PP	0 dias	164,62 ± 0,18	124,87 ± 0,09	84,64 ± 2,90	40,50 ± 1,12
	90 dias	162,81 ± 0,01	121,11 ± 0,40	82,02 ± 0,97	39,29 ± 0,56
	180 dias	163,92 ± 0,27	121,25 ± 0,18	84,79 ± 2,10	40,57 ± 1,05

A partir dos resultados dispostos na Tabela 5.14, foi verificado que houve uma leve diminuição das temperaturas de fusão e cristalização após o ensaio de degradação, o que pode indicar que o meio salino influenciou nas propriedades térmicas deste material. A Tabela 5.15 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de DSC para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One antes do ensaio de degradação com água salina e após 90 e 180 dias de exposição.

Tabela 5.15. Propriedades térmicas das amostras de PP aditivadas com Pepzyme e Eco-One.

Amostra	Tempo	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X%
PP-2%Pepzyme	0 dias	164,42 ± 0,29	125,46 ± 0,66	75,80 ± 1,39	36,27 ± 0,67
	90 dias	162,22 ± 0,08	118,60 ± 1,82	77,30 ± 0,56	36,99 ± 0,28
	180 dias	163,43 ± 0,12	118,11 ± 0,92	82,25 ± 0,85	39,35 ± 0,46
PP-4%Pepzyme	0 dias	164,93 ± 0,01	126,48 ± 1,07	77,25 ± 0,21	36,96 ± 0,41
	90 dias	163,73 ± 0,68	121,03 ± 0,99	80,66 ± 1,81	38,59 ± 0,76
	180 dias	164,25 ± 0,15	124,01 ± 0,97	81,45 ± 1,65	38,97 ± 0,66
PP-6%Pepzyme	0 dias	164,89 ± 0,02	124,91 ± 2,02	77,95 ± 1,32	37,30 ± 0,63
	90 dias	163,52 ± 0,54	120,42 ± 0,97	77,99 ± 0,92	37,32 ± 0,60
	180 dias	162,96 ± 0,01	120,83 ± 0,84	80,36 ± 2,03	38,45 ± 1,13
PP-8%Pepzyme	0 dias	164,40 ± 0,03	124,16 ± 0,93	76,46 ± 0,24	36,58 ± 0,12
	90 dias	161,98 ± 0,30	118,22 ± 0,08	76,52 ± 1,58	36,61 ± 0,87
	180 dias	162,40 ± 0,62	119,34 ± 0,74	75,78 ± 0,96	36,26 ± 0,39
Pepzyme	0 dias	104,30 ± 0,01	92,05 ± 0,01	88,44 ± 1,00	42,32 ± 0,48
	90 dias	104,91 ± 0,39	91,55 ± 0,40	91,52 ± 0,36	43,79 ± 0,11
	180 dias	104,62 ± 0,61	91,80 ± 0,84	97,88 ± 0,92	46,83 ± 0,48
PP-2%Eco-One	0 dias	162,50 ± 0,02	119,73 ± 0,11	78,69 ± 3,08	37,65 ± 1,47
	90 dias	163,15 ± 0,05	118,42 ± 0,63	77,63 ± 0,93	37,14 ± 0,50
	180 dias	159,84 ± 0,19	116,71 ± 0,34	79,64 ± 0,61	38,11 ± 0,32
PP-4%Eco-One	0 dias	163,01 ± 0,64	120,39 ± 0,01	77,77 ± 1,65	37,21 ± 0,79
	90 dias	161,58 ± 0,04	118,17 ± 1,22	82,21 ± 0,89	39,33 ± 0,47
	180 dias	163,16 ± 0,10	119,68 ± 0,08	81,58 ± 1,61	39,03 ± 0,95
PP-6%Eco-One	0 dias	165,07 ± 0,24	124,68 ± 1,70	77,93 ± 0,66	37,28 ± 0,31
	90 dias	163,57 ± 0,22	119,88 ± 0,82	85,24 ± 1,15	40,78 ± 0,83
	180 dias	164,20 ± 1,21	121,66 ± 0,05	82,96 ± 1,49	39,69 ± 0,72
PP-8%Eco-One	0 dias	163,28 ± 0,14	120,18 ± 0,45	76,80 ± 1,90	36,75 ± 0,91
	90 dias	162,10 ± 0,51	118,68 ± 1,05	79,93 ± 1,64	38,24 ± 1,01
	180 dias	161,46 ± 0,21	118,12 ± 0,71	81,65 ± 0,95	39,07 ± 0,43
Eco-One	0 dias	162,72 ± 0,01	115,26 ± 0,03	71,52 ± 0,34	34,22 ± 0,16
	90 dias	162,44 ± 0,07	115,49 ± 0,41	70,72 ± 1,24	36,44 ± 0,91
	180 dias	162,56 ± 0,23	115,57 ± 0,36	73,63 ± 1,08	35,23 ± 0,52

De forma geral, foram observadas alterações na T_f e T_c das amostras após a exposição ao meio salino, sendo que o decréscimo destas propriedades pode ser atribuído à redução da massa molar do polímero, devido à degradação (Chawla *et al.*, 2006). Da mesma forma, foi observado o aumento da cristalinidade das blendas após o ensaio de degradação, sendo este comportamento indicativo da atividade microbiana na fase amorfa do polímero, como já foi discutido (Cadenato *et al.*, 2006; Longo *et al.*, 2011; Sheik *et al.*, 2015). Destaca-se também que o aumento da cristalinidade foi maior para as amostras aditivadas com Eco-One (até 9,4% contra 4,4%).

A Tabela 5.16 apresenta os valores das temperaturas T_{10} (temperatura com 10% de perda de massa), T_{50} (temperatura com 50% de perda de massa) e $T_{m\acute{a}x}$ (temperatura máxima de degradação) de degradação, obtidas a partir da análise de TGA para a amostra de PP antes do ensaio de degradação com água salina e após 90 e 180 dias de exposição. A Figura 5.30 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.16. Temperaturas de degradação da amostra de PP.

Amostra	Tempo	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
PP	0 dias	439,33 ± 1,61	468,07 ± 1,52	472,60 ± 0,54
	90 dias	419,15 ± 0,30	448,26 ± 1,02	452,89 ± 0,59
	180 dias	417,22 ± 0,17	448,59 ± 0,35	454,71 ± 0,81

* T_{10} : temperatura com 10% de perda de massa; T_{50} : temperatura com 50% de perda de massa; $T_{m\acute{a}x}$: temperatura máxima de degradação.

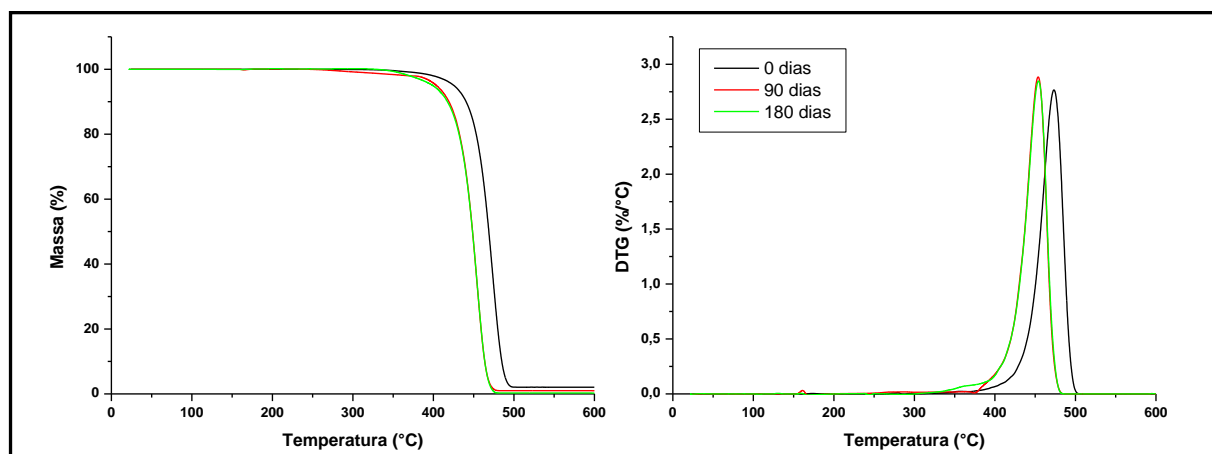


Figura 5.30. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP puro.

Avaliando as temperaturas de degradação da amostra de PP dispostas na Tabela 5.16, observa-se apresentaram uma diminuição em função do tempo, indicando que houve perda de resistência térmica após o ensaio de degradação em água salina. A Figura 5.30 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra de PP antes e após a exposição ao meio, onde foi observado apenas um estágio de degradação. Segundo a literatura, este comportamento pode ser atribuído a taticidade do polímero (Valle *et al.*, 2004).

A Tabela 5.17 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de TGA para as amostras de PP aditivadas com Pepzyme antes do ensaio de degradação com água salina e após 90 e 180 dias. A Figura 5.31 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.17. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Pepzyme.

Amostra	Tempo	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{máx} (°C)
PP-2%Pepzyme	0 dias	400,72 ± 1,05	445,48 ± 0,82	455,24 ± 0,60
	90 dias	417,69 ± 0,03	448,88 ± 0,22	453,42 ± 0,12
	180 dias	423,34 ± 0,28	449,36 ± 1,30	453,18 ± 0,29
PP-4%Pepzyme	0 dias	421,95 ± 0,46	450,65 ± 0,59	455,24 ± 0,41
	90 dias	425,42 ± 0,67	456,05 ± 0,09	452,85 ± 0,31
	180 dias	428,75 ± 0,50	458,59 ± 0,41	453,95 ± 0,20
PP-6%Pepzyme	0 dias	423,10 ± 0,46	449,50 ± 0,21	455,24 ± 0,16
	90 dias	428,26 ± 1,72	448,32 ± 0,19	453,99 ± 0,84
	180 dias	428,53 ± 0,98	448,78 ± 0,84	454,07 ± 0,99
PP-8%Pepzyme	0 dias	425,77 ± 0,94	455,21 ± 0,47	459,51 ± 0,01
	90 dias	424,10 ± 0,09	455,14 ± 0,81	445,75 ± 0,23
	180 dias	426,07 ± 0,53	457,29 ± 0,07	456,34 ± 0,04
Pepzyme	0 dias	419,15 ± 1,87	468,45 ± 0,47	474,40 ± 0,47
	90 dias	432,90 ± 0,14	464,66 ± 0,21	470,71 ± 0,64
	180 dias	435,16 ± 0,94	464,66 ± 0,08	469,95 ± 0,57

* T₁₀: temperatura com 10% de perda de massa; T₅₀: temperatura com 50% de perda de massa; T_{máx}: temperatura máxima de degradação.

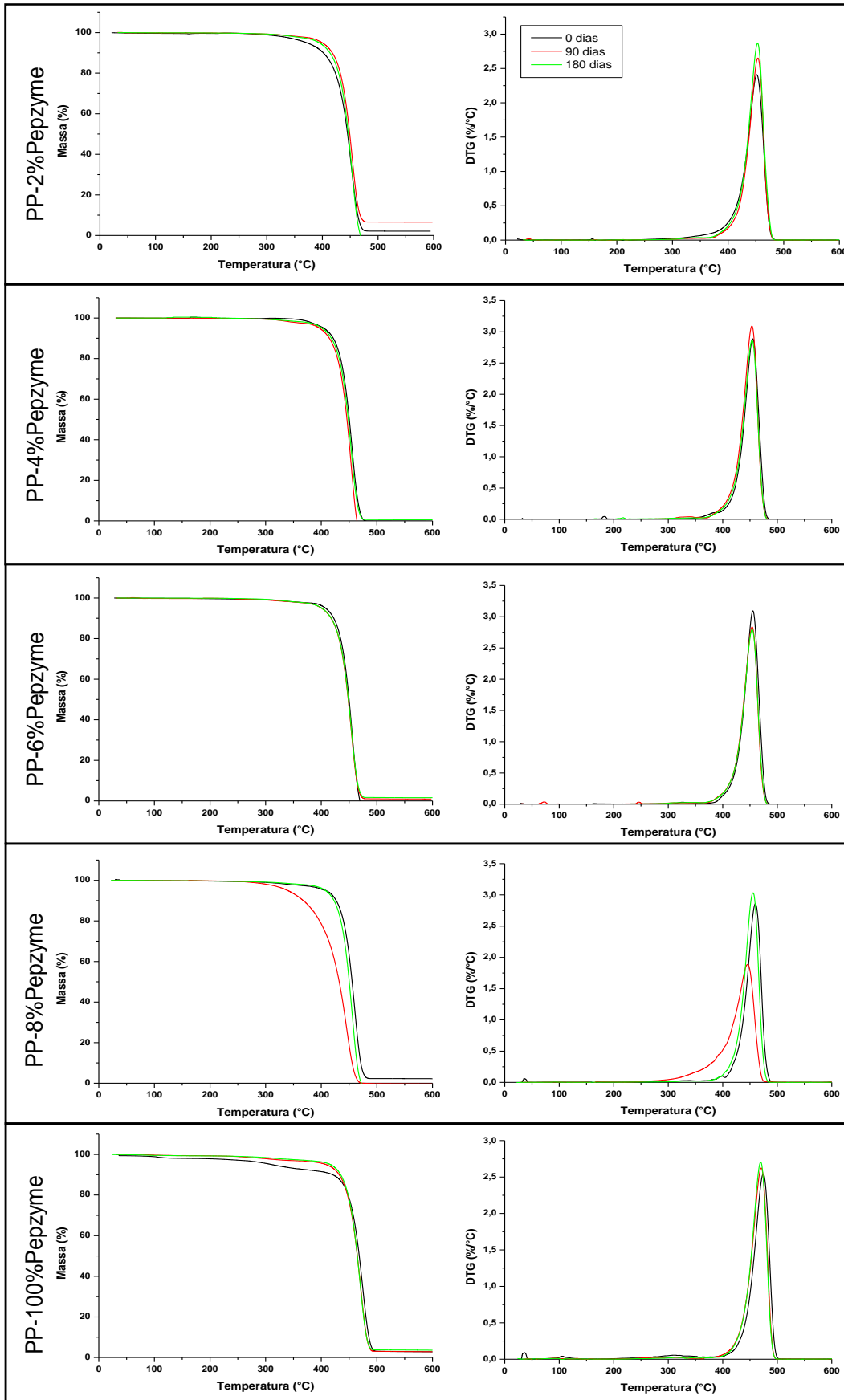


Figura 5.31. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Pepzyme.

Observando os dados apresentados na Tabela 5.17, verificou-se que houve um aumento das temperaturas de degradação após o ensaio em água salina em relação ao tempo inicial. Assim, pode-se deduzir que a ação aditiva tornou o polímero mais estável termicamente, visto que após a exposição ao meio as temperaturas de degradação foram maiores ou iguais as iniciais (Roy *et al.*, 2007). Ao mesmo tempo, a Figura 5.31 apresenta a curva de TG/DTG, onde foi observado o mesmo comportamento térmico entre as amostras, mesmo após a exposição à água salina, apresentando apenas um estágio de degradação.

A Tabela 5.18 apresenta as propriedades térmicas obtidas a partir da análise de TGA para as amostras de PP aditivadas com Eco-One antes do ensaio de degradação com água salina e após 90 e 180 dias. A Figura 5.32 apresenta as curvas de TG/DTG para a amostra antes e após o ensaio de degradação.

Tabela 5.18. Temperaturas de degradação das amostras de PP aditivados com Eco-One.

Amostra	Tempo	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{máx} (°C)
PP-2%Eco-One	0 dias	427,98 ± 0,54	465,42 ± 1,07	472,60 ± 0,54
	90 dias	415,50 ± 0,96	448,08 ± 0,44	454,07 ± 0,97
	180 dias	409,45 ± 0,05	447,26 ± 0,01	454,07 ± 0,88
PP-4%Eco-One	0 dias	418,51 ± 0,61	448,93 ± 0,78	454,09 ± 0,04
	90 dias	415,50 ± 0,90	447,02 ± 0,49	453,31 ± 0,52
	180 dias	414,75 ± 0,06	446,78 ± 1,01	454,83 ± 0,36
PP-6%Eco-One	0 dias	416,22 ± 0,30	448,35 ± 0,22	453,52 ± 0,19
	90 dias	413,23 ± 0,06	447,26 ± 0,78	454,07 ± 0,01
	180 dias	412,58 ± 0,11	447,75 ± 0,54	453,42 ± 0,23
PP-8%Eco-One	0 dias	424,16 ± 0,69	449,53 ± 0,15	457,85 ± 0,21
	90 dias	410,32 ± 0,53	446,61 ± 0,07	453,42 ± 0,36
	180 dias	412,02 ± 0,66	447,75 ± 0,04	453,99 ± 0,38
Eco-One	0 dias	383,36 ± 2,02	462,39 ± 0,03	473,73 ± 0,01
	90 dias	351,41 ± 0,53	441,70 ± 0,78	453,95 ± 0,07
	180 dias	349,00 ± 0,98	442,64 ± 0,70	454,54 ± 0,75

* T₁₀: temperatura com 10% de perda de massa; T₅₀: temperatura com 50% de perda de massa; T_{máx}: temperatura máxima de degradação.

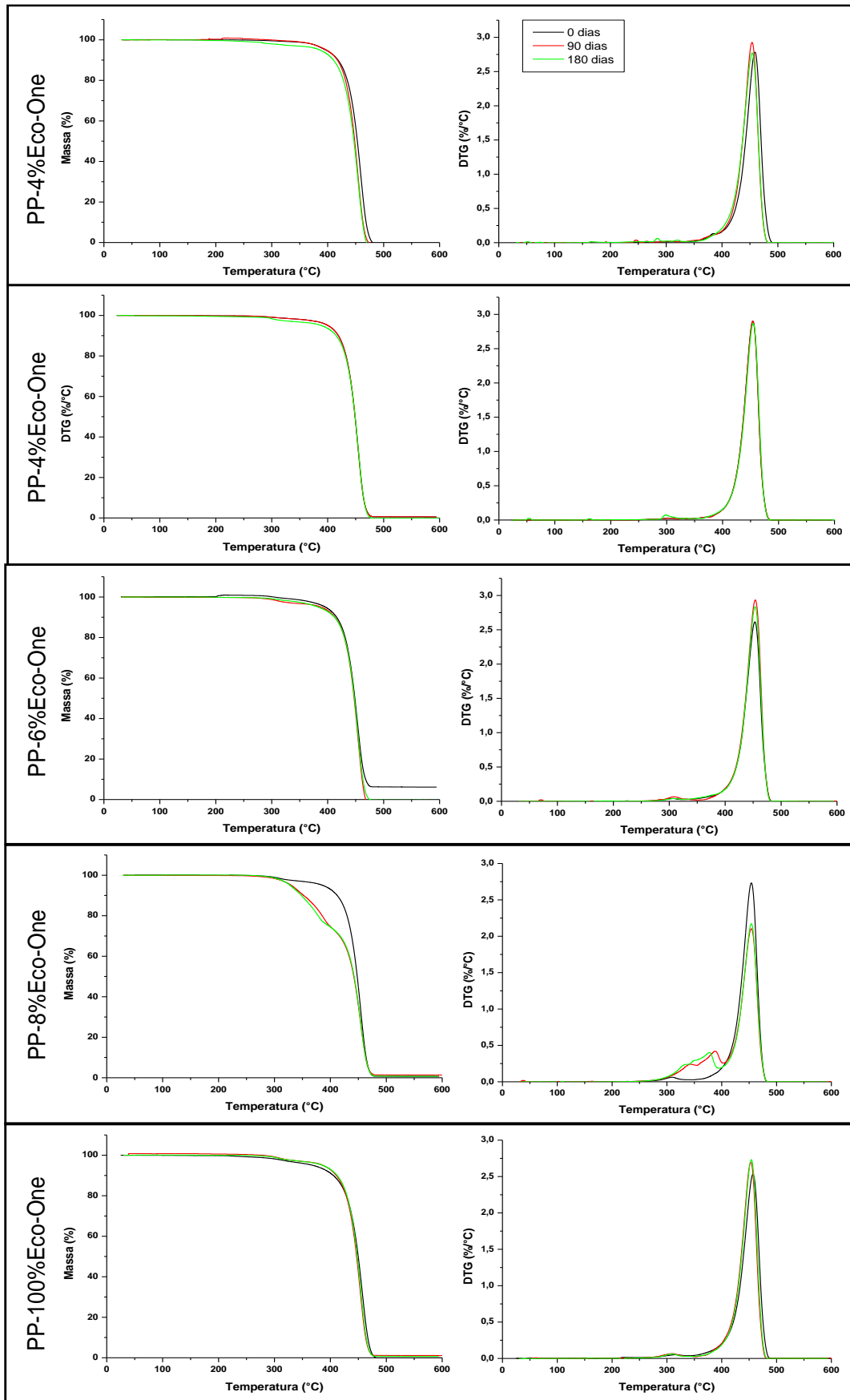


Figura 5.32. Curvas de TG/DTG para a amostra de PP aditivadas com Eco-One.

Os dados apresentados na Tabela 5.18 foram obtidos a partir da análise de TGA das amostras aditivadas com Eco-One expostas a água salina. Observou-se um decréscimo das temperaturas de degradação após o ensaio de degradação. O comportamento apresentado pode ser atribuído à incorporação do aditivo na cadeia polimérica, reduzindo a resistência térmica da mesma (Roy *et al.*, 2007; Ramos *et al.*, 2012; Tavares *et al.*, 2017).

Avaliando a Figura 5.32, pode-se observar que as blendas aditivadas com Eco-One apresentaram dois estágios de degradação após o ensaio de degradação. A amostra de aditivo puro (Eco-One) apresentou mais de um estágio de degradação antes da exposição a água salina. O primeiro passo corresponde à degradação inicial dos compostos derivados do pró-degradante, e o segundo passo à degradação térmica da matriz polimérica (PP) (Ramos *et al.*, 2012; Tavares *et al.*, 2017).

5.3.3 Considerações Finais

Avaliando os resultados apresentados e discutidos no Capítulo 3 sobre o Ensaio de Degradação em água salina, destaca-se:

- Todas as amostras apresentaram modificações estruturais após o ensaio de degradação, que indicam a ocorrência do processo de degradação do material. As blendas de Eco-One e Pepzyme com maiores percentuais mostraram maiores alterações estruturais para a análise de infravermelho;
- O índice de carbonila de todas as amostras apresentou aumento nos primeiros dias de ensaio, seguido de uma diminuição com o aumento do tempo. Os maiores valores encontrados foram para as blendas com maiores percentuais de Eco-One e menores percentuais de Pepzyme. As amostras aditivadas com Eco-One mostraram a maior variação do CO₂;
- A análise de MEV mostrou que houve formação de biofilme em todas as amostras. Foi observada a presença de diatomáceas na superfície dos materiais aditivados após a exposição ao meio salino, sendo a quantidade

mais expressiva nas amostras aditivadas com Eco-One. Além disso, após o ensaio de degradação as amostras apresentaram fragilidade durante esta análise;

- As blendas de Pepzyme e Eco-One apresentaram menor T_c e T_f após a exposição a água salina;
- A cristalinidade das amostras aditivadas sofreu um aumento após a exposição ao meio salino, sendo as blendas com Eco-One as que apresentaram maior aumento (até 9,4% contra 4,4%);
- As temperaturas de degradação das amostras aditivadas com Pepzyme foram maiores após o ensaio de degradação. Entretanto, as amostras aditivadas com Eco-One apresentaram diminuição das temperaturas de degradação, além de apresentarem 2 estágios de degradação;
- Os resultados de todas as análises formam mais expressivos para as amostras aditivadas em relação ao PP puro.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que incorporação dos aditivos a matriz polimérica ocasionou maiores modificações nas propriedades avaliadas em reação ao PP puro. Assim, pôde-se concluir que a presença do aditivo interferiu nas características estruturais (aparecimento de grupos oxigenados e duplas ligações que indicam a ocorrência do processo de degradação), na morfologia (presença de micro-organismos aderidos à superfície do material) e propriedades térmicas do PP (materiais menos resistentes a degradação térmica), favorecendo o processo de degradação do material.

Em relação aos diferentes percentuais de aditivos utilizados, verificou-se alterações mais expressivas para as blendas com maiores percentuais de Eco-One e menores percentuais de Pepzyme. Avaliando os diferentes tipos de aditivos utilizados, pode-se verificar que as modificações provocadas pela adição do Eco-One foram maiores em relação ao Pepzyme. Sendo assim, os resultados indicam que este aditivo tem maior influência sobre a degradação do material.

Além disso, concluiu-se que a exposição ao meio de degradação (solo, água salina e água doce) facilitou o ataque microbiano, e com aumento do tempo de exposição houve modificações mais acentuadas nas propriedades dos materiais. Ao mesmo tempo, observou-se que a água salina foi mais agressiva aos materiais, provocando maiores alterações.

Assim, levando em consideração todos os aspectos discutidos, concluiu-se que a incorporação dos aditivos comerciais atribui ao PP características biodegradantes. Este trabalho possui um importante papel na pesquisa e desenvolvimento de matérias biodegradáveis com o objetivo de minimizar os efeitos causados pelos resíduos plásticos no meio ambiente.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da massa molar do polímero após os ensaios;
- Realizar caracterizações dos meios utilizados após os ensaios de degradação para avaliar possíveis modificações;
- Testar outros aditivos nas mesmas condições utilizadas neste trabalho, a fim de comparações;
- Repetir os ensaios de degradação, a fim de quantificar o CO₂ a partir de respirometria permitindo avaliar a biodegradabilidade das amostras.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. **Perfil 2017: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Associação Brasileira da Indústria do Plástico**, 2018. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>> Acesso em: 05 de janeiro de 2019.

ABIPLAST. **Os plásticos**, 2017. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/os-plasticos>> Acesso em: 10 de agosto de 2017.

ABIPLAST. **Preview perfil 2016**, 2016. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/noticia/2017/folder_preview_perfil2016_separado.pdf> Acesso em: 28 de agosto de 2017.

ABIPLAST. **Perfil 2015: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Associação Brasileira da Indústria do Plástico**, 2015. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf> Acesso em: 05 de setembro de 2017.

ABRE. **Consumo de resinas plásticas cresce no brasil em 2017**, 2018. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/noticias/consumo-de-resinas-plasticas-cresce-no-brasil-em-2017/>> Acesso em: 12 de janeiro de 2019.

ACHILIAS, D. S.; Roupakias, C. P.; Megalokonomos, A.A.; Lappas, E. V.; Antonakou. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 536-542, 2007.

ALARIQI, S. A.; Kumar, A. P.; Rao, B. S. M.; Singh, R. P. Biodegradation of γ -sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, p. 1105-1116, 2006.

ALBERTSSON, A. C.; Andersson, S. O.; Karlsson, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. **Polymer degradation and stability**, v. 18, n. 1, p. 73-87, 1987.

ALBERTSSON, A. C.; Barenstedt, C.; Karlsson, S.; Lindberg, T. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. **Polymer**, v. 36, n. 16, p. 3075-3083, 1995.

ALBUQUERQUE, J. A. C. **Planeta plástico: tudo o que você precisa saber sobre plásticos**. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2001, 185 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, **APHA, 20^o Ed**. Washington, 2005. 1120p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for compostable plastics, **ASTM D6400-04**. Conshohocken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for pH of Soils, **ASTM D4972-01**. United States of America, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass, **ASTM D2216-98**. United States of America, 1998.

ANDRADY, A. L.; Neal, M. A. Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1977-1984, 2009.

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

ARKATKAR, A.; Arutchelvi, J.; Sudhakar, M.; Bhaduri, S.; Uppara, P. V.; Doble, M. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins. **The Open Environmental Engineering Journal**, v. 2, n. 1, 2009.

ARTHAM, T.; Sudhakar, M.; Venkatesan, R.; Nair, C. M.; Murty, K. V. G. K.; Doble, M. Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 7, p. 884-890, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Águas – Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – Método de Incubação (20 °C, cinco dias), **NBR -12614**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Águas Minerais e de Mesa – Determinação de Turbidez – Método Nefelométrico, **ABNT MB - 3227**. Rio de Janeiro, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Águas – Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método do Refluxo Aberto e Titulométrico, **NBR - 10357**. Rio de Janeiro, 1988.

ASUA, J. M. **Polymer reaction engineering**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2008, 392 p.

AUTA, H. S.; Emenike, C. U.; Jayanthi, B.; Fauziah, S. H. Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 15-21, 2018.

BARBES, L.; Radulescu, C.; Stihl, C. ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials. **Romanian Reports in Physics**, v. 66, n. 3, p. 765-777, 2014.

BOHLMANN, G. M. General Characteristics, Processability, Industrial Applications and Market Evolution of Biodegradable Polymers. In: **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shrospire: Rapra Technology, 2005, Cap. 6, p. 183-218.

CADENATO, A.; Ramis, X.; Salla, J. M.; Morancho, J. M.; Contat-Rodrigo, L.; Vallés-Lluch, A.; Ribes-Greus, A. Calorimetric studies of PP/Mater-Bi blends aged in soil. **Journal of applied polymer science**, v. 100, n. 5, p. 3446-3453, 2006.

CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 912 p.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: ArtLiber, ABPol – Associação Brasileira de Polímeros, 2002, 183 p.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: ArtLiber, ABPol – Associação Brasileira de Polímeros, 2006, 183 p.

CARSON, H. S.; Nerheim, M. S.; Carroll, K. A.; Eriksen, M. The plastic-associated microorganisms of the North Pacific Gyre. **Marine pollution bulletin**, v. 75, n. 1-2, p. 126-132, 2013.

CASTEL, C. D. **Estudo comparativo na obtenção de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita utilizando diferentes rotas de síntese**. Rio Grande do Sul. 2012. 137p. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

CHAWLA, S.; Ghosh, A. K.; Ahmad, S.; Avasthi, D. K. Swift heavy ion induced structural and chemical changes in BOPP film. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 244, n. 1, p. 248-251, 2006.

CHANDRA, R. R. Biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CHIELLINI, E.; Corti, A.; Swift, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, v. 81, n. 2, p. 341-351, 2003.

CHIELLINI, E.; Corti, A.; D'Antone, S.; Baciú, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers–Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2739-2747, 2006.

CHIELLINI, E.; Corti, A.; D'Antone, S. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers–biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 7, p. 1378-1383, 2007.

COE, J. M.; Rogers, D. **Marine debris: sources, impacts, and solutions**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012, 432 p.

CUNHA, F. R. **Modelos para a predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais**. Rio de Janeiro. 2010. 380 p. Tese de Doutorado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

DAS, M. P.; Kumar, S. An approach to low-density polyethylene biodegradation by *Bacillus amyloliquefaciens*. **3 Biotech**, v. 5, n. 1, p. 81-86, 2015.

DOI, Y.; Kaneshawa, Y.; Tanahashi, N.; Kumagai, Y. Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment. **Polymer degradation and stability**, v. 36, n. 2, p. 173-177, 1992.

ECYCLE. **De onde vêm e o que são os plásticos?**, 2016. Disponível em: <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/676-de-onde-vem-e-o-que-sao-os-plasticos.html>> Acesso em: 26 de agosto de 2017.

ECYCLE. **Aditivo orgânico transforma plásticos comuns em compostos biodegradáveis**, 2017. Disponível em:

<<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/37-tecnologia-a-favor/1037-aditivo-organico-transforma-plasticos-comuns-em-compostos-biodegradaveis.html>>
Acesso em: 06 de novembro de 2017.

EGGINS, H. O. W.; Oxley, T. A. Biodeterioration and biodegradation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 48, n. 1-4, p. 12-15, 2001.

EPA. **Recycling Basics**. 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/recycle/recycling-basics>> Acesso em: 28 de agosto de 2017.

FARIA, A. U.; Martins-Franchetti, S. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por micro-organismos das águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1-3, p. 309-315, 1998.

FLETCHER, M. Diversity of surfaces and adhesion strategies. **Bacterial adhesion: molecular and ecological diversity**, v. 19, n. 1, 1996.

FONTANELLA, S.; Bonhomme, S.; Brusson, J. M.; Pitteri, S.; Samuel, G.; Pichon, G.; Lacoste, J.; Fromageot, D.; Lemaire, J.; Delort, A. M Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 4, p. 875-884, 2013.

FORD, T. E. The microbial ecology of water distribution and outfall systems. **Aquatic Microbiology: An ecological approach**. 1993.

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

GALLI, P.; Haylock, J. C.; Simonazzi, T. Manufacturing and properties of polypropylene copolymers. **Polypropylene Structure, blends and composites**, p. 1-24, 1995.

GOMES, L. B.; Klein, J. M.; Brandalise, R. N.; Zeni, M., Zoppas; B. C.; Grisa, A. M. C. Study of oxo-biodegradable polyethylene degradation in simulated soil. **Materials Research**, v. 17, p. 121-126, 2014.

GORNI, A. A. Introdução aos plásticos. **Revista plástico industrial**, v. 10, n. 09, p. 1-17, 2003.

GREGORY, M. R.; Andrady, A. L. Plastics in the marine environment. **Plastics and the Environment**, v. 379, p. 389-90, 2003.

GRIFFIN, G. J. L. **Chemistry and technology of biodegradable polymers**. London: Blackie Academic and Professional, 1994, 154 p.

GRIPPI, S. **Lixo, reciclagem e sua história: guia para as prefeituras brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001, 134p.

GU, J. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 52, n. 2, p. 69-91, 2003.

GUEDES, S. M.; Filho, W. M. **Oxidação radiolítica do polipropileno nacional**. 2017. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/1997/ENAN/E12_343.PDF> Acesso em: 26 de agosto de 2017.

GULMINE, J. V.; Janissek, P. R.; Heise, H. M.; Akcelrud, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer degradation and stability**, v. 79, n. 3, p. 385-397, 2003.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos**. São Paulo: Artliber, 2004, 308 p.

HUSAROVA, L.; Machovsky, M.; Gerych, P.; Houser, J.; Koutny, M. Aerobic biodegradation of calcium carbonate filled polyethylene film containing pro-oxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1794-1799, 2010.

ISO 14855-1. Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions – method by analysis of evolved carbon dioxide – part 1: general method. 2005.

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

JANSSON, A.; Moller, K.; Gevert, T. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 1, p. 37-46, 2003.

KING, P.; Kennedy, H.; Newton, P. P.; Jickells, T. D.; Brand, T.; Calvert, S.; Manighetti, B. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison. **Marine Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 203-216, 1998.

KISSIN, Y. **Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts**. Amsterdam: Elsevier, 2008, v. 173, 495 p.

LAZAREVIC, D.; Aoustina, E.; Buclet, N.; Brandt, N. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 246–259, 2010.

LIMA, A. F. **Síntese e caracterização de polipropilenos modificados com diolefinas**. Rio de Janeiro. 2015. 225 p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

LIU, X.; Gao, C.; Sangwan, P.; Yu, L.; Tong, Z. Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, 2014.

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

LOPEZ, P. Plástico mata 1,5 milhão de animais ao ano, diz especialista, 2014. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/tecnologia/plastico-mata-1-5-milhao-de-animais-ao-ano-diz-especialista/>> Acesso em: 18 de abril de 2018.

LUCAS, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J. E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429-442, 2008.

MA, T. S.; Gutterson, M. Organic elemental analysis. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 86-92, 1978.

MAIER, C.; Calafut, T. **Polypropylene: the definitive user's guide and databook**. New York: William Andrew, 1998, 452 p.

MANO, E. B.; Mendes, L. C. **Introdução a polímeros**. 2^a. São Paulo: Edgard Blucher, 2004, 208 p.

MARCONATTO, L. **Avaliação da degradação de polímeros por *Metarhizium Anisopliae***. Rio Grande do Sul. 2013. 122 p. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biologia Celular e Molecular do Centro de Biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MATSUNAGA, M.; Whitney, P. J. Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 3, p. 325-332, 2000.

MIYAZAKI, K.; Arai, T.; Shibata, K.; Terano, M.; Nakatani, H. Study on biodegradation mechanism of novel oxo-biodegradable polypropylenes in an aqueous medium. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 11, p. 2177-2184, 2012.

MOHAMAD, N.; Zainol, N. S.; Rahim, F. F.; Ab Maulod, H. E.; Rahim, T. A.; Shamsuri, S. R.; Azam, M. A.; Yaakub, M. Y.; Abdollah, M. F. B.; Manaf, M. E. A. Mechanical and morphological properties of polypropylene/epoxidized natural rubber blends at various mixing ratio. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 439-445, 2013.

MONTAGNA, L. S.; Forte, M. M. C.; Santana, R. M. C. Induced degradation of polypropylene with an organic pro-degradant additive. **Journal of Materials Science and Engineering. A**, v. 3, n. 2A, p. 123, 2013.

MOORE, E. P. **Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications**. Munique: Hanser, 1996, 1175 p.

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

MUTHUKUMAR, T.; Aravinthan, A.; Mukesh, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 10, p. 1988-1993, 2010.

NEU, T. R. Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. **Microbiological reviews**, v. 60, n. 1, p. 151, 1996.

NEVES, A. A. **Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos**. 2011. Disponível em: <http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/120174/neves_aa_tcc_prud.pdf?sequence=1> Acesso em: 28 de agosto de 2017.

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

OJEDA, T. F. M. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**. Rio Grande do Sul. 2008. 128 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. Rio de Janeiro. 2012. 104 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

ORHAN, Y.; Buyukgungor, H. Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. *International biodeterioration & biodegradation*, v. 45, n. 1, p. 49-55, 2000.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. Paraná. 2004. 90 p. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Brasil.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1^o ed. São Paulo: Artliber, 2009. v. 1, 286 p.

PATHAK, V. M.; Navneet. Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresources and Bioprocessing*, v. 4, n. 1, p. 15, 2017.

PEIXOTO, J.; Silva, L. P.; Kruger, R. H. Brazilian Cerrado soil reveals an untapped

microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 634-644, 2017.

PELEGRINI, K.; Donazzolo, I.; Brambilla, V.; Grisa, A. M. C.; Piazza, D.; Zattera, A. J.; Brandalise, R. N. Degradation of PLA and PLA in composites with triacetin and buriti fiber after 600 days in a simulated marine environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 15, 2016.

PIATTI, T. M.; Rodrigues, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió: Edufal, 2005, 51 p

PLASTIC EUROPE. **PlasticsEurope Annual Review 2017-2018**. Brussels: Association of Plastic Manufacturers, 2018, 44 p.

PLATT, K. D. **Biodegradable Polymers: Market Report**. Shropshire: Rapra Technology, 2006. 158 p.

POTTS, J. E.; Clendinning, R. A.; Ackart, W. B.; Niegisch, W. D. **In Polymer Science and Technology**; Guillet, J., Ed. 1973.

PRUTER, A. T. Sources, quantities and distribution of persistent plastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 6, p. 305-310, 1987.

QIAO, J.; Guo, M.; Wang, L.; Liu, D.; Zhang, X.; Yu, L.; Liu, Y. Recent advances in polyolefin technology. **Polymer Chemistry**, v. 2, n. 8, p. 1611-1623, 2011.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber editora, 2000. 242 p.

RAMOS, M.; Jiménez, A.; Peltzer, M.; Garrigós, M. C. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 513-519, 2012.

REDDY, N.; Nama, D.; Yang, Y. Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 33-241, 2008.

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

ROSA, D. S.; Penteadó, D. F.; Calil, M. R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, jun. 2000.

ROSA, D. S.; Filho, R. P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. São Paulo: Moara Editora, 2003. 111 p.

ROSÁRIO, F.; Pachekoski, W. M.; Silveira, A. P. J.; Júnior, H. S.; Santos, S. F. S.; Casarin, S. A. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros**, v. 21, n. 2, abr. 2011.

ROY, P. K.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Chatterjee, S. N.; Choudhary, V. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. **Polymer degradation and stability**, v. 92, n. 6, p. 1151-1160, 2007.

RYAN, P. G.; Moore, C. J.; Franeker, J. A. V.; Moloney, C. L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1999-2012, 2009.

SCHEIRS, J.; Kaminsky, W. **Metallocene-based Polyolefins: Preparation, properties, and technology**. Nova Jersey: Wiley, 2000, 1054 p.

SCOTT, G. 'Green' polymers. **Polymer degradation and stability**, v. 68, n. 1, p. 1-7, 2000.

SEN, S. K.; Raut, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 462-473, 2015.

SEPPERUMAL, U.; Markandan, M. Growth of Actinomycetes and Pseudomonas sp., biofilms on abiotically pretreated polypropylene surface. **European Journal of Zoological Research**, v. 3, n. 2, p. 6-17, 2014.

SHEIK, S.; Chandrashekar, K. R.; Swaroop, K.; Somashekarappa, H. M. Biodegradation of gamma irradiated low density polyethylene and polypropylene by endophytic fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 105, p. 21-29, 2015.

SKARIYACHAN, S.; Patil, A. A.; Shankar, A.; Manjunath, M.; Bachappanavar, N.; Kiran, S. Enhanced polymer degradation of polyethylene and polypropylene by novel thermophilic consortia of Brevibacillus sps. and Aneurinibacillus sp. screened from waste management landfills and sewage treatment plants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 149, p. 52-68, 2018.

SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. **Current opinion in biotechnology**, v. 22, n. 3, p. 422-426, 2011.

SMITH, W. F.; Hashemi, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5º ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2013. 707 p.

TAVARES, L. B.; Rocha, R. G.; Rosa, D. S. An organic bioactive pro-oxidant behavior in thermal degradation kinetics of polypropylene films. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 4, p. 273-280, 2017.

TEIXEIRA, M. D. **Avaliação dos mecanismos de degradação do filme de polipropileno isotático empregado em capacitores de potência**. Paraná. 2016. 158 p. Tese de doutorado – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Brasil.

THOMAS, N. L.; Clarke, J.; McLauchlin, A. R.; Patrick, S. G. Oxo-degradable plastics: degradation, environmental impact and recycling. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Waste and Resource Management**, v. 165, n. 3, p. 133-140, 2012.

TIV. **Composto biodegradável Eco-One**, 2017. Disponível em: <<http://www.tivplasticos.com.br/produtos/composto-biodegradavel-eco-one/>> Acesso em: 05 de novembro de 2017.

VALLE, M. L.; Guimarães, M. L. M.; Sampaio, C. M. S. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 17-21, 2004.

VILLAMIZAR, C. A. A.; Morillas, A. V. Degradation of conventional and oxodegradable high density polyethylene in tropical aqueous and outdoor environments. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 34, n. 1, p. 137-147, 2018.

VEETHAHAVYA, K. S.; Rajath, B. S.; Noobia, S.; Kumar, B. M. Biodegradation of Low Density Polyethylene in Aqueous Media. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 709-713, 2016.

ZANIN, M.; Mancini, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. 2º Ed. São Carlos: SciELO Books, 2015, 138 p.

WAHL, M. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. **Marine ecology progress series**, v. 58, p. 175-189, 1989.

WALDMAN, W. R. **Degradação térmica e mecânica de polipropileno isotático (PPI), polietileno de baixa densidade (PEBD) e blenda 1: 1 em massa de PPI e PEBD**. São Paulo. 1996. 66 p. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Reference Centre For Wastes Disposal: methods of analysis of sewage, sludge, solid wastes and compost, **WHO (1978)**. Dubendorf, 1978, 44.



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