

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE FILMES DE PEAD/PEBD
PROCESSADOS COM ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES**

João Augusto Osório Brandão

Dissertação para obtenção de título de Mestre em Engenharia

PORTO ALEGRE

2021

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE FILMES DE PEAD/PEBD
PROCESSADOS COM ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES**

João Augusto Osório Brandão
Farmacêutico e Engenheiro Químico

Trabalho realizado no LAPOL – Laboratório de Polímeros da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

PORTO ALEGRE

2021

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada, em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana
Co-orientador: Edson Luiz Francisquetti

Banca Examinadora:

Dr^a. Andréa Bercini Martins

Prof. Dr. André Luis Catto

Prof. Dr. Fernando dal Pont Morisso

Prof. Dr. Alfonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”
Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelo dom da vida e pela saúde para chegar até aqui;
- À minha mãe por, onde quer que esteja, continuar sendo meu exemplo de generosidade, inspiração, inteligência e resiliência;
- Aos meus irmãos, Anna Luiza e Paulo Henrique, pelo carinho e confiança inabaláveis;
- À Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana, pela acolhida e apoio constantes;
- Ao Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti, pela ajuda, incentivo e suporte durante toda a realização dos ensaios deste trabalho;
- Aos meus amigos, em especial ao Alex, Luis, Thiago, Rafael, Will e Leonardo, por terem me apoiado, sempre, em todas as escolhas e pelo suporte emocional contínuo;
- Ao Barth, pela parceria e companhia diária nessa empreitada;
- Ao André Erig e à ERPLAST, pela doação do aditivo d2wTM e pelo incentivo à pesquisa;
- Ao prof. Fernando Morisso e à Universidade Feevale, pela ajuda na realização dos ensaios de MEV;
- Aos companheiros da sala 117 do Lapol, em especial à Ludmila, Marcos e Bruna, pela presença marcante na minha vida e pelo compartilhamento de conhecimento;
- Ao IF-SUL/Campus Farroupilha, pelo material doado e análises realizadas;
- Ao CNPQ, pelo incentivo financeiro para a realização desta pesquisa;
- À UFRGS e à PPGE3M, pela vivência e oportunidade de realizar este trabalho.

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

- BRANDÃO, J.A.O.; SANTANA, R.M.C.; FRANCISQUETTI, E.L. Influência da incorporação de pró-degradantes em filmes de PEAD/PEBD processados por extrusão-sopro. *In*: 11º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos (FIRS), Porto Alegre, Brasil, 21-24 de setembro de 2020.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
2.1. GERAL.....	03
2.2. ESPECÍFICOS.....	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE.....	04
3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	07
3.3 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE POLÍMEROS.....	09
3.3.1 Degradação foto-oxidativa	11
3.3.2 Degradação térmica	14
3.3.3 Degradação induzida por ozônio	15
3.3.4 Degradação termomecânica	17
3.4.5 Degradação catalítica	18
3.4.6 Tensofissuramento ambiental	18
3.4 POLIETILENO.....	19
3.4.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)	21
3.4.2 Polietileno de baixa densidade (PEBD)	23
3.5 POLÍMEROS OXI-BIODEGRADÁVEIS.....	24
3.5.1 Aditivos pró-degradantes com sais orgânicos de metais de transição	25
3.5.2 Aditivos pró-degradantes orgânicos sem metais de transição	27
3.6. POLÍMEROS AMBIENTALMENTE DEGRADÁVEIS.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAIS.....	32
4.2 PROCESSAMENTO DOS FILMES DE PEAD/PEBD.....	32
4.3 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES DE PEAD/PEBD.....	35
4.3.1 Degradação abiótica acelerada em câmara UV	35
4.3.2 Degradação abiótica sob intemperismo natural	36
4.3.3 Degradação abiótica por termodegradação em estufa	37
4.4 MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	38
4.4.1 Viscosimetria - Massa Molar Viscosimétrica Média (\overline{M}_v)	38
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.5 ECOTOXICIDADE DOS FILMES DE PEAD/PEBD.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADITIVO d2w TM	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADITIVO BENZOÍNA.....	48
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PEAD E PEBD UTILIZADOS NO PROCESSAMENTO DOS FILMES.....	49
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEAD/PEBD APÓS O PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO TUBULAR.....	51
5.5 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DOS FILMES DE PEAD/PEBD NOS DIFERENTES AMBIENTES.....	58

5.5.1 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de PEAD/PEBD submetidos à fotodegradação em câmara UV.....	58
5.5.2 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural.....	68
5.5.3 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de PEAD/PEBD submetidos à termodegradação em estufa.....	79
5.5.4 Um comparativo entre os processos de degradação do PE observados nos diferentes ambientes de degradação.....	87
5.6 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DOS FILMES DE PEAD/PEBD...	88
6 CONCLUSÃO	92
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXOS	102
Anexo 1 – Resumo das análises viscosimétricas (Gráficos $\eta_{\text{Espec.Red.}} / \eta_{\text{Iner.}}$ versus Concentração (g/dL)).....	102
Anexo 2 – Espectros de FTIR dos filmes de PEAD/PEBD.....	110
Anexo 3 – IV e IC determinados para os filmes de PEAD/PEBD.....	114
Anexo 4 – Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento dos filmes de PEAD/PEBD avaliados.....	115
Anexo 5 - Gráficos de DTG para determinação da temperatura na qual se observa taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA do PEAD e o PEBD.....	119
Anexo 6 – Gráficos de DTG para determinação da temperatura na qual se observa taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA dos filmes de PEAD/PEBD.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	<i>Eastern Garbage Patch</i> : (a) a localização da ilha, entre Califórnia e Havaí; (b) a camada de resíduos plásticos na Ilha de Plástico do Pacífico.....	05
Figura 2	Danos ambientais à fauna: (a) Canudo plástico na narina esquerda da tartaruga marinha. (b) Remoção do canudo. (c) Canudo removido.....	05
Figura 3	Diagrama da química da biodegradação.....	08
Figura 4	Esquema das etapas de degradação de um polímero.....	10
Figura 5	Possíveis fenômenos em moléculas excitadas pela absorção de fótons de luz.....	11
Figura 6	Reticulação de um polímero observada no processo de fotodegradação.....	12
Figura 7	Mecanismo da reação de Norrish, tipo I.....	13
Figura 8	Mecanismo de reação de Norrish, tipo II, para o polietileno, com formação de olefina e álcool ou cetona.....	13
Figura 9	Mecanismo da reação de Norrish, tipo III, para o EVA, com formação de cetona e aldeído.....	14
Figura 10	Esquema de degradação induzida por ozônio do polietileno.....	16
Figura 11	Esquema de degradação induzida por ozônio de polímero com dupla ligação.....	16
Figura 12	Esquema de polimerização do eteno com produção do polietileno.....	19
Figura 13	Produção e geração de lixo a partir das principais resinas plásticas produzidas no mundo no ano de 2015.....	20
Figura 14	Representação esquemática da cadeia de PEAD.....	22
Figura 15	Representação esquemática da cadeia carbônica principal de PEBD e seus grandes grupamentos laterais.....	23
Figura 16	Esquema de oxidação abiótica, via radicais.....	25
Figura 17	Etapas do processo de termooxidação de uma resina polimérica (R-H – Polímero olefínico).....	26
Figura 18	Mecanismo de ação dos metais de transição na degradação de polímeros.....	27
Figura 19	Estrutura química da benzoína.....	28
Figura 20	Fluxograma da metodologia utilizada neste estudo.....	31
Figura 21	Extrusora Seibt – modelo ES 35-FR.....	33
Figura 22	Balão mantido com diâmetro constante no processo de extrusão dos filmes analisados.....	34
Figura 23	Câmara UV utilizada para o envelhecimento acelerado.....	35
Figura 24	Amostras dos filmes PEAD/PEBD expostos aos intemperismo natural em Porto Alegre.....	36
Figura 25	Condições climáticas no período de exposição ao intemperismo natural (a) Precipitação, (b) Temperatura, (c) Radiação solar.....	36
Figura 26	Amostras dos filmes de PEAD/PEAD dispostos em estufa a 58°C.....	38
Figura 27	(a) Preparo das soluções de polietileno a 140°C, (b) viscosímetros imersos em banho de óleo de silicone a 135°C	

	para a realização das análises.....	39
Figura 28	Gráfico típico de viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente em função da concentração.....	40
Figura 29	Bulbos de <i>Allium cepa</i> cultivados em estufa a 20°C durante a primeira fase.....	44
Figura 30	Espectro de FTIR do pró-degradante d2w TM	46
Figura 31	MEV do aditivo d2w TM : (a) micrografia da superfície do aditivo (45x), (b) espectro, por EDS, da superfície do pró-degradante..	47
Figura 32	Espectro de FTIR da benzoína.....	48
Figura 33	Espectro de FTIR da benzoína, segundo a literatura.....	48
Figura 34	Curva do primeiro aquecimento na análise por DSC do PEAD e PEBD utilizados.....	50
Figura 35	Curvas TG dos polietilenos utilizados na obtenção dos filmes avaliados.....	51
Figura 36	Curva TG dos filmes de PEAD/PEBD, após o processamento.....	55
Figura 37	Micrografias dos filmes de PE pós-processamento: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2w TM	56
Figura 38	Micrografia do filme PEAD/PEBD_d2w TM , cujo EDS indica poder se tratar de <i>masterbatch</i> não totalmente disperso no processo de extrusão.....	57
Figura 39	Variação da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao envelhecimento acelerado em câmara UV.....	58
Figura 40	(a) Índice de carbonila (IC) e (b) Índice de vinila terminal (IV) dos filmes de PEAD/PEBD expostos à radiação UV (96 e 144 horas).....	60
Figura 41	Resumo das reações químicas ocorridas na fotooxidação de poliolefinas.....	61
Figura 42	Espectros dos filmes de PEAD/PEBD expostos a 144 de radiação UV com demarcação entre 3600 e 3200 cm ⁻¹	63
Figura 43	Variação do Xc dos filmes de PEAD/PEBD após exposição à radiação UV.....	64
Figura 44	Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD expostos à radiação UV: (a) 96 horas (b)144 horas.....	65
Figura 45	Filmes de PEAD/PEBD após envelhecimento acelerado por UV: (a) Filmes após 96 horas de exposição (b) filmes após 144 horas de exposição, totalmente fragmentados.....	66
Figura 46	Micrografias dos filmes de PE após 144 horas de exposição à câmara UV: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2w TM	67
Figura 47	Variação da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.....	69
Figura 48	Diferentes mecanismos de reações químicas que levam à formação de radicais livres com posterior reticulação.....	70
Figura 49	(a) Índice de carbonila (IC) e (b) Índice de vinila terminal (IV) dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS (90 e 150 dias).....	71

Figura 50	Variação do grau de cristalinidade dos filmes de PEAD/PEBD após exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS...	73
Figura 51	Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD, após exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS por (a) 90 dias e (b) 150 dias.....	75
Figura 52	Filmes no 91 ^o dia de exposição do intemperismo natural: (a) Filme PEAD/PEBD+Benzoína com danos visíveis a olho nu devido ao processo de degradação, (b) após a colocação da tela para que as amostras fossem protegidas.....	76
Figura 53	Micrografias dos filmes de PE após 150 dias de exposição ao intemperismo natural: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2w TM	77
Figura 54	Variação da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa a 58°C...	79
Figura 55	(a) Índice de carbonila (IC) e (b) Índice de vinila terminal (IV) dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa 58°C (90 dias e 150 dias).....	82
Figura 56	Variação do grau de cristalinidade dos filmes de PEAD/PEBD após exposição à termodegradação em estufa a 58°C.....	84
Figura 57	Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa (a) 90 dias e (b) 150 dias.....	85
Figura 58	Micrografias dos filmes de PE após 150 dias de exposição à termodegradação em estufa: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2w TM	86
Figura 59	Seleção dos bulbos na primeira fase do ensaio: (a) 7 grupos de 6 bulbos utilizados na segunda fase do teste, (b) 7 bulbos excluídos com menor crescimento de raízes.....	89
Figura 60	Raízes obtidas após 05 dias de cultivo na segunda fase do ensaio: (a) logo após a retiradas dos bulbos da estufa, (b) os 7 grupos submetidos ao ensaio e (c) raízes observadas com lente de aumento.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Certificações e rótulos para PADs.....	29
Tabela 2	Normas e suas definições para os processos de degradação e biodegradação de polímeros.....	30
Tabela 3	Propriedades dos polímeros utilizados.....	32
Tabela 4	Composição das amostras avaliadas.....	33
Tabela 5	Temperaturas de processamento dos filmes de PEAD/PEBD avaliados.....	34
Tabela 6	Rotações dos motores da extrusora.....	35
Tabela 7	Grupos no teste de <i>Allium cepa</i>	43
Tabela 8	Codificação das amostras avaliadas.....	45
Tabela 9	Principais bandas de absorção do polietileno nos respectivos números de onda.....	46
Tabela 10	Massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PEAD e PEBD utilizados no estudo.....	49
Tabela 11	Dados obtidos a partir das análises por DSC dos <i>pellets</i> de PEAD e PEBD.....	49
Tabela 12	Massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD, após o processamento.....	51
Tabela 13	IC e IV dos filmes de PEAD/PEAD, após o processamento...	53
Tabela 14	Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD, após o processamento.....	53
Tabela 15	Massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD, após exposição à radiação UV.....	58
Tabela 16	Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD expostos à radiação UV.....	63
Tabela 17	Massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD após exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.....	68
Tabela 18	Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.....	73
Tabela 19	Massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD, após exposição à termodegradação em estufa a 58°C.....	79
Tabela 20	Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa a 58°C.....	83
Tabela 21	Resumo de \overline{Mv} e IC dos filmes de PEAD/PEBD para cada ambiente de degradação avaliado.	87
Tabela 22	Comprimento das raízes após cultivo na segunda fase.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

\overline{M}_v	Massa molar viscosimétrica média
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_f°	Entalpia de fusão dos polímeros 100% cristalino
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Dispersão de energia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
PAD	Polímeros ambientalmente degradáveis
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
POM	Poliacetal
PP	Polipropileno
T_c	Temperatura de cristalização
TGA	Análise termogravimétrica
T_f	Temperatura de fusão
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVB	Radiação Ultravioleta B
X_c	Grau de cristalinidade
η_{esp}	Viscosidade específica
η_{rel}	Viscosidade relativa
η_{inh}	Viscosidade inerente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca

RESUMO

O acúmulo de resíduos poliméricos no meio ambiente tem sido um problema enfrentado por todo o mundo, principalmente pela disposição incorreta de itens de uso único, tais como copos, garrafas, talhares e sacolas descartáveis. Tais itens, geralmente produzidos a partir de resinas petroquímicas não biodegradáveis, apresentam difícil degradação em condições ambientais normais. O uso de pró-degradantes que tornam as resinas poliméricas petroquímicas oxi-biodegradáveis pode ser uma opção viável para acelerar o processo de degradação dos artefatos plásticos. Os pró-degradantes, também conhecidos como pró-oxidantes, são aditivos que aceleram a degradação abiótica das cadeias poliméricas, levando à sua cisão e posterior oxidação, produzindo fragmentos menores e oxigenados passíveis de assimilação por microrganismos como bactérias, fungos e algas. No processo de assimilação, os microrganismos transformam os fragmentos em CO₂, CH₄, H₂O e biomassa, o que depende do meio, se aeróbico ou anaeróbico. Essa conversão é chamada mineralização. Neste trabalho, foram produzidos, por extrusão tubular, filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD) (90/10), comumente utilizados na produção de sacolas descartáveis de supermercado, que foram aditivados com 1% do pró-degradante comercial, o d2wTM, e 1% de uma substância química totalmente orgânica, promissora como pró-oxidante, a benzoína. A degradação abiótica dos filmes de PE foi monitorada no processamento por extrusão tubular e após a submissão dos filmes a diferentes processos de degradação: natural (por ação do intemperismo natural) e acelerados (câmara de radiação UV e degradação térmica em estufa a 58°C). As análises utilizadas para avaliar a degradação dos filmes foram: viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV. A presença dos pró-degradantes estimula o processo de degradação do PE já durante o processamento por extrusão, de forma mais intensa na presença da benzoína, com redução da massa molar viscosimétrica, indicando favorecimento de degradação termooxidativa, confirmada pela presença de carbonilas nos espectros de FTIR. No processo de degradação fotooxidativa em câmara UV, a benzoína atua como agente pró-degradante mais fortemente do que o d2wTM, o que também foi observado na degradação sob ação do intemperismo natural. O processo de degradação térmica, avaliado em temperatura de 58°C, não foi decisivo para avaliação da ação pró-degradante dos aditivos avaliados uma vez que, nesta temperatura, prevaleceu o processo de reticulação. Além do processo de degradação abiótica, foi avaliada a ecotoxicidade dos filmes de PEAD/PEBD produzidos por extrusão tubular com utilização dos pró-degradantes ou sem eles, a partir de uma adaptação do teste de *Allium cepa*. O filme aditivado com benzoína apresentou menor ecotoxicidade, possivelmente porque o aditivo consumiu os agentes antioxidantes presentes no PEAD utilizado. Segundo informações do fabricante, apenas o PEAD continha aditivos antioxidantes que evitam a sua termodegradação durante os diferentes processamentos aos quais poderia ser submetido. Todos os resultados apontam que a benzoína tem grande potencial para ser utilizada como pró-oxidante, produzindo filmes atóxicos e passíveis de oxi-biodegradação, o que constituem PADS, ou seja, plásticos ambientalmente degradáveis.

ABSTRACT

The accumulation of polymeric waste in the environment has been a problem faced by the whole world, mainly due to the incorrect disposal of single-use items, such as cups, bottles, cutlery, and disposable bags. Such items, usually produced from non-biodegradable petrochemical resins, show difficult degradation under normal environmental conditions. The use of pro-degradants that make the petrochemical polymer resins oxy-biodegradable may be a viable option to accelerate the degradation process of plastic artifacts. Pro-degradants, also known as pro-oxidants, are additives that accelerate the abiotic degradation of polymer chains, leading to their scission and subsequent oxidation, producing smaller and oxygenated fragments that can be assimilated by microorganisms such as bacteria, fungi, and algae. In the assimilation process, the microorganisms transform the fragments into CO₂, CH₄, H₂O and biomass, which depends on the medium, whether aerobic or anaerobic. This conversion is called mineralization. In this work, high-density polyethylene (HDPE) and low-density polyethylene (LDPE) films (90/10), commonly used in the production of disposable supermarket bags, were produced by tubular extrusion, and were additivated with 1% of the commercial pro-degradant, d2wTM, and 1% of an all organic chemical substance, promising as a pro-oxidant, benzoin. The abiotic degradation of PE films was monitored in the tubular extrusion processing and after the films were subjected to different degradation processes: natural (by natural weathering) and accelerated (UV radiation chamber and thermal degradation in an oven at 58°C). The analyses used to evaluate the films degradation were: viscosimetry, FTIR, DSC, TGA and SEM. The presence of pro-degradants stimulates the PE degradation process already during extrusion processing, more intensely in the presence of benzoin, with reduction of the viscosimetric molar mass, indicating favoring of thermooxidative degradation, confirmed by the presence of carbonyls in the FTIR spectra. In the photooxidative degradation process in the UV chamber, benzoin acts as a pro-degrading agent more strongly than d2wTM, which was also observed in the degradation under the action of natural weathering. The thermal degradation process, evaluated at a temperature of 58°C, was not decisive for the evaluation of the pro-degradation action of the additives evaluated since, at this temperature, the cross-linking process prevailed. Besides the abiotic degradation process, the ecotoxicity of HDPE/LDPE films produced by tubular extrusion with or without the use of pro-degradants was evaluated, based on an adaptation of the *Allium cepa* test. The HDPE/LDPE film with benzoin showed lower ecotoxicity, possibly because the additive consumed the antioxidants present in the HDPE used. According to the manufacturer's information, only the HDPE contained antioxidant additives that prevented its thermodegradation during the different processing to which it could be subjected. All the results point out that benzoin has great potential to be used as a pro-oxidant, producing non-toxic films that are susceptible to oxy-biodegradation, which constitute environmentally degradable plastics (EDPs).

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 1940, ainda durante a II Guerra Mundial, houve um grande crescimento da indústria de polímeros. O surgimento de novas tecnologias no desenvolvimento e produção desses materiais fez com que eles substituíssem o uso de metais, vidros e madeira em muitas aplicações. Ainda hoje, é crescente o uso de materiais poliméricos nas indústrias naval, aeronáutica, automobilística, aeroespacial e têxtil na produção de itens considerados duráveis (THOMPSON *et al*, 2009a). Seu emprego também é elevado na produção de itens com curta vida útil, por esse motivo, chamados de descartáveis. É o caso dos copos, pratos, talheres, sacolas plásticas que, após o uso, são descartados (THOMPSON *et al*, 2009b).

Estima-se que, atualmente, 40% da produção mundial de plásticos sejam para fabricação de itens de uso único. Dentre as resinas mais utilizadas para tal finalidade estão as poliolefínicas, ou seja, com composição baseada em átomos de carbono e hidrogênio. Quando comparados a outros polímeros, são considerados de menor preço, possuem maior facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas (VASCONCELOS, 2019).

Muitas vezes, esses materiais são descartados de maneira descontrolada e incorreta no meio ambiente. Devido à sua composição química, a maioria desses descartáveis tem degradação lenta e poluem o solo, rios e, principalmente, os oceanos. O prejuízo à vida marinha é incalculável, uma vez que os animais morrem quando se alimentam desses materiais ou quando têm sua locomoção prejudicada ao serem retidos por sacos, sacolas e redes de pesca (VASCONCELOS, 2019).

Na tentativa de reduzir o impacto ambiental causado pelo acúmulo de utensílios de uso único e embalagens, o uso de polímeros biodegradáveis tem sido uma opção considerada e plausível, uma vez que estes possuem menor vida útil por serem degradados de maneira mais rápida e efetiva por microrganismos, principalmente fungos e bactérias, quando em contato com ambiente propício (ROSA; PANTANO, 2002). Porém, o preço final do produto ainda é muito alto quando comparado aos materiais convencionais e, por isso, o polietileno e o polipropileno ainda são os polímeros mais utilizados (SIRACUSA *et al*, 2008).

Como outra opção, surge o plástico oxi-biodegradável, que é constituído de um polímero acrescido de um aditivo, dito pró-degradante, que acelera a sua

degradação na presença de luz ou calor. Na maioria das vezes, esses aditivos são compostos por sais orgânicos de metais de transição, tais como cobalto, níquel, ferro e manganês. Os plásticos oxi-biodegradáveis sofrem degradação em duas etapas: abiótica e biótica, nesta ordem. Na primeira etapa ocorre a oxidação do polímero com formação de fragmentos menores e oxigenados que, na segunda etapa, continuam sendo clivados por ação de enzimas e os produtos são utilizados como nutrientes desses microrganismos (GOMES *et al*, 2014).

O polietileno ocupa posição de destaque na fabricação de inúmeras embalagens, dentre elas as sacolas descartáveis. Esse produto, em específico, é alvo constante de discussões entre ambientalistas e políticos. Por este motivo, teve seu uso restrito ao redor do mundo (SELKE *et al*, 2015), inclusive no Brasil. Em Florianópolis, por exemplo, pela Lei 7627 de 12 de Maio de 2008, o Município proíbe o uso de sacolas fabricadas a partir de resina petroquímica e passa a permitir somente o uso de sacolas de papel, plásticos biodegradáveis e oxi-biodegradáveis, cujo tempo de desintegração não ultrapasse 18 meses.

Muitos aditivos pró-degradantes estão disponíveis no mercado e o d2wTM é um exemplo. Conforme ficha técnica fornecida pela distribuidora RES Brasil, o d2wTM pode ser utilizado na aditivação de um grande número de polímeros para torná-los oxi-biodegradáveis, dentre eles, o polietileno. O d2wTM, conforme apontam estudos, é composto por metais de transição (MONTAGNA, 2014). Ao término do processo de oxi-biodegradação, espera-se que os produtos químicos obtidos sejam gás carbônico, água, metano, biomassa e o catalisador.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de degradação abiótica em filmes de PEAD/PEBD extrusados com d2wTM e comparar com o processo observado em filmes aditivados com um possível pró-degradante orgânico isento de metais, neste caso, a benzoína, cuja estrutura possui antes cromóforos e termolábeis que podem favorecer a foto e termooxidação. Rosa (2019) e Montagna (2014) já obtiveram resultados que corroboram a hipótese de que a benzoína favorece a degradação abiótica de poliolefinas. Amostras de filmes de cada formulação foram submetidas ao envelhecimento natural e acelerado. Foram realizados ensaios para verificar a degradabilidade dos filmes através da caracterização morfológica, física e química. Foi avaliada a ecotoxicidade dos filmes de polietileno quando utilizados os dois pró-degradantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de degradação abiótica em filmes de PEAD/PEBD obtidos por extrusão tubular processados com pró-degradante comercial (d2wTM) e com pró-degradante totalmente orgânico, a benzoína, isento de metais pesados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- avaliar a influência da presença dos pró-degradantes nas propriedades dos filmes obtidos pelo processo de extrusão tubular;
- avaliar a influência do envelhecimento natural e acelerado (fotodegradação e termodegradação) dos filmes, com e sem aditivos, na massa molar viscosimétrica do polímero e, conseqüentemente, a degradação abiótica dos filmes;
- investigar as alterações químicas do polietileno após envelhecimento natural e acelerado .
- avaliar a ecotoxicidade dos filmes obtidos com e sem o uso de aditivos pró-degradantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS E MEIO AMBIENTE

Dentre os diversos tipos de materiais, os polímeros têm se destacado pela leveza, resistência química, inércia e versatilidade nos diversos setores industriais. Os materiais poliméricos estão presentes em automóveis, aeronaves, tecidos, na construção civil, em embalagens, dentre outros (THOMPSON *et al*, 2019a).

Possuem durabilidade variada, dependente de sua composição química e do meio onde estão dispostos. Quando sua duração é menor do que a desejada, são aditivados com substâncias químicas denominadas estabilizantes e/ou antioxidantes (RABELLO, 2000, KIRSCHWENG *et al*, 2017).

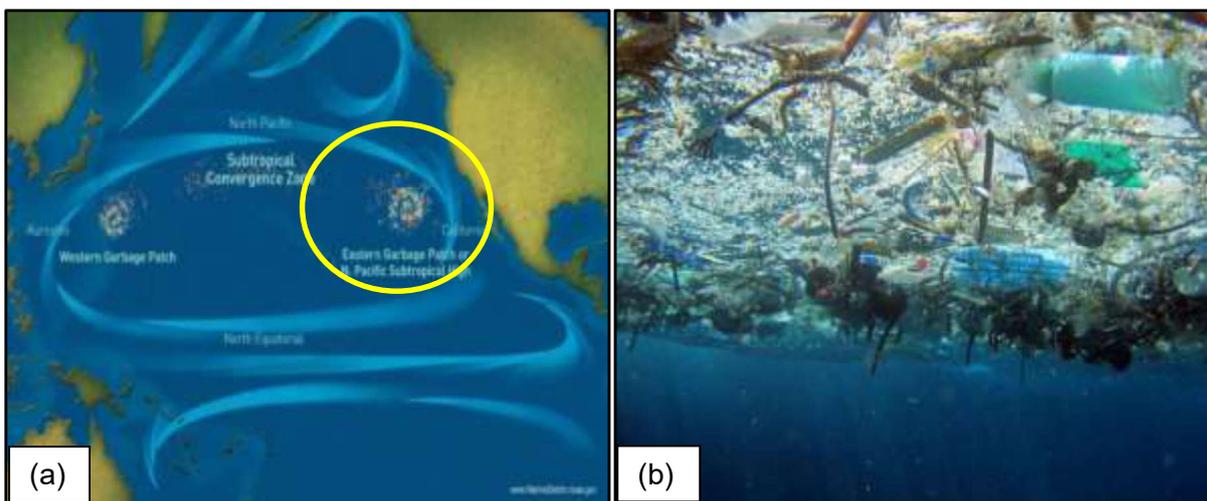
Por outro lado, uma parcela ainda significativa dos materiais poliméricos utilizados na manufatura de utensílios do cotidiano, não tem características químicas para se decompor em curto prazo e, dispostos de maneira equivocada no meio ambiente, acabam contribuindo com um grave problema: o acúmulo de plásticos no solo, rios, mares (THOMPSON *et al*, 2009a) e, mais recentemente, no ar, na forma de microplásticos (CHEN; FENG; WANG, 2020). Neste caso, os polímeros apresentam duração maior do que a desejada e substâncias químicas, chamadas pró-degradantes ou pró-oxidantes, são adicionadas. Esses aditivos, sob determinadas condições, favorecem o processo de degradação abiótica da cadeia polimérica (REDDY *et al*, 2008).

Os utensílios de uso único, conhecidos como descartáveis, se destacam em meio ao lixo plástico ao redor do mundo. Copos, talheres, canudos, garrafas, sacolas e demais embalagens sempre estão presentes em imagens de ambientes contaminados com materiais poliméricos. Em 2019, estimou-se que plásticos para a manufatura de itens descartáveis representavam 40% da produção mundial. Resinas plásticas derivadas do petróleo tiveram papel de destaque na composição dos itens descartados em 2015. Polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) ocuparam primeiro e segundo lugar, respectivamente (VASCONCELOS, 2019).

Conhecidas em nível mundial, as ilhas de plásticos têm aumentado em tamanho e quantidade ao redor do planeta. A Figura 1 permite a fácil identificação desses materiais na grande ilha de plástico do Pacífico, localizada entre a Califórnia

(EUA) e o Havaí, conhecida como *Eastern Garbage Patch* ou *N. Pacific Subtropical High*.

Figura 1: *Eastern Garbage Patch*: (a) a localização da ilha, entre Califórnia e Havaí; (b) a camada de resíduos plásticos na Ilha de Plástico do Pacífico.



Fonte: National Geographics (2019).

O problema, alvo de discussão de diversos governos e ambientalistas, traz inúmeros danos à vida, seja para a flora, seja para a fauna, o que inclui o ser humano. Em 2015, a imagem da tartaruga encontrada por biólogos na Costa Rica com um canudo em uma das narinas se tornou emblemática e trouxe ainda mais à tona a necessidade de discussão sobre os malefícios do acúmulo de plásticos no meio ambiente. A Figura 2 demonstra o processo de retirada do canudo da narina da tartaruga.

Figura 2 – Danos ambientais à fauna: (a) Canudo plástico na narina esquerda da tartaruga marinha. (b) Remoção do canudo. (c) Canudo removido.



Fonte: Robinson e Figgner (2015).

De igual maneira, as sacolas plásticas descartadas incorretamente após o uso também prejudicam a vida no meio ambiente quando é confundida com alimentos em ambiente aquático, quando se prendem ao corpo de animais e impedem sua locomoção ou quando, por diferentes mecanismos, provocam o sufocamento. Geralmente, as sacolas são produzidas a partir do polietileno, um polímero poliolefínico com excelentes propriedades mecânicas, fácil processamento e, principalmente, baixo custo (KOUTNY; LEMAIRE; DELORT, 2006).

Os polímeros olefínicos, constituídos apenas de átomo de carbono e hidrogênio, são aqueles originários de monômeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados que contém uma dupla ligação carbono-carbono reativo (CANEVAROLO, 2002). O polietileno, produto da polimerização de moléculas de eteno, possui baixa reatividade química e, sendo inerte aos mais diversos tipos de ambiente, apresenta lenta degradação, fazendo com que uma simples sacola leve anos para se decompor em condições ambientais normais. Para 2030, se nenhuma medida eficaz for tomada na tentativa de se reverter o problema, mais de 104 milhões de toneladas de resíduos plásticos chegarão na natureza (WIT *et al*, 2019), tendo as sacolas plásticas significativa participação.

Uma das possíveis alternativas para solucionar o problema das sacolas descartáveis está na sua fabricação a partir de polímeros biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis, como o próprio nome indica, são polímeros com fácil assimilação que podem ser utilizados como fonte de nutrientes por microrganismos (LUCKACHAN; PILLAT, 2011). No entanto, polímeros biodegradáveis apresentam maior custo, maior dificuldade de obtenção e processamento o que, na grande maioria das vezes, inviabiliza a sua utilização e isso faz com que o polietileno continue sendo a principal matéria-prima na elaboração das sacolas.

Outra possibilidade é a utilização dos aditivos pró-degradantes no processamento do polietileno. Tais aditivos são capazes de favorecer a degradação abiótica da cadeia polimérica, tendo como consequência a produção de cadeias menores oxidadas (ALDAS *et al*, 2018). Numa segunda fase do processo de degradação, dita biótica, essas cadeias menores podem ser assimiladas por microrganismos até que seja completada a degradação do polietileno. Por esse motivo, o polietileno pode ser classificado como oxi-biodegradável (GOMES *et al*, 2014).

3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O uso de polímeros sintéticos derivados do petróleo apresentou espantoso crescimento nos mais diversificados meios industriais no período pós-Segunda Guerra Mundial. O crescimento da sua utilização veio seguido da preocupação com o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente e na busca de alternativas que eliminem ou reduzam esse efeito. Uma das alternativas sugeridas foi a utilização de polímeros biodegradáveis na fabricação de itens descartáveis, tais como as sacolas plásticas (ROSA; PANTANO, 2002).

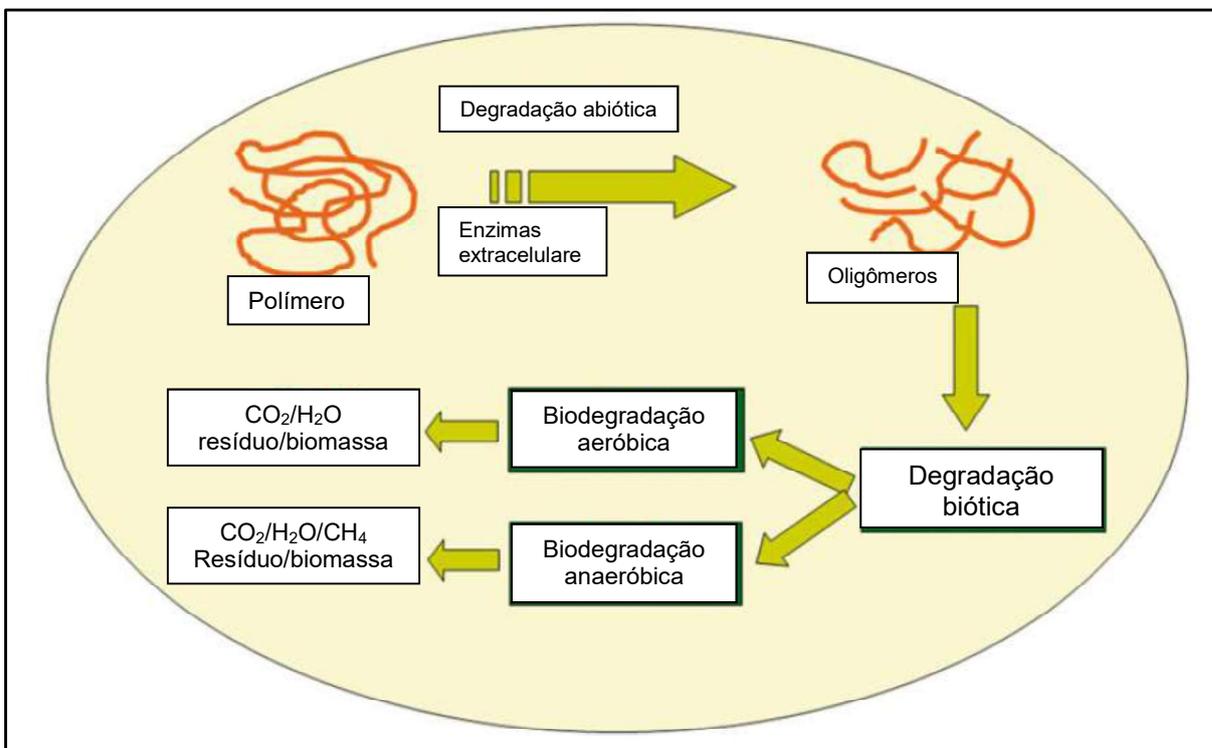
Um polímero biodegradável é aquele que, sob determinadas condições ambientais, pode ser utilizado por microrganismos (bactérias, algas ou fungos) como nutriente. O processo de biodegradação exige que os microrganismos contenham as enzimas necessárias para quebrar as ligações químicas da cadeia polimérica. De igual maneira, o crescimento das colônias dos referidos microrganismos exige condições adequadas de pH, temperatura, umidade e disponibilidade de oxigênio (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

O processo de biodegradação pode ser dividido em duas etapas: a primeira ocorre fora da célula e a segunda dentro da célula do microrganismo responsável pela degradação. Na primeira etapa, enzimas extracelulares produzidas pelo microrganismo são responsáveis por clivar a cadeia polimérica, produzindo cadeias menores. Nesse momento, ocorre um aumento da área de contato entre a célula e o polímero. As cadeias menores, já classificadas como oligoméricas, são passíveis de absorção pela célula e o processo de degradação passa à segunda etapa que ocorre, então, no ambiente intracelular. A segunda etapa é chamada de mineralização e pode ocorrer em ambiente aeróbico (na presença de oxigênio) ou em ambiente anaeróbico (na ausência de oxigênio) (LUCKACHAN; PILLAT, 2011).

Caso a segunda etapa ocorra em ambiente aeróbico, os produtos do processo de degradação são CO_2 , H_2O , biomassa e resíduos. Caso ocorra em ambiente anaeróbico, os produtos do processo de degradação são CO_2 , H_2O , CH_4 , biomassa e resíduos. Portanto, o processo de biodegradação estará completo quando as cadeias oligoméricas recebidas no ambiente intracelular tiverem sido consumidas e convertidas em gases e sais (LUCKACHAN; PILLAT, 2011). A Figura

3 demonstra, de maneira esquemática, as duas etapas do processo de biodegradação e os possíveis produtos.

Figura 3: Diagrama da química da biodegradação.



Fonte: Adaptado de Luckachan e Pillet (2011).

Os polímeros biodegradáveis são divididos em dois grandes grupos: os polímeros biodegradáveis naturais e os polímeros biodegradáveis sintéticos. Os polímeros biodegradáveis naturais são sintetizados em organismos vivos a partir de complexos processos metabólicos. O crescimento da cadeia polimérica acontece graças a reações químicas mediadas por enzimas que possibilitam a ligações de monômeros ativados. Em contrapartida, os polímeros sintéticos não são de ocorrência natural e, como o próprio nome sugere, precisam ser sintetizados em laboratório (FRANCHETTI; MARCOMATO, 2006).

Por sua vez, os polímeros biodegradáveis naturais são divididos a partir da classificação dos seus monômeros. Podem ser polissacarídeos, ácidos algínicos, polipeptídicos ou poliésteres bacterianos. Os polissacarídeos são formados a partir de monômeros de açúcares, os monossacarídeos. São exemplos de polissacarídeos o amido, celulose e quitina. Os ácidos algínicos são formados de monômeros de ácidos manurônicos e gulurônicos. Já os polipeptídios são polímeros formados a

partir de aminoácidos, tendo como exemplo clássico a gelatina. Os poliésteres bacterianos são polímeros formados por bactérias a partir de diversos tipos de monômeros ligados entre si após passarem por esterificação, tendo como exemplo o poli(β -hidroxi-butirato) ou, simplesmente, PHB (FRANCHETTI; MARCOMATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis sintéticos se destacam pelo papel importante que desempenham na área biomédica. Possuem importantes características físico-químicas e isso faz com que sejam utilizados como “agentes inteligentes” em cápsulas de liberação controlada de drogas em organismos vivos, por exemplo. Além disso, são utilizados como fixadores cirúrgicos, como nas suturas. Os polímeros biodegradáveis sintéticos também são utilizados na confecção de embalagens especiais. São exemplos clássicos o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (FRANCHETTI; MARCOMATO, 2006; TIAN *et al*, 2012).

Os polímeros biodegradáveis, portanto, têm sido utilizados e amplamente pesquisados há mais de 20 anos. No entanto, a sua utilização ainda não é expressiva quando comparada aos polímeros sintéticos derivados do petróleo, uma vez que os polímeros biodegradáveis, em sua maioria, apresentam custo elevado, difícil processamento e obtenção. Quando de baixo custo, em geral não se aplicam à finalidade requerida, por ausência de alguma propriedade, em geral, mecânica (SIRACUSA *et al*, 2008).

3.3 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE POLÍMEROS

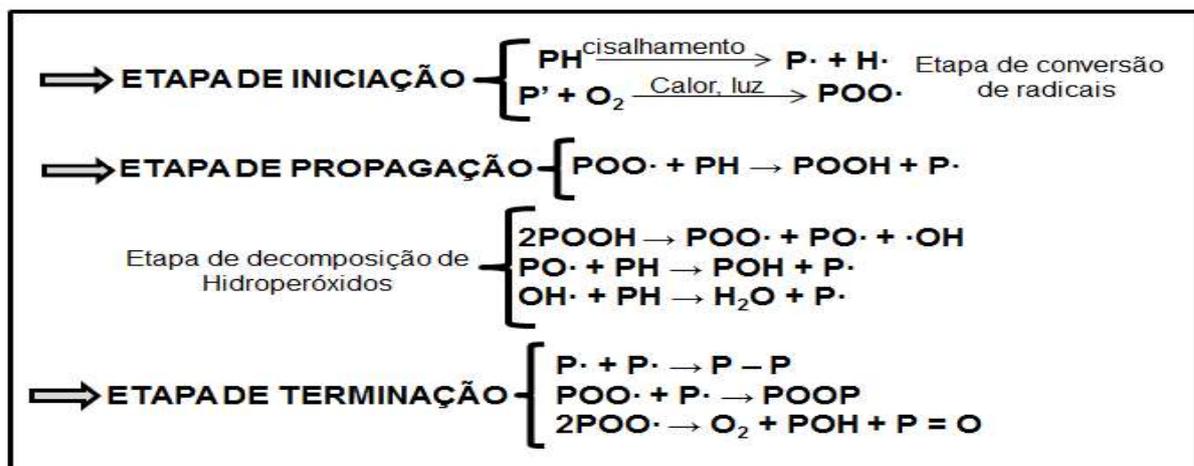
A degradação de um polímero é definida como qualquer reação química capaz de provocar mudanças nas propriedades de interesse, tais como flexibilidade, resistência elétrica, resistência mecânica e aspectos visuais (como transparência). Essas reações podem ocorrer em nível intermolecular ou intramolecular. Pode ocorrer a despolimerização, oxidação, reticulação ou a cisão de cadeias. A degradação poderá ocorrer por eventos diferentes e isso dependerá do tipo de material polimérico, da maneira como se deu o processamento do polímero e do seu uso (DE PAOLI, 2008).

Quando uma das fases da degradação é mediada por enzimas produzidas por microrganismos e o polímero é utilizado como fonte de nutrientes, o processo é dito biótico. Se o processo se dá, predominantemente, pela fase biótica, é classificado como biodegradação e, por consequência, o polímero é biodegradável. Quando as alterações da estrutura do polímero são causadas por fatores externos, dependentes do ambiente ao qual o mesmo foi exposto, denomina-se degradação abiótica. Portanto, a degradação abiótica ocorrerá, por exemplo, por exposição do polímero a diferentes temperaturas, presença de umidade, incidência de radiação, submissão a estresse mecânico (LUCAS *et al*, 2008).

Os agentes iniciadores das reações químicas que envolvem o processo de degradação abiótica de um polímero podem ser físicos ou químicos. Esses agentes irão determinar o tipo de degradação sofrida pelo polímero que podem ser classificadas como: degradação fotooxidativa, degradação térmica, degradação induzida por ozônio, degradação mecânica ou degradação catalítica (SINGH; SHARMA, 2008). Agentes iniciadores do processo podem atuar de maneira concomitante. A discussão sobre *stress-cracking* tem se mostrado relevante no processo de degradação polimérica, na qual um agente químico fluido e estresse mecânico atuam juntos na falha de um material (TEÓFILO *et al*, 2009).

Num contexto genérico, as reações de degradação terão uma etapa de iniciação, seguida da etapa de propagação e, por fim, a etapa de terminação. A Figura 4 demonstra o processo de degradação de um polímero qualquer tendo como agentes iniciadores o cisalhamento (degradação mecânica) ou luz/calor.

Figura 4 – Esquema das etapas de degradação de um polímero.



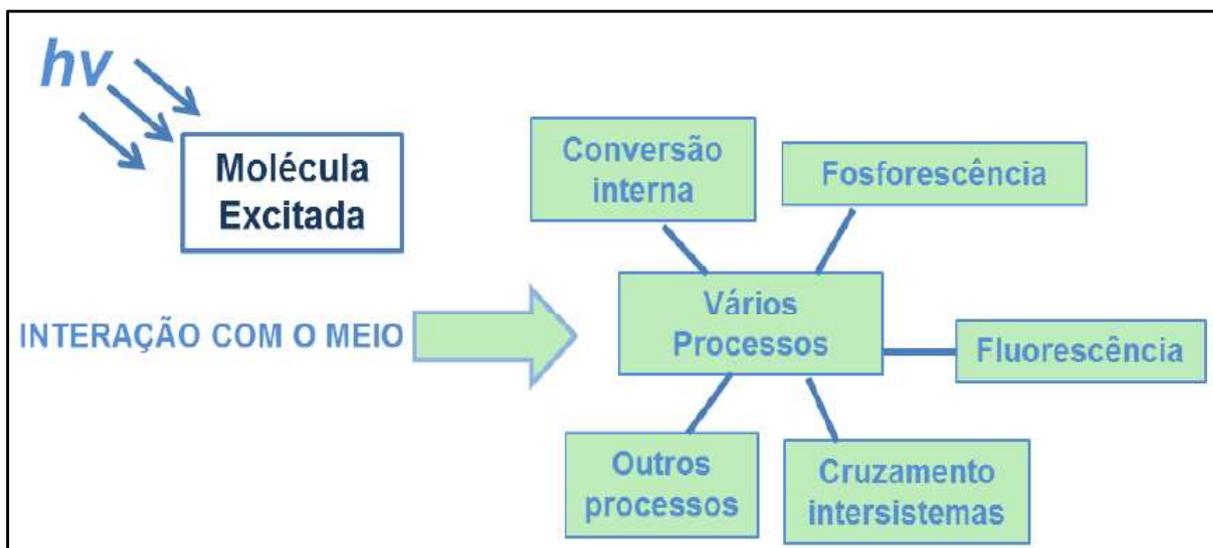
Fonte: Adaptado Agnelli e Chinellato (1992).

3.3.1 Degradação fotooxidativa

Nesse tipo de degradação, o agente iniciador é a luz. O processo se inicia quando há absorção de um fóton de luz pelo material polimérico (RABEK, 1995). Para que ocorra a absorção do fóton, é preciso que haja algum grupamento químico capaz de fazê-lo. Esse grupamento é chamado “cromóforo” e pode ser intrínseco ou extrínseco à cadeia polimérica. Cromóforo intrínseco está presente na cadeia da macromolécula, enquanto o cromóforo extrínseco está, em geral, presente em contaminantes ou são cadeias do polímero com defeitos (DE PAOLI, 2008).

A principal fonte de luz à qual os polímeros estão submetidos é o sol. A luz solar contém radiação com comprimento de onda de diversos espectros, destacando-se o ultravioleta como adjuvante no processo de degradação polimérica (RABELLO; WHITE, 1997). Os principais cromóforos capazes de absorver energia da radiação solar são: as duplas ligações (C = C), os anéis aromáticos e as carbonilas (C = O) (DE PAOLI, 2008). A absorção de energia com a consequente excitação do cromóforo pode levar aos seguintes processos: processos radioativos (luminescência), processos não radioativos, processo de desativação biomolecular, processo de transferência de energia ou processo de dissociação (clivagem). (RABEK, 1995). A Figura 5 mostra os possíveis fenômenos em moléculas excitadas por absorção de fótons de luz.

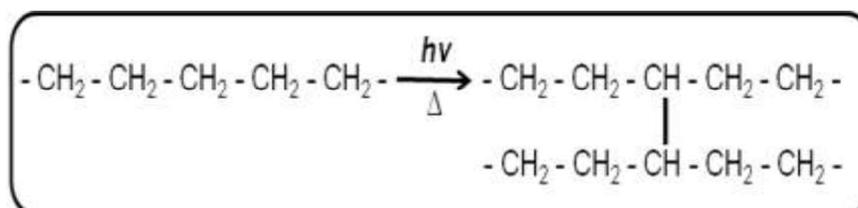
Figura 5 – Possíveis fenômenos em moléculas excitadas pela absorção de fótons de luz.



Fonte: Montagna (2014).

Durante a fotodegradação do polímero, dois tipos de processos irão ocorrer. Primeiramente, após a absorção da energia pelos cromóforos, haverá cisão de cadeia com formação de radicais livres (cisão homolítica) ou não (cisão heterolítica). Posteriormente, no caso de formação de radicais, serão observadas reações subsequentes que independem da luz. Na sua grande maioria, o processo de degradação iniciado pela absorção de luz se dará via radical. Quando na ausência de oxigênio, poderá ser favorecida a reticulação, conforme demonstrado na Figura 6. Neste caso, o processo é dito apenas fotoquímico. Na presença de oxigênio haverá formação de compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (RABEK, 1995).

Figura 6 – Reticulação de um polímero observada no processo de fotodegradação.



Fonte: Rabek (1995).

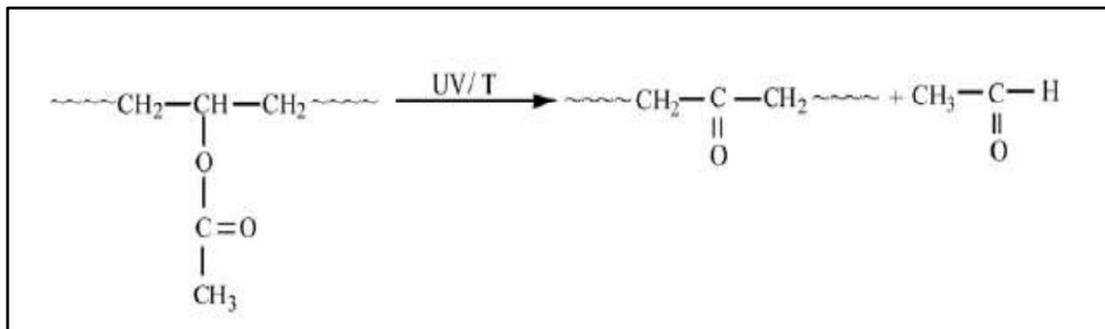
O polietileno é uma resina petroquímica com ausência de grupos funcionais, tais como carbonila e hidroxilas, o dificulta a sua degradação (GHAREHDASHLI; MORTAZAVI; RASHIDI, 2020), incluindo a fotooxidativa, uma vez que não há grupos cromóforos capazes de absorver fótons de luz e iniciar este tipo de degradação. Na prática, no entanto, os diferentes tipos de polietilenos comerciais, bem como os demais polímeros poliolefínicos, apresentam cromóforos extrínsecos devido ao processo de síntese, sendo resquícios de catalisadores ou cadeias defeituosas contendo insaturações ou carbonilas (FECHINI; SANTOS; RABELLO, 2006).

Quando presente o grupo carbonila, seja ele como cromóforo intrínseco ou extrínseco, o processo de degradação do polímero se dará por reações classificadas como Norrish dos tipos I, II ou III (JIN; CHEN; ZHANG, 2010; CHANDRA; RUTSGI, 1998). Para o PE, são possíveis as reações de Norrish I e II (RABEK, 1995).

Na reação de Norrish do tipo I, a quebra da cadeia com cisão α , homolítica, entre o grupo carbonila e o átomo adjacente do carbono. Portanto, trata-se de uma reação radicalar e, usualmente, tem o monóxido de carbono como um dos seus

formação de uma cetona e um aldeído. A Figura 9 apresenta o mecanismo da reação.

Figura 9 – Mecanismo da reação de Norrish, tipo III, para o EVA, com formação de cetona e aldeído.



Fonte: Jin, Chen e Zhang (2010).

3.3.2 Degradação térmica

A degradação térmica tem como iniciador a submissão do polímero a temperaturas superiores às suportadas pela sua estrutura. A energia transmitida ao polímero na forma de calor com a elevação da temperatura pode levar à ocorrência de reações químicas que configuram a sua degradação. Nesse contexto, esse tipo de degradação também é chamada de degradação termoquímica. Quando a degradação térmica ocorre na presença de oxigênio e este participa das reações químicas, é conhecido como degradação termooxidativa (PIELICHOWSKI; NJUGUNA, 2008).

Na degradação térmica a energia fornecida na forma de calor precisa ser de magnitude suficiente para romper as ligações intramoleculares ou intermoleculares para que possa ser observado o processo. A temperatura de degradação térmica terá alguns condicionantes: substituintes ao longo da cadeia e presença ou não de co-mônômeros. O rompimento pode se dar de maneira homolítica ou heterolítica. Quando o rompimento se der de maneira homolítica, será observada a formação de radicais e, portanto, o processo de degradação será chamado radicalar. No caso do polietileno, na ausência de oxigênio, os radicais poderão se reticular e ocorrerá o aumento da massa molar média do polímero (CUADRI; MARTIN-ALFONSO, 2017). No caso de rompimento heterolítico, a reação ocorrerá com formação de íons (DE PAOLI, 2008).

A degradação térmica na presença de oxigênio, ou seja, a termooxidação, e a degradação fotooxidativa são bastante similares, mas podem ser diferenciadas por dois fatores: sequência dos passos de iniciação da autooxidação e o fato de a oxidação na termooxidação ser observada em toda estrutura do material polimérico, enquanto que na degradação fotooxidativa a oxidação é observada apenas na sua superfície (SINGH; SHARMA, 2008).

O polietileno é um polímero poliolefínico constituído por átomos de carbono e hidrogênio o que justifica sua inércia química, conforme já ressaltado. A ausência de grupos funcionais, tais como carbonila e hidroxilas, dificulta a sua degradação (GHAREHDASHLI; MORTAZAVI; RASHIDI, 2020). No entanto, o processo de produção desse polímero depende de inúmeros processos e catalisadores e o polietileno sempre possui impurezas ou imperfeições que favorecem sua degradação térmica (CUADRI; MARTIN-ALFONSO, 2017).

A degradação térmica é de suma importância para prever a vida útil de um polímero, bem como determinar as temperaturas de processamento e de trabalho dos artefatos manufaturadas à base desses polímeros. A análise termogravimétrica (TGA) pode ser um dos ensaios a ser utilizado para estudar a degradação térmica de um polímero, inclusive, em diferentes tipos de ambientes (CANEVAROLO, 2003).

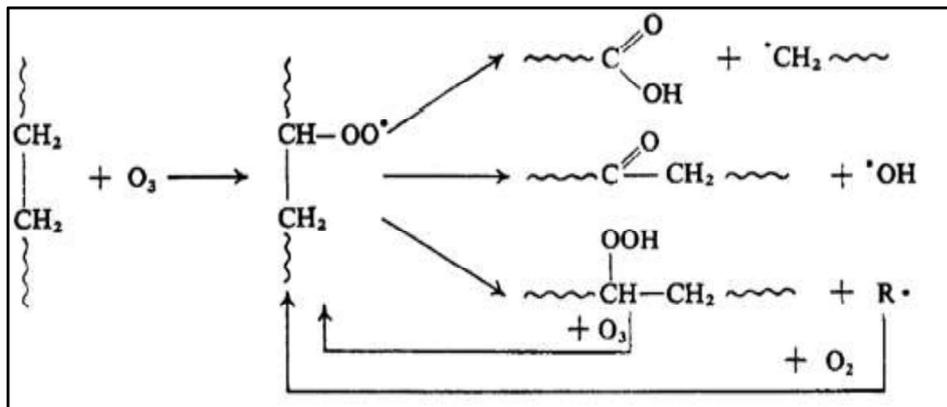
3.3.3 Degradação induzida por ozônio

O ozônio é um gás naturalmente encontrado na atmosfera formando, inclusive, a camada que filtra os raios ultravioletas que chegam ao solo advindos do sol, a Camada de Ozônio. No ar, apresenta baixa concentração. O ozônio é uma molécula composta por 3 átomos de oxigênio e é altamente instável e reativa. Por este motivo é utilizado como bactericida, pois é capaz de desestabilizar quimicamente uma gama considerável de microrganismos (GÜNGÖR; OCAK; ÜNAL, 2020). O gás é um subproduto em inúmeros processos industriais.

Quando em contato com polímeros saturados, reage e leva à formação de diferentes compostos oxigenados, à mudança na massa molar e alterações nas propriedades mecânicas e elétricas. A exposição desses polímeros ao ozônio leva a uma rápida e consistente formação de carbonilas, constituindo grupos cetônicos, ésteres alifáticos, lactonas, bem como carbonilas associadas à fase estirênica.

Posteriormente, de maneira mais gradual, ocorre a formação de éter, hidroxilas e grupos terminais vinílicos (SINGH; SHARMA, 2008). A Figura 10 apresenta um esquema de degradação induzida por ozônio do polietileno quando o filme do polímero é submetido a tratamento corona.

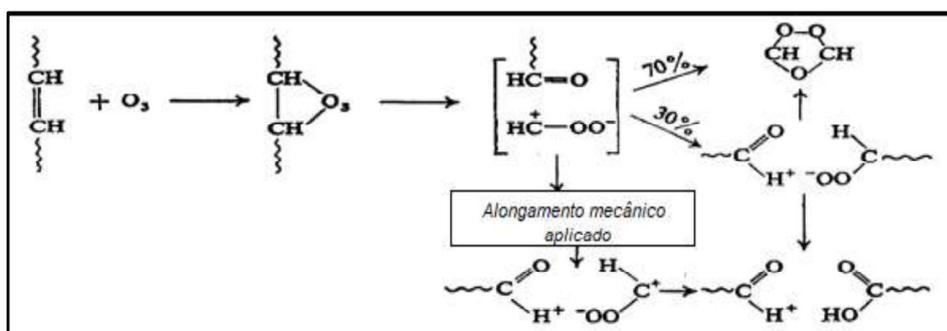
Figura 10 - Esquema de degradação induzida por ozônio do polietileno.



Fonte: Razumovskii, Fefeli e Zaikov (1971).

O ozônio também reage com polímeros insaturados, ou seja, contendo duplas ligações do tipo C = C. Neste caso, a reação se processa com agentes intermediários, tais como radicais peróxidos, que podem levar à isomerização ou degradação, com a decomposição da macromolécula (SINGH; SHARMA, 2008). A região na qual se verifica a presença das insaturações entre átomos de carbono na cadeia polimérica são preferenciais para ação do ozônio (GIURGINCA; ZAHARESCU, 1995). A Figura 11 apresenta um esquema resumido do processo de degradação de polímeros insaturados que ocorre na presença de moléculas de ozônio, demonstrando a formação de um peróxido como agente intermediário.

Figura 11: Esquema de degradação induzida por ozônio de polímero com dupla ligação.



Fonte: Razumovskii, Kefeli e Zaikov (1971).

3.3.4 Degradação termomecânica

A degradação termomecânica tem como agente iniciador estresse mecânico ou fortes ondas ultrassônicas, que irão desencadear as reações químicas características da degradação polimérica. A submissão do polímero a cisalhamento ou a outras forças mecânicas levam à cisão de cadeia e, na presença de oxigênio, à formação de compostos oxigenados. O processo, em geral, além da presença de esforço mecânico, ocorre sob altas temperaturas, e o processo de degradação é classificado como degradação termomecânica (SINGH, SHARMA, 2008).

Nos diversos tipos de processamento de polímeros, sejam eles por extrusão, moldagem por injeção ou calandragem, são empregadas pressões bastante altas para permitir um fluxo rápido entre os canais, matriz e moldes. Nesses processos, apesar de os polímeros estarem em temperaturas bem acima de sua temperatura de transição vítrea ou de fusão, o processamento requer a aplicação de níveis elevados de tensão e taxas de deformação no material nos diferentes passos do processamento. Isso leva à degradação termomecânica (CAPONE *et al*, 2007).

A degradação mecânica ocorre primeiramente na fase amorfa, indicando que a fase cristalina de um polímero semicristalino é mais resistente a esse tipo de degradação. Isso pode ser verificado quando uma tensão é aplicada de maneira gradual a uma amostra de polietileno de baixa densidade. Inicialmente, é verificada uma formação de radicais livres na fase amorfa. Se a cristalinidade desse polímero for aumentada, esse novo polímero passa a ser mais resistente à aplicação da tensão e os radicais livres não são mais verificados (DE PAOLI, 2008).

Nos seus estudos sobre o efeito mecânico na degradação do polimetacrilato de metila (PMMA) e do poliestireno (PS) no processamento desses polímeros, Capone e colaboradores (2007) determinaram que houve uma redução bastante considerável da massa molar média, demonstrando que esse tipo de degradação deve ser criteriosamente avaliada. A degradação de um polímero frente a esforços mecânicos deve ser considerada não somente no processamento, mas quanto à utilização do artefato polimérico. Afinal, materiais poliméricos têm sido primeira escolha em substituição a diversos tipos de materiais para fins estruturais. Wang e colaboradores (2013) demonstraram como sucessivas extrusões levam o PP à degradação termomecânica e suas propriedades são alteradas devido ao processo.

3.3.5 Degradação catalítica

A degradação catalítica se caracteriza pela presença de um agente químico capaz de diminuir a energia de ativação das reações que reduzem o tamanho da cadeia polimérica. O uso de catalisadores na degradação de poliolefinas na indústria petroquímica para produzir gases e óleos sempre foi algo de grande interesse comercial (SINGH, SHARMA, 2008).

Para que a degradação ocorra, os catalisadores precisam ser adicionados à matriz polimérica e, na presença de calor ou luz, irão favorecer a clivagem das cadeias carbônicas (PIRES *et al*, 2019). Valle e Guimarães (2004) obtiveram gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) e diesel a partir de catalisadores zeolíticos adicionados a rejeitos domésticos de polietileno e polipropileno.

Para a degradação de polímeros, diferentes tipos de catalisadores têm sido reportados, incluindo os zeolíticos e os catalisadores de metais de transição, como cromo, níquel, molibdênio cobalto e ferro (SINGH; SHARMA, 2008). Mais recentemente, têm sido chamados de pró-degradantes e têm sido uma última alternativa na tentativa de solucionar a problemática de acúmulo de materiais poliméricos no meio ambiente. Quando usados no polietileno, são capazes de promover a degradação térmica e a fotooxidação deste polímero. São adicionados ao polietileno, geralmente em baixas concentrações (abaixo de 1%) e não devem afetar sua processabilidade, além de serem econômicos (GHAREHDASHLI; MORTAZAVI; RASHIDI, 2020).

3.6 Tensofissuramento ambiental

O tensofissuramento ambiental, mais comumente conhecido como *environmental stress cracking* (ESC) ou somente *stress cracking*, é um fenômeno que, sob ação simultânea de um agente químico e estresse mecânico, causa a redução das propriedades do polímero (FARIAS *et al*, 2015). O agente químico, na forma de líquido ou vapor, e a tensão mecânica agem simultaneamente e levam ao fissuramento do material, num mecanismo ainda não compreendido. No entanto, o *stress cracking* é responsável por 25% das falhas prematuras em produtos plásticos. Os fluidos mais comuns são tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis,

lubrificantes, óleos vegetais e alguns tipos de alimentos, como sorvete e manteiga (TEÓFILO *et al*, 2009).

Para Sousa e colaboradores (2006), o fluido age em regiões com acúmulo de estresse, levando a um efeito plastificante local que leva à fissura e, eventualmente, a uma falha catastrófica. O estresse mecânico pode ser oriundo de tensão residual presente no polímero no seu processamento ou pode ser aplicado como uma carga externa. No entanto, não existe um ensaio que prediga o efeito do *stress cracking* sobre o tempo de vida útil de um polímero, sendo possível estabelecer que o fenômeno esteja relacionado ao tamanho da molécula do polímero, tipo de fluido, temperatura e nível do estresse.

Apesar de não elucidar completamente o fenômeno, Hansen (2002) estabeleceu em seus estudos que a solubilidade do polímero no fluido está intrinsicamente relacionado à possibilidade de ocorrer o *stress cracking*. Se ocorre plastificação na região onde ocorre o *stress cracking*, há absorção do fluido na cadeia polimérica e uma maneira de se evitar que o polímero falhe é escolher fluidos que não sejam solúveis no polímero.

3.4 POLIETILENO:

O polietileno é uma resina que, quando pura, consiste em alcanos com fórmula geral $C_{2n}H_{4(n-2)}$, na qual n é o grau de polimerização, ou seja, o número de moléculas de eteno, também conhecido como etileno, polimerizadas para formar a cadeia (PEACOCK, 2000). Moléculas de eteno podem ser polimerizadas sob diferentes condições e mediante o uso de diferentes iniciadores, catalisadores e co-catalisadores produzindo, portanto, diferentes tipos de polietileno (MALPASS, 2010). A Figura 12 apresenta um esquema da polimerização do eteno com produção de polietileno com diferentes graus de polimerização (n).

Figura 12 – Esquema de polimerização do eteno com produção do polietileno.

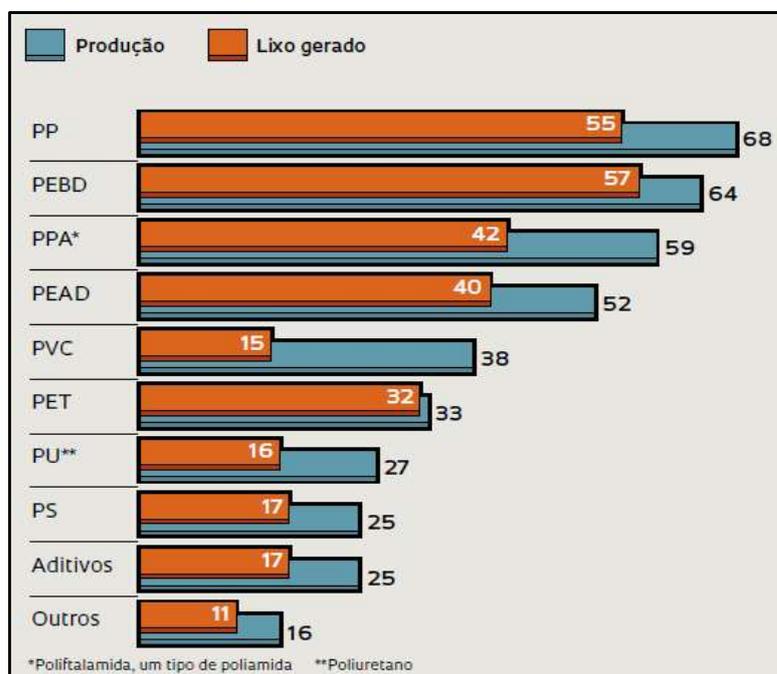


Fonte: Malpass (2010).

Nos seus diferentes tipos, o polietileno se apresenta como um material polimérico com inúmeras aplicações e, para tanto, submetido a diferentes processamentos. Pode ser utilizado tanto na indústria, como na agricultura (HADAD; GERESH; SIVAN, 2005). No entanto, sua utilização, graças ao seu baixo custo, tem papel de destaque na produção de embalagens descartáveis, obtidas por extrusão, nas quais se incluem as sacolas (GHAREHDASHLI; MORTAZAVI; RASHIDI, 2020).

Em 2015, dentre as resinas poliméricas sintéticas, o polietileno, foi o mais produzido e o mais descartado no meio ambiente, principalmente na forma de artefatos descartáveis, ou seja, cujo uso se dá uma única vez e o item é lançado no meio ambiente, muitas vezes, de maneira inadequada (VASCONCELOS, 2019). A Figura 13 demonstra a produção de 116 milhões de toneladas de polietileno em nível mundial, apenas nos tipos PEBD e PEAD, com descarte de 97 milhões de toneladas.

Figura 13 – Produção e geração de lixo a partir das principais resinas plásticas produzidas no mundo no ano de 2015.



Fonte: Vasconcelos (2019).

O polietileno é retirado dos reatores industriais, em geral, na forma de sólido granular ou pó branco. Posteriormente, é moldado na forma de *pellets* translúcidos e fornecido nesta condição para empresas de processamento (MALPASS, 2010). É

um polímero parcialmente cristalino, flexível e suas propriedades estão diretamente relacionadas à razão entre fase amorfa e cristalina (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

A polimerização do eteno se dá sob condições reacionais e com o emprego de sistemas catalíticos variados, produzindo diferentes tipos de polietileno, que serão classificados de acordo com o tipo de cadeia e densidade (MALPASS, 2010). São possíveis pelo menos 5 tipos, sendo eles: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM), polietileno de baixa densidade linear (PEBD) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; PEACOCK, 2000).

O polietileno é um polímero termoplástico, ou seja, um polímero que amolece e pode fluir quando aquecido. Ao ser resfriado, retém a forma que lhe foi imposta em temperatura elevada. Esse ciclo de aquecimento e resfriamento pode ser repetido por diversas vezes se o polietileno for adequadamente aditivado com estabilizadores (RUDIN, CHOI, 2015). No processamento de filmes plásticos por extrusão, são utilizadas temperaturas próximas a 190°C, ou seja, acima da temperatura de fusão dos diferentes tipos de polietileno, que variam entre 120°C e 140°C (MALPASS, 2010).

O craqueamento do petróleo leva à formação de vários produtos, dentre eles o eteno, monômero do polietileno. Portanto, essa fonte de eteno é não renovável e era a única fonte do precursor. Frente a essa questão e diante da importância dos poliolefínicos, foram desenvolvidas novas técnicas para obtenção do eteno a partir de fontes naturais, a cana de açúcar, em processo que tem o etanol como agente intermediário. O polímero, por ter seu precursor obtido a partir de fonte natural, é chamado de polietileno verde (BRITO *et al*, 2011). No Brasil, o polietileno verde é produzido pela Braskem.

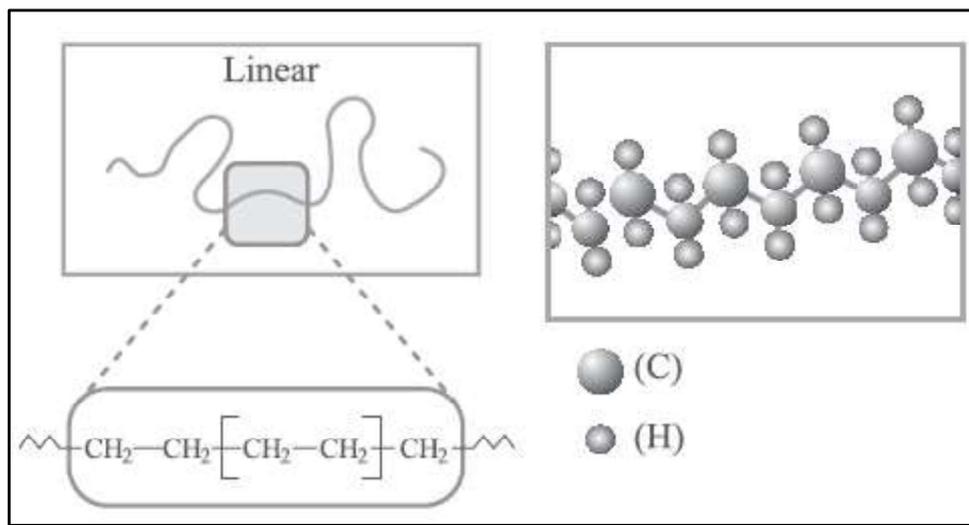
Na produção de sacolas e outras embalagens descartáveis, se destacam o uso do PEAD, PEBD e PEBDL (ZHANG *et al*, 2004).

3.4.1. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta densidade entre 0,94 e 0,96 g/cm³. Sua cadeia carbônica apresenta pouca ou nenhuma ramificação, o que

acarreta alto grau de cristalinidade que, em geral, varia entre 70 e 90%. Por sua vez, o alto grau de cristalinidade aumenta a temperatura de fusão deste tipo de polietileno, que se situa entre 133 e 138°C (ODIAN, 2004). Na Figura 14, uma representação esquemática da cadeia do PEAD, demonstrando a ausência de ramificações.

Figura 14 – Representação esquemática da cadeia de PEAD.



Fonte: Coutinho, Mello e Maria (2003).

O tipo de polietileno produzido a partir da polimerização do eteno depende do meio reacional e do tipo de catalisador utilizado. Na produção do PEAD são utilizados os catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou tipo “Phillips” (MALPASS, 2010). Quando utilizados os catalisadores Ziegler Natta, a polimerização se efetua sob pressões que variam de 10 e 15 atm e em temperaturas que variam entre 20 e 80°C. Usando-se catalisadores do tipo Phillips, a polimerização ocorre em pressões próximas a 50 atm e temperaturas inferiores a 100°C. A massa molar numérica média do PEAD varia entre 50.000 e 250.000 (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

O PEAD é o mais rígido dos polietilenos. Após processado, sem adição de aditivos colorantes, os materiais à base de PEAD serão brancos e opacos. A alta cristalinidade do polímero impede a passagem de radiação e, por isso, a opacidade. Se não sofrer degradação nos diferentes tipos de processamento aos quais pode ser submetido, o PEAD não apresenta cheiro ou sabor perceptível. (PEACOCK, 2000).

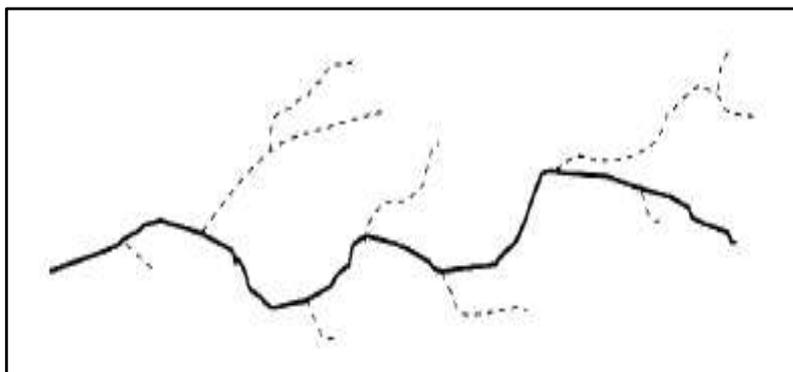
O PEAD é um polímero bastante versátil e pode ser processado por diferentes métodos. Por moldagem via sopro, pode ser utilizado na produção de

garrafas, baldes e brinquedos. Esses mesmos itens podem ser produzidos por injeção. Por extrusão são produzidas capas protetoras de caminhão, canos, tubulações, filmes dos mais diversos tipos e aplicações, tais como para sacolas de supermercados (ODIAN, 2004).

3.4.2. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta densidade entre 0,91 e 0,93 g/cm³. A cadeia carbônica apresenta ramificações que desfavorece a cristalização quando comparado ao PEAD, apresentando grau de cristalinidade entre 40 e 60%. Com grau de cristalinidade inferior ao PEAD, apresentam menor temperatura de fusão, que varia entre 105 e 115°C (ODIAN, 2004). As ramificações no PEBD, na maioria das vezes, são tão longas quanto à cadeia principal do polímero (COUTINHO; MELLO; MARIA; 2003). Na Figura 15, uma representação esquemática da cadeia carbônica do PEBD.

Figura 15 – Representação esquemática da cadeia carbônica principal de PEBD e seus grandes grupamentos laterais.



Fonte: Malpass (2010).

A síntese do PEBD se dá em pressões entre 1000 e 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300°C. Temperaturas acima de 300°C não são utilizadas, pois favorecem a degradação do polímero. Vários iniciadores da reação de polimerização do eteno são utilizados, dentre eles peróxidos orgânicos, porém, o oxigênio é o principal. A reação de síntese do PEBD é altamente exotérmica e, associada à alta pressão, é a causa da grande quantidade de ramificações do PEBD (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

O PEBD comercial apresenta massa molar média entre 20.000 e 100.000. Seu processo de síntese é considerado de fácil controle, o que leva à produção de tipos de PEBD com as mais variáveis propriedades e, por isso, é um dos polietilenos mais produzidos. Como consequência, o PEBD é um dos mais versáteis dentre os polietilenos (ODIAN, 2004).

Aproximadamente, 60% da sua utilização são para a produção de filmes. Os filmes, em geral soprados, são usados para produção de embalagens (sacos e bolsas para alimentos), artefatos de uso domésticos (sacos de lixo, por exemplo) e itens com finalidades agrícolas (estufas, tanque industrial, forros). Podem ser moldados por injeção na produção de tampas plásticas e brinquedos. Na indústria elétrica, é utilizado como revestimento de fios, dada sua capacidade de isolamento elétrico. Quando moldados por extrusão-sopro, podem produzir garrafas para acondicionamento de cola e produtos de uso pessoal (ODIAN, 2004, COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

3.5 POLÍMEROS OXI-BIODEGRADÁVEIS

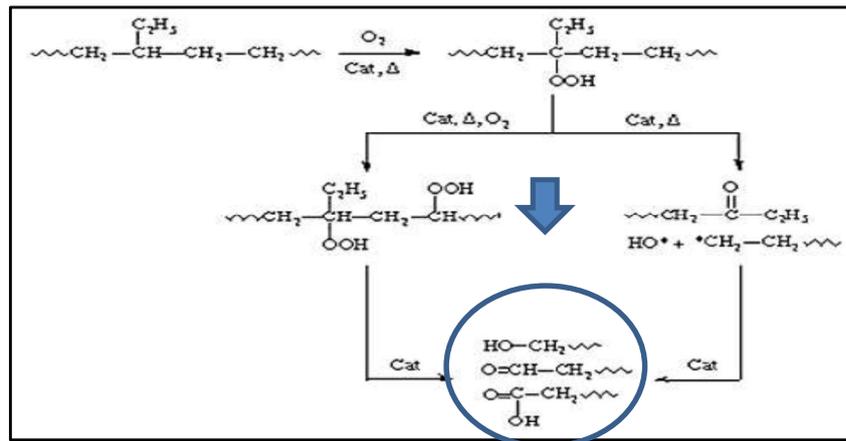
O termo oxi-biodegradação é usado para descrever os dois estágios de degradação de poliolefinas, sendo a primeira a oxidação abiótica e a segunda a fase biótica, também chamada de microbiológica. Na oxidação abiótica o polímero é reduzido a fragmentos oxidados de menores massas molares e na fase biótica os fragmentos são degradados por ação catalítica de enzimas produzidas por microrganismos (LIU *et al*, 2014).

O processo de oxi-biodegradação ocorre nos polímeros poliolefínicos aos quais são adicionadas substâncias chamadas pró-oxidantes (ou pró-degradantes). Esses aditivos são capazes de favorecer a degradação abiótica do polímero por ação da absorção de radiação UV ou por absorção de calor. Tipicamente, os aditivos pró-degradantes são adicionados ao material polimérico durante o seu processamento em concentrações que variam de 1 a 5% em massa (OJEDA, 2009).

Pró-degradantes típicos incluem ativadores por radiação ultravioleta, tais como cetonas aromáticas e ou complexos orgânicos com metais de transição. A oxidação abiótica inicial é uma etapa importante, pois ela indicará a taxa de todo o processo de degradação (GOMES *et al*, 2014).

O processo de degradação abiótica, com cisão de cadeia e produção de fragmentos oxidados, geralmente se dá com formação de radicais. O esquema demonstrado na Figura 16 exemplifica a formação dos resíduos, tais como ácidos carboxílicos, álcoois e aldeídos (GOMES *et al*, 2014), que, posteriormente, poderão ser degradados por microrganismos.

Figura 16 – Esquema de oxidação abiótica, via radicais. Os resíduos estão contidos no círculo.



Fonte: Chiellini e colaboradores (2006).

O uso de pró-degradantes recebe especial atenção na produção de filmes utilizados na produção de embalagens que, após o consumo, serão descartados no meio ambiente. Em geral, são produzidas a partir das resinas poliolefinicas, o polipropileno (PP), o PEAD, o PEBD e o PEBDL. A taxa de insaturações e de ramificações na cadeia influenciam na taxa de oxidação biótica. A quantidade de ramificações, por sua vez, influencia de maneira direta a cristalinidade dos polímeros. Por esse motivo, a ordem de suscetibilidade à oxidação de poliolefinas aditivadas com pró-degradantes é: iPP > PEBD > PEBDL > PEAD (CHIELLINI *et al*, 2006).

3.5.1 Aditivos pró-degradantes com sais orgânicos de metais de transição

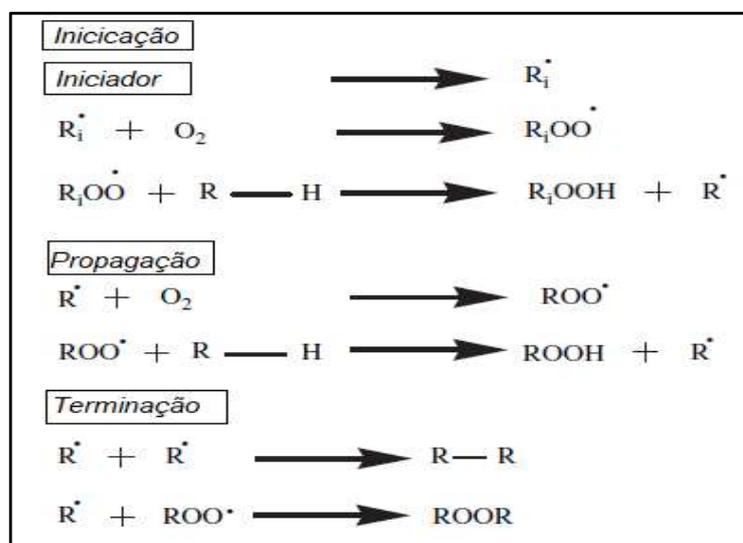
Os tipos de degradação abiótica aceleradas pela presença de aditivos pró-degradantes são fotooxidação e termooxidação (REDDY *et al*, 2008). Em condições normais, ambas são consideradas similares, se diferenciando apenas pela etapa de iniciação que leva ao ciclo de autooxidação. Além disso, a termooxidação tende a

ocorrer em toda a estrutura do polímero, enquanto que a fotooxidação tende a ser verificada apenas na superfície (SINGH; SHARMA, 2008).

Os pró-oxidantes à base de metais de transição, geralmente, são encontrados no mercado e são adicionados às poliolefinas na forma de estearatos ou outros complexos orgânicos. Os metais de transição podem produzir dois íons metálicos igualmente estáveis, diferindo de uma unidade na carga iônica (LIU *et al*, 2014). Os metais comumente utilizados são ferro (Fe), cobalto (Co) e manganês (Mn). A carga iônica do metal pode afetar no tipo de degradação. Íons Fe^{+3} podem favorecer de maneira mais efetivas a fotodegradação, enquanto Mn^{+2} e Co^{+2} a termodegradação (REDDY *et al*, 2008; LIU *et al*, 2014). Comercialmente, muitas opções estão disponíveis no mercado, tais como o $d2w^{TM}$ e o $TDPA^{\circledR}$ - DCP562(T6) (SAMAL *et al*, 2014)

Em geral, no processo de degradação de poliolefinas por termo ou fotooxidação se verifica que em uma das etapas ocorre a decomposição de hidroperóxidos. Os hidroperóxidos, normalmente, estão presentes nas resinas poliolefínicas como resíduos do processo de síntese ou pelo início de degradação do polímero no processamento. A Figura 17 apresenta um esquema do processo de termooxidação de um polímero poliolefínico, no qual é possível observar a formação de hidroperóxido na etapa de propagação e, posteriormente, degradado na etapa de decomposição de hidroperóxidos.

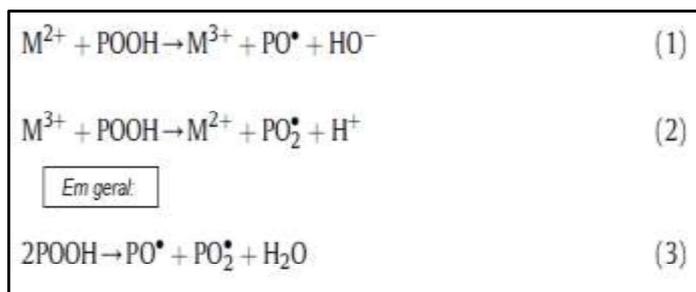
Figura 17 – Etapas do processo de termooxidação de uma resina polimérica (R-H – Polímero olefínico).



Fonte: Adaptado de Singh e Sharma (2008).

É na fase de propagação, quando se verifica a formação de hidroperóxidos, que os pró-degradantes com metais de transição atuam (NIKOLIC *et al*, 2012). A Figura 18 apresentam as possíveis reações entre os cátions desses metais e a produção de radicais que acentuarão a taxa de oxidação do polímero.

Figura 18 – Mecanismo de ação dos metais de transição na degradação de polímeros.



Fonte: Adaptado de Nikolic e colaboradores (2012).

3.5.2 Pró-degradantes orgânicos sem metais de transição

Uma das objeções quanto ao uso de pró-degradantes baseados em sais orgânicos de metais de transição está no fato de o meio ambiente, ao invés de sofrer com o acúmulo de resíduos plásticos, passar a ser contaminado com metais pesados, provenientes da degradação dos polímeros oxi-biodegradáveis.

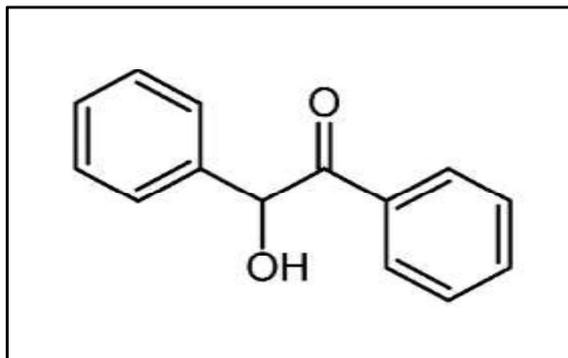
Nesse contexto, pesquisadores e empresas buscam desenvolver aditivos pró-degradantes de natureza totalmente orgânica para que, depois de atuarem como catalisadores no processo de termooxidação e fotooxidação, também sejam degradados por ação das enzimas produzidas pelos microrganismos presentes no meio onde o material foi descartado.

Quando adicionado ao PP, o poliacetal (POM) é capaz de atuar como pró-degradante orgânico. Ao ser processado sob altas temperaturas, o POM se despolimeriza, formando substâncias voláteis, dentre elas o formaldeído. O PP sofreu degradação abiótica quando processado com o POM com considerável redução da energia de ativação das reações de degradação (CARVALHO; ROSA, 2014). O formaldeído possui carbonila, grupamento cromóforo capaz de iniciar o processo de degradação polimérica por fotooxidação.

Na busca de outro pró-degradante orgânico, Montagna e colaboradores (2013), testaram o octanoato de potássio como co-catalisador, juntamente com o

catalisador benzoína como aditivo que favorecesse a degradação do PP, concluindo que o polímero também sofre degradação abiótica acelerada pela substância química. A benzoína também possui cromóforos capazes de iniciar o processo de degradação polimérica, conforme se verifica na Figura 19, na qual é mostrada a estrutura química da mesma.

Figura 19 – Estrutura química da benzoína.



Produtos comerciais que afirmam ser eficientes como pró-degradantes totalmente orgânicos estão disponíveis no mercado. Tavares e colaboradores (2017) testaram a capacidade de degradação abiótica do pró-degradante orgânico Eco-One do PP e concluíram que, quando comparado ao pró-degradante comercial à base de metal de transição, apresentava poder de degradação inferior, mas favoreciam a degradação. O Eco-One é chamado “químioatraente”, pois intumesce no interior da matriz polimérica, expandindo o polímero e acarretando a formação de regiões colonizáveis por microrganismos e estes, por sua vez, irão degradar o polímero para obtenção de nutrientes.

3.6 POLIMEROS AMBIENTALMENTE BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros ambientalmente biodegradáveis (PADs) são aqueles que se degradam em tempos relativamente baixos, mesmo que o processo envolva etapa abiótica e biótica, quando é totalmente mineralizado. O futuro dos PADs é bastante promissor no mercado de um grande número de produtos, principalmente no de embalagens. Para serem assim classificados, os polímeros são testados e precisam atender às normas padronizadas para certificação (KRZAN *et al*, 2006).

Assim sendo, uma das características dos PADs é não ser reciclável. A maioria dos testes de padronização dos PADs se relaciona com ensaios de compostagem e biodegradação em diferentes ambientes (MIERTUS; REN, 2002). Instituições, de âmbito nacional e internacional, estão voltadas para a elaboração de padrões e certificações, tais como a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), a Organização Internacional para Padronização (ISO), o Instituto Alemão de Normalização (DIN), o Instituto Japonês de Normalização (JIS), a Federação Britânica de Plásticos (BPF) e, no Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (MONTAGNA, 2014). A Tabela 1 apresenta algumas normas utilizadas para a padronização de PADs, bem como os símbolos para representá-las.

Tabela 1 – Certificações e rótulos para PADs .

PAÍS	ORGANIZAÇÃO	NORMAS	SÍMBOLO
Estados Unidos da América	Instituto de Polímeros Biodegradáveis	ASTM D6400	
Alemanha	Associação Internacional e Grupos de Trabalho de Polímeros Biodegradáveis	DIN V 54900, EN 13432 ou ASTM D6400	
Japão	Sociedade dos Plásticos Biodegradáveis	ISSO 14851 ff., OECD 301C e JIS K 6950 ff.	
Finlândia	Resíduos Sólidos	EN 13432 e ISSO 14851 ff.	
Bélgica	AIB Vinçotte	EN 13432 e ISSO 14851 ff.	

Fonte: Adaptada de Krzan e colaboradores (2006).

Portanto, para ser certificado por uma instituição como PAD, o material polimérico é submetido a ensaios e precisam apresentar resultados que atendam à norma. Na Tabela 2 estão presentes algumas normas que mencionam ensaios para análise de degradação abiótica de biótica de polímeros.

Tabela 2 – Normas e suas definições para os processos de degradação e biodegradação de polímeros.

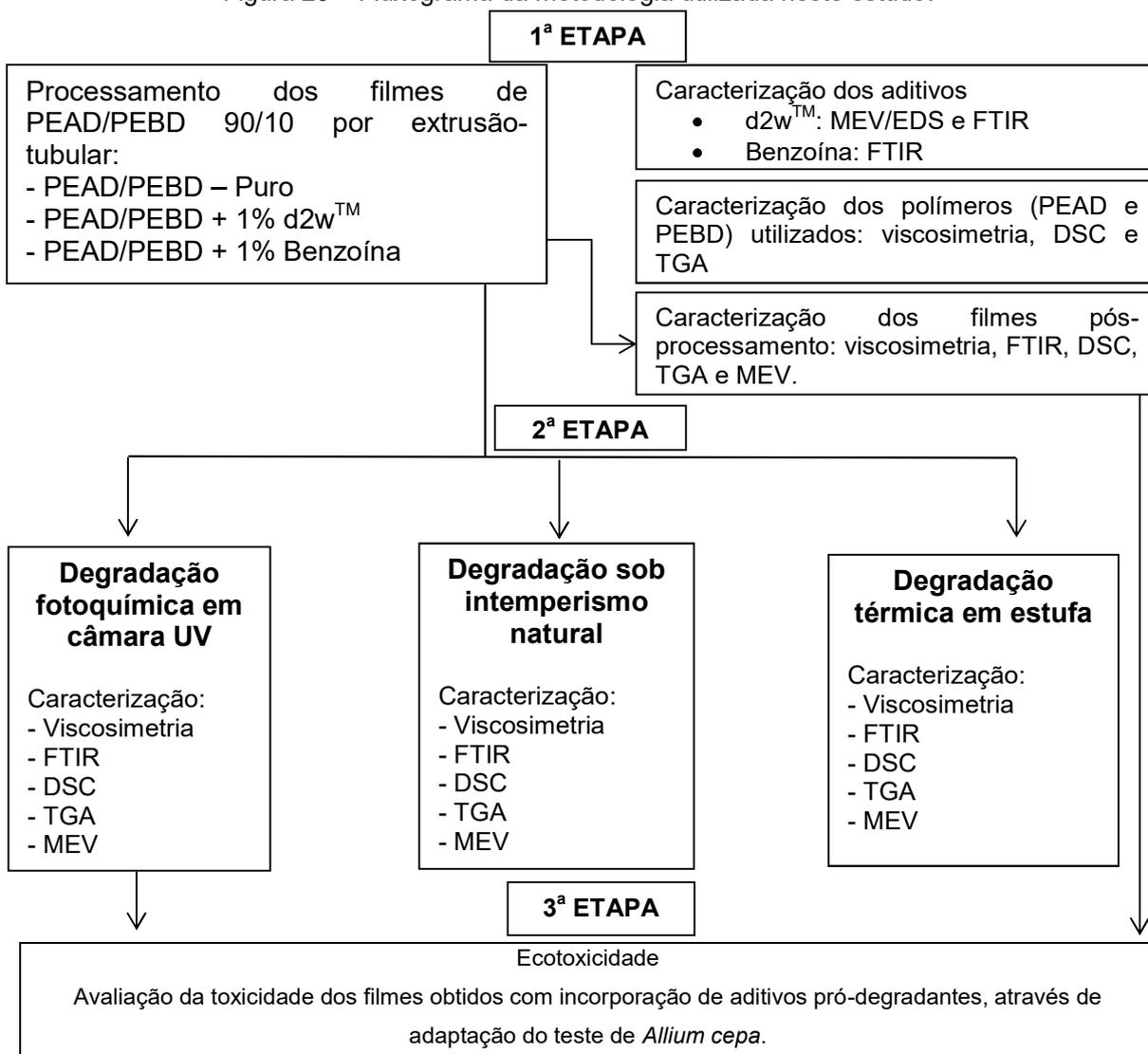
NORMAS	PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO
ASTM D5338-2011	Determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos em condições controladas de compostagem, incorporando temperaturas termofílicas.
ASTM D1435-13	Teste padrão para exposição de plásticos ao intemperismo natural
ASTM D5988-1996	Método padrão para determinar a biodegradação aeróbia em solo de materiais plásticos, ou plásticos residuais, após processo de compostagem.
ASTM G154-00a	Método padrão para exposição Operação fluorescente Aparelho Luz para exposição UV de materiais não metálicos.
ASTM D5208-09	Método padrão para exposição de plásticos fotodegradáveis a radiação fluorescente (UV).
ASTM D5510-94(2001)	Método padrão para envelhecimento térmico de plásticos degradados por oxidação.
ASTM D6002-1996	Guia para acessar a compostabilidade de plásticos ambientalmente degradáveis.
ASTM D6003-1996	Método padrão para determinar a perda de peso de materiais plásticos expostos a um resíduo sólido municipal (RSM), em condições aeróbias de compostagem.
ASTM G160-2003	Método padrão para determinar a biodegradação de materiais não metálicos em solo simulado
ISO 20200	Plásticos – determinação do grau de desintegração de materiais plásticos sob condições simuladas de compostagem em escala laboratorial
ASTM D6400-2004	Especificação padrão para plásticos compostáveis.
ISO 20200-2004	Determinação do grau de desintegração de materiais plásticos sob condições simuladas de compostagem em escala laboratorial.
ISO 14855-99	Determinação da biodegradabilidade aeróbica final e a desintegração de materiais plásticos sob condições de compostagem controladas.
ISO 16929-2002	Determinação do grau de desintegração de materiais plásticos definidos sob condições de compostagem em escala laboratorial.
ISO 17556/2003	Plásticos - Determinação da biodegradabilidade aeróbia final no solo, medindo a demanda de oxigênio em um respirômetro ou a geração da quantidade de dióxido de carbono.
EN 13432-2000	Embalagem – requisitos para embalagens valorizáveis por compostagem e biodegradação – Programa de ensaios e critérios de avaliação para a aceitação final das embalagens

FONTE: Montagna (2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em três etapas, conforme fluxograma apresentado na Figura 20. Na primeira etapa, foram processados, por extrusão tubular, três composições de filmes de PEAD/PEBD 90/10, sem e com 1% de pró-degradantes (d2wTM e benzoína), assim como a caracterização de cada um deles. Nesta etapa também foi realizada a caracterização do aditivo pró-degradante d2wTM e benzoína, além dos polímeros PEAD E PEBD. Na segunda etapa, os filmes foram submetidos a diferentes processos de degradação. Ao término de cada processo, os filmes foram caracterizados utilizando-se os ensaios indicados no fluxograma. Por fim, na terceira etapa, foi avaliada a toxicidade dos filmes aditivados.

Figura 20 – Fluxograma da metodologia utilizada neste estudo.



Fonte: Autor

4.1 MATERIAIS

Na confecção dos filmes avaliados foram utilizados PEAD e PEBD fabricados pela Braskem S.A. e doados pelo IF/SUL – Campus Farroupilha, cujos *grades* e algumas propriedades constam na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3 – Propriedades dos polímeros utilizados.

Tipo de Polietileno	Grade comercial (Braskem SA)	Índice de fluidez (g/10min)	Densidade (g/cm³)
PEAD	HE-150	1,0 (190°C/2,16kg)	0,948
PEBD	EB-853/72	2,7 (190°C/2,16kg)	0,923

O aditivo d2wTM incorporado ao filme de PEAD/PEBD foi doado pela empresa ERPLASTI Indústria e Comércio de Plásticos Eireli, com sede na cidade de Montenegro/RS.

Como aditivo pró-degradante orgânico isento de metais de transição, foi utilizada Benzoína produzida pela Merck KGaG, com grau de pureza superior a 99%.

Na determinação da massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do material polimérico dos filmes foi utilizado o solvente Decalina, produzido pela Neon, com grau de pureza superior a 99%.

4.2 PROCESSAMENTO DOS FILMES DE PEAD/PEBD

Para avaliação do processo de degradação abiótica de filmes de PEAD/PEBD, tais como os utilizados na confecção de sacolas descartáveis, foram processados 3 filmes na proporção mássica de 90/10. O primeiro, constituído apenas por PEAD e PEBD, foi nomeado como PEAD/PEBD_Puro. O segundo, aditivado com 1% de benzoína, foi nomeado como PEAD/PEBD_Benzoína e o terceiro, aditivado com 1% do aditivo comercial d2wTM, foi nomeado como PEAD/PEBD_d2wTM.

A benzoína estava em pó e, antes de ser usada na produção do filme, foi incorporada em PEAD em misturador termocinético da marca Draï em proporção 3:1. A utilização do PEAD para incorporação da benzoína se deu pela sua maior

dificuldade de degradação do polímero durante a mescla em alta temperatura. A mistura foi passada em calandra e obteve-se uma placa que foi cortada, manualmente, em pequenos grânulos que, então, foram utilizados como aditivo. Portanto, no filme final, o percentual mássico de benzoína foi de 1%.

O aditivo d2wTM estava na forma de *masterbatch* e a concentração usada de 1% em massa foi do aditivo já nessa apresentação, seguindo orientações do fabricante.

As composições finais dos filmes preparados se encontram descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das amostras avaliadas.

Amostras	Mistura PEAD/PEBD 90/10 (%)	Benzoína (%)	d2wTM em <i>masterbatch</i> (%)
PEAD/PEBD_Puro	100	-	-
PEAD/PEBD_Benzoína	99,0	1	-
PEAD/PEBD_d2w	99,0	-	1

O processamento dos filmes foi realizado em extrusora monorosca da marca SEIBT, modelo ES 35-FR, com cinco zonas de aquecimento, 40 mm de diâmetro de matriz e 35 mm de diâmetro de rosca do IF/RS – Campus Farroupilha. A Figura 21 apresenta a extrusora utilizada no processamento dos filmes.

Figura 21 – Extrusora Seibt – modelo ES 35-FR.



Fonte: Autor

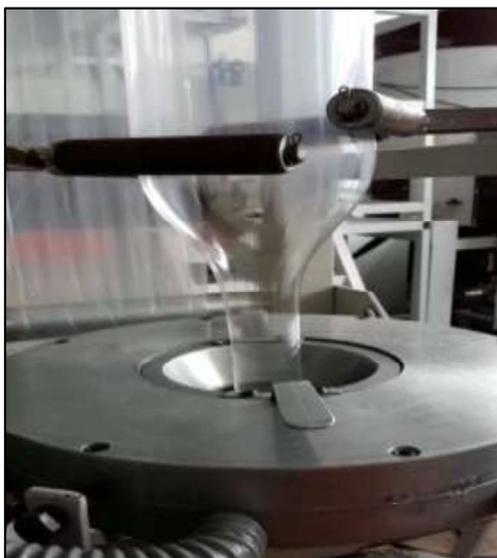
Os três filmes foram processados com os mesmos parâmetros de temperatura, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Temperaturas de processamento dos filmes de PEAD/PEBD avaliados.

Zona	Temperaturas (°C)
1	120
2	150
3	175
4	185
5 (Cabeçote) / Matriz	210

A razão de sopro de 3,0:1 foi mantida constante durante todo o processamento dos três filmes, o que foi feito seguindo a ordem: primeiro, o filme PEAD/PEBD_Puro; segundo, o filme PEAD/PEBD_d2wTM e em terceiro, o filme PEAD/PEBD_Benzoína. A razão de sopro foi ajustada com injeção de ar no balão. A Figura 22 mostra o balão mantido homogêneo no processo de extrusão dos filmes de PEAD/PEBD.

Figura 22 – Balão mantido com diâmetro constante no processo de extrusão dos filmes analisados.



Fonte: Autor

As rotações da rosca, do puxador e do bobinador foram ajustadas sobre o percentual de suas respectivas potências, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Rotações dos motores da extrusora.

Motor	Percentual de potência utilizado (%)	Potência (kW)
Rosca	42,16	5,516
Puxador	55,70	0,37
Bobinador	14,80	0,37

4.3 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DOS FILMES DE PEAD/PEBD

Para avaliar o processo de degradação abiótica dos filmes aditivados com benzoína e d2wTM, os filmes, com espessura média de 30 µm, foram submetidos a diferentes ambientes, descritos a seguir.

4.3.1 Degradação abiótica acelerada em câmara UV

O processo de degradação fotooxidativa sofrido pelos filmes de PEAD/PEBD foram avaliados após exposição a envelhecimento acelerado em câmara UV da marca Adexim Comexim, segundo norma ASTM G-154-00.

No envelhecimento por radiação ultravioleta, os corpos de prova (aproximadamente, 15 x 15 cm) permaneceram expostos a ciclos de 4 horas de luz UVA e UVB (lâmpadas de 40 W) a 50°C e 4 horas de condensação a 45°C.

As amostras foram expostas por 96 e 144 horas e, posteriormente, caracterizadas por viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV.

A Figura 23 mostra a câmara UV utilizada para envelhecer os filmes de polietileno.

Figura 23 – Câmara UV utilizada para o envelhecimento acelerado.



Fonte: Autor

4.3.2 Degradação abiótica sob intemperismo natural

Nesta avaliação de degradação abiótica sofrida pelos filmes de PEAD/PEBD, os mesmos foram submetidos à ação do intemperismo natural na cidade de Porto Alegre, em suporte com inclinação de 45° (ASTM 1435-13), especificamente situado em frente ao Centro Estadual de Pesquisas e Sensoriamento Remoto e Meteorologia, com suas faces voltadas para o norte e com a seguinte localização geográfica: latitude ($30^\circ 04'$ Sul), longitude ($51^\circ 06'$ Oeste) e altitude de 78 m. Essa disposição permitiu incidência normal de radiação solar em toda a superfície das amostras dos filmes expostas sobre o suporte. A Figura 24 mostra os filmes fixados no suporte no primeiro dia.

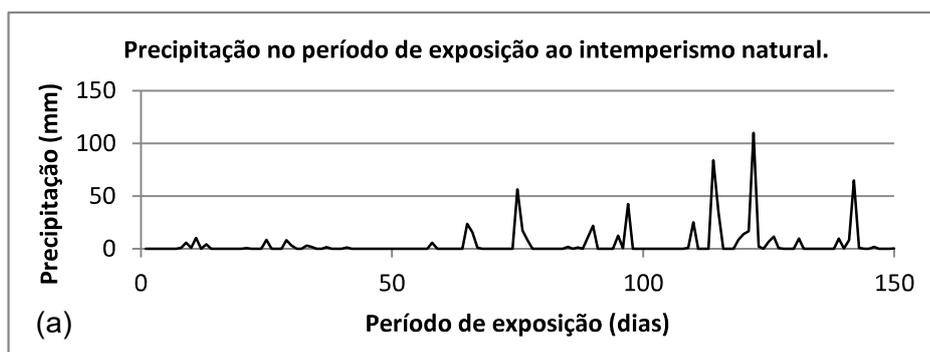
Figura 24 – Amostras dos filmes PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre.

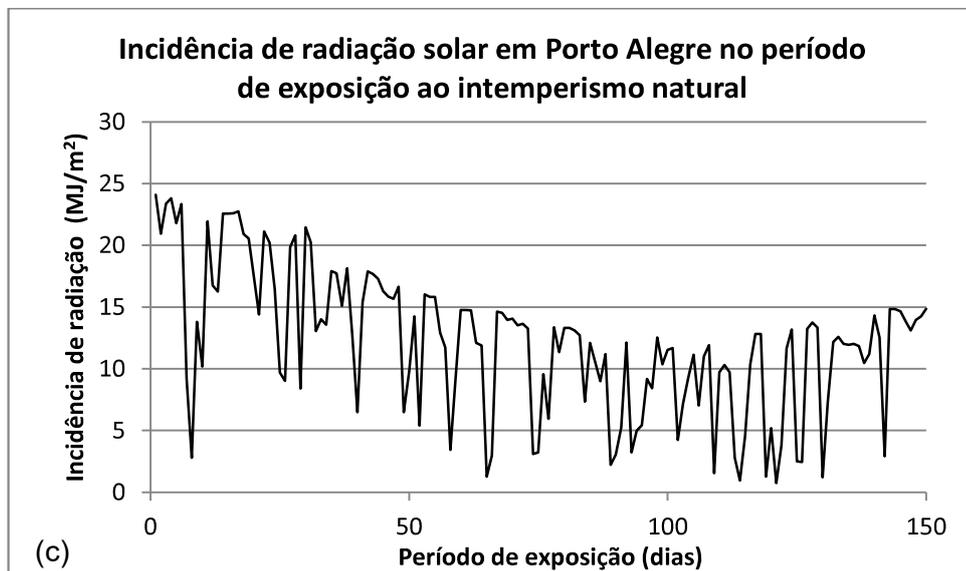
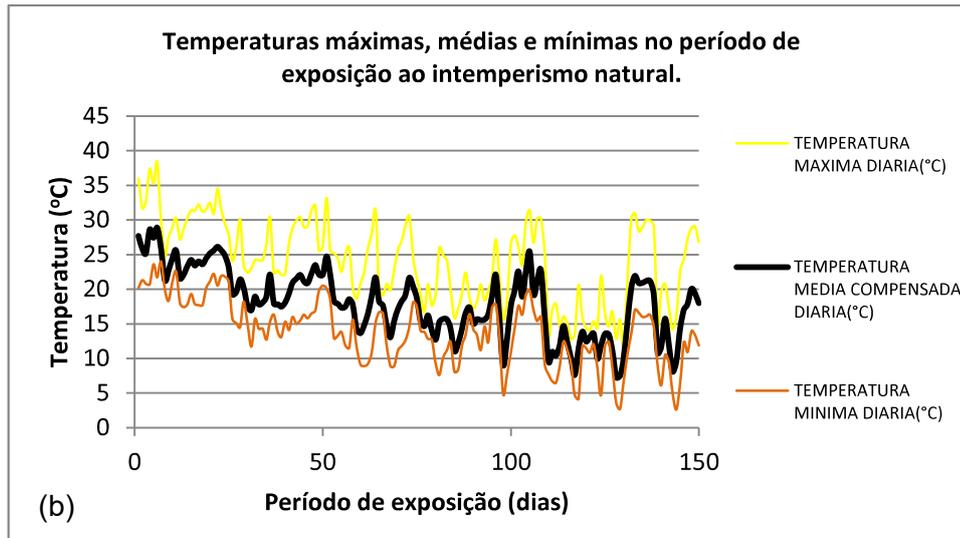


Fonte: Autor

No período de exposição, foram acompanhados os seguintes parâmetros climáticos: temperatura média, precipitação e a incidência de radiação solar. A Figura 25 apresenta, em gráficos, as condições observadas no período.

Figura 25 – Condições climáticas no período de exposição ao intemperismo natural (a) Precipitação, (b) Temperatura, (c) Radiação solar.





Fonte: Inmet – Instituto de Meteorologia, 2021.

A exposição ao intemperismo natural teve início em março de 2020 e término em agosto do mesmo ano. As amostras foram recolhidas após 90 e 150 dias de exposição e submetidas aos ensaios de caracterização: viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV.

4.3.3 Degradação abiótica por termodegradação em estufa

O processo de degradação térmica sofrido pelos filmes de PEAD/PEBD foi avaliado após exposição a envelhecimento acelerado em estufa, na temperatura de 58°C, por 90 e 150 dias.

A estufa utilizada possuía circulação forçada de ar e a Figura 26 mostra como as amostras, foram expostas ao envelhecimento térmico. A temperatura de 58°C foi adotada por estar próxima da temperatura verificada em sistemas de compostagem. Os corpos de prova tinham, aproximadamente, 15 x 15 cm.

Figura 26 – Amostras dos filmes de PEAD/PEBD dispostos em estufa a 58°C.



Fonte: Autor

Após retiradas da estufa, as amostras foram caracterizadas por viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV.

4.4 MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

A seguir, serão descritas as técnicas e parâmetros utilizados para caracterizar os filmes de PEAD/PEBD logo após serem extrusados e avaliar as alterações apresentadas por eles após exposição aos diferentes processos de degradação.

4.4.1 Viscosimetria - Massa Molar Viscosimétrica Média (\overline{M}_v)

Para a determinação da massa molar viscosimétrica média foram preparadas 5 soluções de polietileno nas concentrações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g/dL para cada filme analisado, utilizando a decalina (Neon) como solvente. As soluções foram

obtidas, uma a uma, a partir da determinação da massa necessária para preparo de 25 ml de cada uma das concentrações mencionadas. A dissolução do polímero se deu sob agitação e em temperatura de 140°C por uma hora. As viscosidades das soluções foram medidas em viscosímetro Cannon-Fenske (n° 50) com diâmetro interno de 0,44 mm. Os procedimentos foram realizados de acordo com as normas ASTM D445 e ASTM D446. As análises foram feitas com o viscosímetro imerso em banho termostático de óleo de silicone da marca SOLAB, Modelo SL 150, a 135°C (BRANDUP, IMMERGUT, GRULKE, 2009), variando $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A Figura 27 mostra o preparo das soluções e os viscosímetros imersos em banho de óleo de silicone a 135°C prontos para a realização das análises.

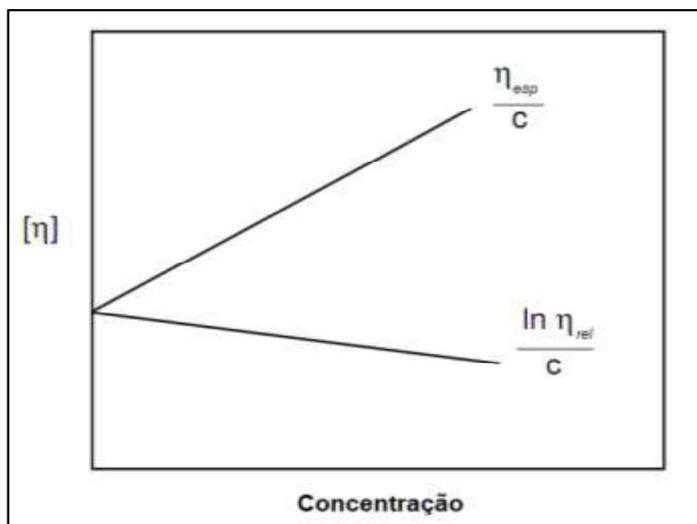
Figura 27 – (a) Preparo das soluções de polietileno a 140°C, (b) viscosímetros imersos em banho de óleo de silicone a 135°C para a realização das análises.



Fonte: Autor

Primeiramente, foram determinadas as viscosidades específicas reduzidas (η_{esp}/C) e viscosidades inerentes ($\ln \eta_{\text{rel}}/C$) de cada uma das soluções para cada filme avaliado. Plotados os gráficos de tais viscosidades, foi determinada a viscosidade intrínseca do polietileno utilizado no preparo da solução, a partir da extrapolação das retas obtidas por regressão linear quando a concentração tende a 0g/dL. Os valores encontrados para as duas retas tendem ao mesmo valor e, por esse motivo, foi utilizada a média dos mesmos como viscosidade intrínseca ($[\eta]$), conforme demonstra a Figura 28.

Figura 28 – Gráfico típico de viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente em função da concentração.



Fonte: Rudin e Choi (2015).

Para a determinação da massa molar viscosimétrica média do polietileno presente nas amostras, foi utilizada a equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona a viscosidade intrínseca e \overline{Mv} , conforme apresentado na Equação 1,

$$[\eta] = k. (\overline{Mv})^a \quad (\text{Equação 1})$$

na qual, $[\eta]$ é viscosidade intrínseca encontrado para o de polietileno; k e a são as constantes para o sistema polímero-solvente que, para o polietileno-decalina, valem 62×10^{-5} dL/g e 0,7, respectivamente (BRANDUP; IMMERGUT; GRULKE, 2009); e \overline{Mv} é a massa molar viscosimétrica média.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Frontier. Todos os filmes foram avaliados no modo ATR (Refletância Total Atenuada). A temperatura ambiente foi mantida 25°C, umidade do ar controlada em 30% em região de absorção variando de 650 a 4000 cm^{-1} , com 10 varreduras por amostra.

A carbonila possui absorção de radiação infravermelha em diferentes bandas, dependente da função orgânica, sendo elas: ácidos carboxílicos (1712 cm^{-1}),

cetonas (1723 cm^{-1}), aldeídos (1730 cm^{-1}) e lactonas (1780 cm^{-1}) (CORTI *et al*, 2010; GULMINE *et al*, 2003). A partir da absorção, é possível calcular o nível de oxidação do material polimérico através do índice de carbonila, utilizando-se a Equação 2:

$$IC = \frac{A_1}{A_2} \quad (\text{Equação 2})$$

na qual A_1 é a área de absorção da banda entre 1700 e 1780 cm^{-1} , referentes aos picos dos grupos contendo carbonilas e A_2 é a área da banda em 1463 cm^{-1} , considerada uma das bandas do polietileno que não sofre alteração (GULMINE *et al*, 2003).

Além do índice de carbonila, foi determinado o índice de vinil terminal, IV, utilizando-se a Equação 3:

$$IV = \frac{A_3}{A_2} \quad (\text{Equação 3})$$

na qual A_3 é a área de absorção da banda em 908 cm^{-1} , referente aos grupos vinílicos (STARK; MATUANA, 2004), e A_2 é a área da banda em 1463 cm^{-1} , pouco variável para o polietileno (GULMINE *et al*, 2003).

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em instrumento da marca Perkin Elmer, modelo DSC 6000. Na primeira varredura, as amostras foram aquecidas de 30 a 180°C e mantidas nessa temperatura por 1 minuto. Na segunda varredura, eram resfriadas até 30°C e mantidas em isoterma por 1 minuto. Por último, foram novamente aquecidas até 200°C , completando a terceira varredura. A taxa de aquecimento/resfriamento foi de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras analisadas, antes e depois da exposição aos processos de degradação, foi determinado a partir da Equação 4,

$$X_c = [\Delta H_f / \Delta H_f^0] \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

na qual:

X_c = índice de cristalinidade (em %)

ΔH_f = calor de fusão da amostra

ΔH_f^0 = calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino

Para o calor de fusão (ΔH_f^0) do polímero 100% cristalino, considerando o filme sendo constituído de 90% de PEAD, foi utilizado o valor de 293J/g, valor mais frequentemente utilizado na literatura (CANEVAROLO, 2003).

4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em instrumento da marca Perkin Elmer, modelo TGA 4000, em atmosfera de N_2 (20 mL/min.). O aquecimento para avaliação do processo de degradação térmica foi feita em intervalo de temperatura de 30 a 900°C, sob taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no seguinte equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, modelo JSM6510LV, com acessório de espectroscopia de energia dispersiva Thermo Scientific, modelo Ultra Dry; Metalizadora Denton Vacuum, modelo Desk V.

As condições de análise foram as seguintes: micrografias coletadas a partir das amostras metalizadas com ouro por meio de procedimento padrão, com feixe de elétrons com 10 kV de energia e ampliações de 1.500, 5.000 e 10.000x. Espectro de energia dispersiva coletado no modo mapeamento de superfície, a partir de uma imagem com 45 e 1.500x de aumento e com acumulação de 500 frames.

4.5 ECOTOXICIDADE DOS FILMES DE PEAD/PEBD

A ecotoxicidade dos filmes de PEAD/PEBD foi avaliada por uma adaptação do teste do *Allium cepa* proposto por Fiskesjö (1985).

O teste foi realizado em duas fases. Na primeira fase, foram constituídos 7 grupos de bulbos do vegetal *Allium cepa*. Cada grupo continha 6 bulbos, selecionados de maneira aleatória. O crescimento das raízes de cada um deles foi

estimulado em tubo falcon em estufa a 20°C contendo aproximadamente 50 ml de água filtrada. O crescimento ocorreu por 48 horas. Posteriormente, foi excluído o bulbo com menor crescimento de raiz ou, caso houvesse, aquele com ausência de crescimento de raiz. Permaneceram, portanto, 7 grupos com 5 bulbos. Para a fase seguinte, todas as raízes foram removidas com o auxílio de uma tesoura.

Na segunda fase, os 7 grupos foram divididos conforme demonstrado na Tabela 7. Os nomes de cada grupo foram atribuídos de acordo com o período no qual foram obtidos os filmes/amostras, conforme explicação a seguir.

Tabela 7: Grupos de amostras no teste de *Allium cepa*.

Grupo	Conteúdo do tubo falcon
Controle	Água filtrada
PEAD/PEBD_Puro – t=0 (P.0)	Água filtrada + filme
PEAD/PEBD_Puro – 96 h UV (P.96)	Água filtrada + filme
PEAD/PEBD+Benzoína – t=0 (BE.0)	Água filtrada + filme
PEAD/PEBD+Benzoína – 96 h UV (BE.96)	Água filtrada + filme
PEAD/PEBD+d2w TM – t=0 (D.0)	Água filtrada + filme
PEAD/PEBD+d2w TM – 96 h UV (D.96)	Água filtrada + filme

Foram utilizados filmes com dimensões aproximadas de 4,5 cm x 36 cm (massas variando entre 0,50 e 0,53 g). Os filmes de PEAD/PEBD foram inseridos no tubo falcon com nova amostra de água filtrada e cada um foi agitado vigorosamente por 30 segundos. Os filmes utilizados foram aqueles obtidos logo após o processamento (t=0) e os submetidos a 96 horas de envelhecimento acelerado em UV (96 h UV). A intenção do presente experimento foi a de avaliar se os filmes liberam substâncias tóxicas quando dispostos no meio ambiente e durante o seu processo de degradação quando aditivados com os pró-degradantes utilizados. Nessa fase, o crescimento das raízes foi estimulado por 5 dias.

A ecotoxicidade foi avaliada a partir da comparação do comprimento das raízes dos bulbos durante os cinco (5) dias. A medição das raízes dos bulbos foi feita com o auxílio de um paquímetro digital.

A Figura 29 mostra os bulbos sendo cultivados em estufa a 20°C na primeira fase do teste para avaliação da ecotoxicidade dos filmes. Na primeira fase, portanto, somente foi feita a seleção dos bulbos que poderiam ser utilizados na segunda fase, colocando-os em igual condição de crescimento de raízes.

Figura 29 – Bulbos de *Allium cepa* cultivados em estufa a 20°C durante a primeira fase.



Fonte: Autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram processados, por extrusão tubular, 3 composições de filmes de PEAD/PEBD, comumente utilizados na produção de sacolas descartáveis. Um deles foi aditivado com um pró-degradante comercial, o d2wTM, outro com benzoína, um composto orgânico promissor como agente pró-degradante e totalmente orgânico, isento de metais de transição, e um terceiro sem aditivo, usado como branco de comparação. Foram avaliadas as diferenças desses aditivos como adjuvantes no processo de degradação abiótica do polietileno, quando comparados ao filme extrusado com polietileno puro. Neste capítulo, serão apresentadas algumas características dos aditivos e dos dois diferentes tipos de polietileno utilizados na produção dos filmes. A degradação das amostras foi avaliada em três ambientes: quanto à exposição ao envelhecimento acelerado em câmara UV, degradação sob ação do intemperismo natural e degradação térmica em estufa a 58°C. Posteriormente, foi verificada a ecotoxicidade dos filmes aditivados com os pró-degradantes.

Para esta pesquisa, as amostras foram codificadas, conforme é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Codificação das amostras avaliadas.

Amostra	Descrição
PEAD/PEBD_Puro_pp	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo após a extrusão
PEAD/PEBD_Benzoína_pp	Filme de PEAD/PEBD aditivado com benzoína após a extrusão
PEAD/PEBD_d2w_pp	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM após a extrusão
PEAD/PEBD_Puro_96h_UV	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo exposto à radiação UV por 96 horas
PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV	Filme de PEAD/PEBD aditivado com Benzoína exposto à radiação UV por 96 horas
PEAD/PEBD_d2w TM _96h_UV	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM exposto à radiação UV por 96 horas
PEAD/PEBD_Puro_144h_UV	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo exposto à radiação UV por 144 horas
PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV	Filme de PEAD/PEBD aditivado com Benzoína exposto à radiação UV por 144 horas
PEAD/PEBD_d2w TM _144h_UV	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM exposto à radiação UV por 144 horas
PEAD/PEBD_Puro_90d_IN	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo exposto ao intemperismo natural por 90 dias
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN	Filme de PEAD/PEBD aditivado com Benzoína exposto ao intemperismo natural por 90 dias
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_IN	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM exposto ao intemperismo natural por 90 dias
PEAD/PEBD_Puro_150d_IN	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo exposto ao intemperismo natural por 150 dias
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN	Filme de PEAD/PEBD aditivado com Benzoína exposto ao intemperismo natural por 150 dias
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_IN	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM exposto ao intemperismo natural por 150 dias
PEAD/PEBD_Puro_90d_TD	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo exposto à termodegradação em estufa por 90 dias
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_TD	Filme de PEAD/PEBD aditivado com Benzoína exposto termodegradação em estufa por 90 dias
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_TD	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM exposto à termodegradação em estufa por 90 dias
PEAD/PEBD_Puro_150d_TD	Filme de PEAD/PEBD sem aditivo exposto à termodegradação em estufa por 150 dias
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD	Filme de PEAD/PEBD aditivado com Benzoína exposto termodegradação em estufa por 150 dias
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_TD	Filme de PEAD/PEBD aditivado com d2w TM exposto à termodegradação em estufa por 150 dias

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADITIVO d2w™

A caracterização do aditivo comercial d2w™, utilizado na obtenção do filme PEAD/PEBD_d2w™, foi feita por FTIR e MEV-EDS, na qual é possível a determinação e identificação de metais.

O espectro de FTIR do d2w™ apenas nos fornece informações de que o aditivo está em matriz de polietileno. Conforme Tabela 9, são observadas bandas em 2919, 2851 e entre 1473 e 1463 cm^{-1} , característico deste polímero olefínico.

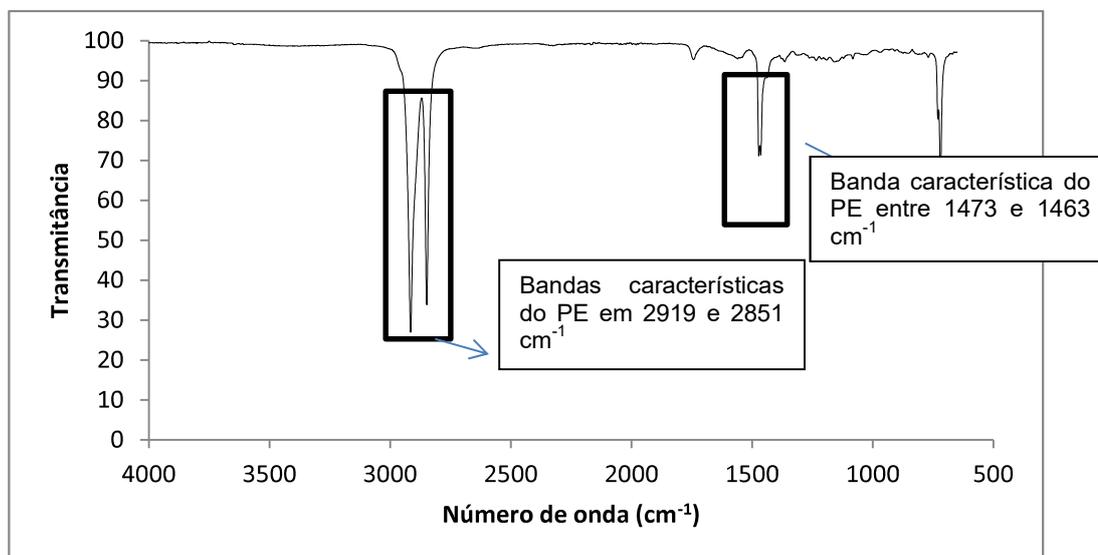
Tabela 9 - Principais bandas de absorção do polietileno nos respectivos números de onda.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade
2919	CH_2 estiramento	Forte
2851	CH_2 estiramento	Forte
1473 e 1463	Estiramento de deformação	Forte
1377	CH_3 deformação simétrica	Fraca
1366 e 1351	Deformação vibracional	Média
1306	Deformação do plano	Fraca
1176	Deformação vibracional	Muito fraca
731-720	Deformação fora do plano	média

Fonte: Gulmine e colaboradores (2002).

A Figura 30 apresenta o espectro do aditivo d2w™, com as bandas características do polietileno:

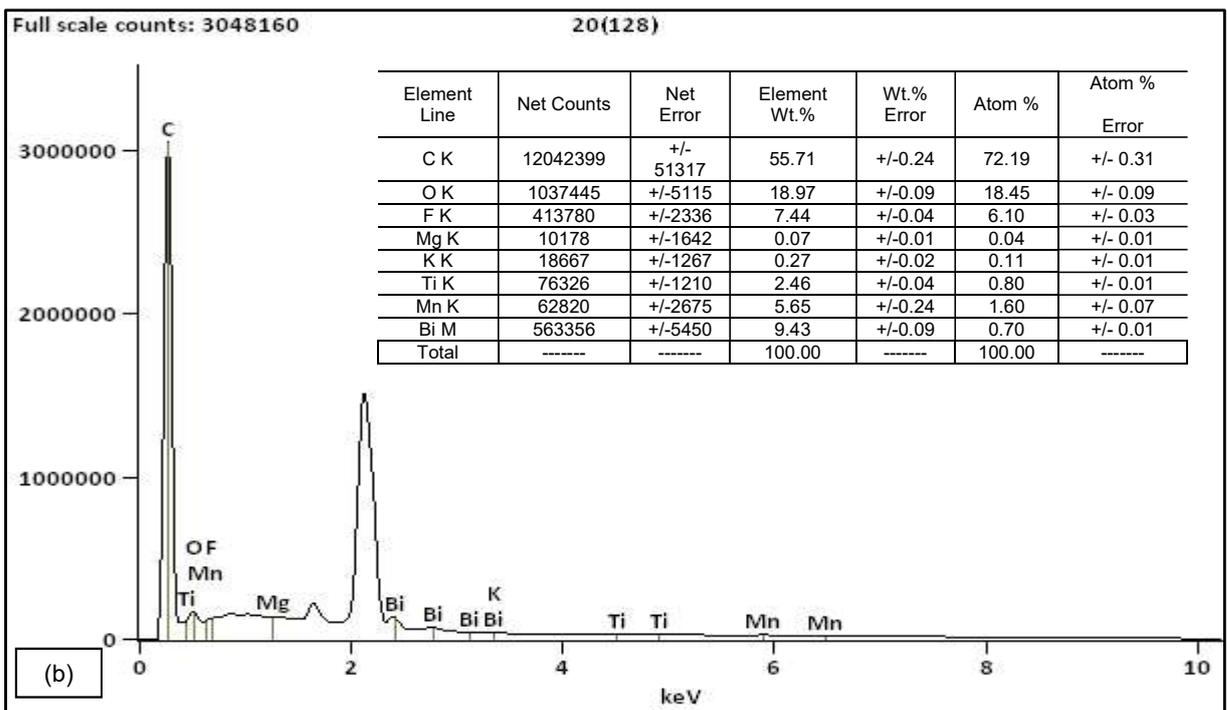
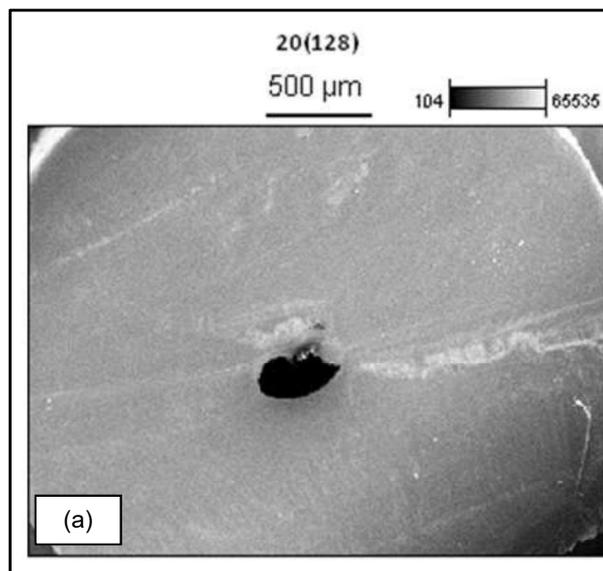
Figura 30 – Espectro de FTIR do pró-degradante d2w™.



Fonte: Autor

A Figura 31 apresenta a imagem morfológica do aditivo comercial d2wTM obtida por MEV, e, utilizando-se a técnica EDS, foi possível a determinação dos elementos químicos presentes na amostra. Foi realizada uma varredura da superfície da amostra analisada e, em seguida, a análise de dispersão de energia. Pelo espectro apresentado, é possível identificar a presença de elementos como o magnésio, potássio, titânio, manganês e bismuto.

Figura 31 – MEV do aditivo d2wTM: (a) micrografia da superfície do aditivo (45x), (b) espectro, por EDS, da superfície do pró-degradante.

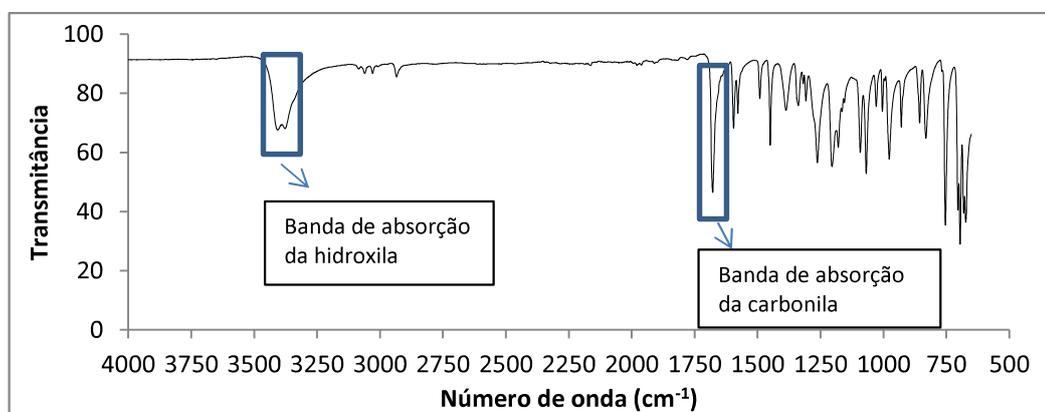


Fonte: Autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADITIVO BENZOÍNA

Foi realizada análise por FTIR da benzoína utilizada na aditivação do filme de PEAD/PEBD_Benzoína, para visualização do grupo carbonila e da hidroxila presentes na estrutura química da substância. A Figura 32 apresenta o espectro obtido, sendo possível observar uma banda de absorção entre 3500 e 3000 cm^{-1} , referente à hidroxila, e outra banda entre 1700 e 1650 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila.

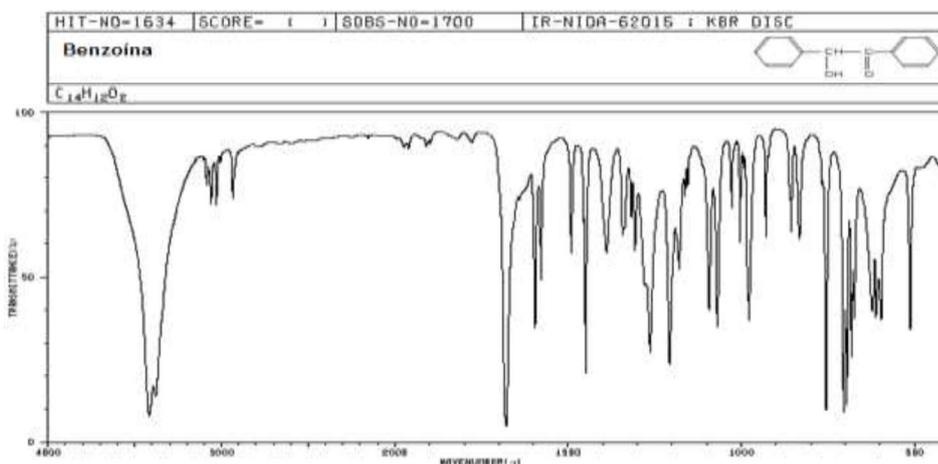
Figura 32 – Espectro de FTIR da benzoína utilizada.



Fonte: Autor

Quando comparado com o espectro da benzoína encontrado na literatura, Figura 33, o software utilizado identificou se tratar do composto químico, sendo possível observar semelhança entre a região de identidade (450 – 1500 cm^{-1}).

Figura 33 – Espectro de FTIR da benzoína, segundo a literatura.



Fonte: Pavia, 2009.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PEAD E PEBD UTILIZADOS NO PROCESSAMENTO DOS FILMES

Os polímeros utilizados na obtenção dos filmes analisados neste trabalho, PEAD (*grade* HE-150) e PEBD (*grade* EB-853-72), foram analisados por viscosimetria, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados da viscosimetria, ou seja, a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e a massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}), calculada pela equação de Mark-Houwink-Sakurada, podem ser verificados na Tabela 10.

Tabela 10 – Massa molar viscosimétrica média (\overline{Mv}) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PEAD e PEBD utilizados no estudo.

Polímero	\overline{Mv} (g/mol)	$[\eta]$ (dL/g)
PEAD	69.041	1,51275
PEBD	34.547	0,93170

A massa molar viscosimétrica média do PEAD e PEBD, ainda na forma de *pellets*, foi determinada para posterior discussão sobre os efeitos que o processamento por extrusão tubular pode produzir sobre essa propriedade do polietileno.

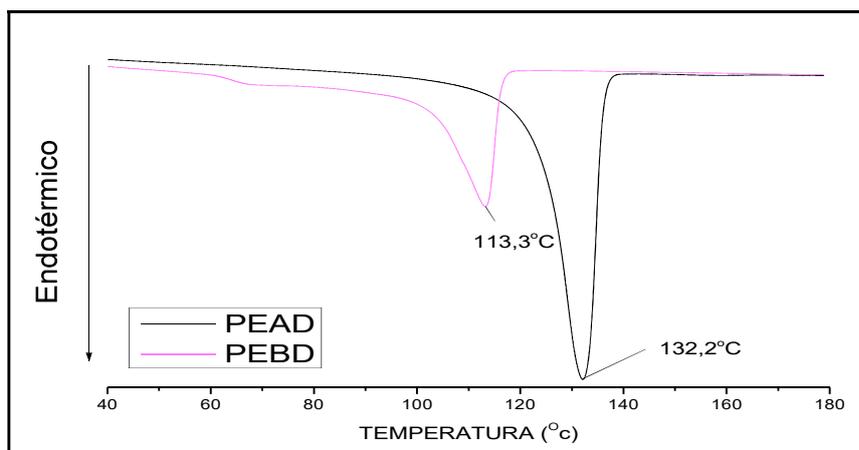
Na análise de DSC foi realizada a determinação da temperatura de fusão (T_f), das entalpias de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c), da temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade dos polímeros, tanto no primeiro como no segundo aquecimento. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Dados obtidos a partir das análises por DSC dos *pellets* de PEAD e PEBD.

POLÍMERO	1º aquecimento			Resfriamento		2º aquecimento		
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PEAD	132,2	151,70	51,77	116,7	175,00	133,9	174,8	59,66
PEBD	113,3	73,20	24,98	96,8	79,99	112,4	69,84	23,84

Para melhor visualização dos eventos endotérmicos correspondentes à fusão dos dois tipos de polietileno utilizados neste experimento, serão apresentadas as curvas do 1º aquecimento da análise por DSC do PEAD e PEBD, conforme Figura 34.

Figura 34 – Curva do primeiro aquecimento na análise por DSC do PEAD e PEBD utilizados.

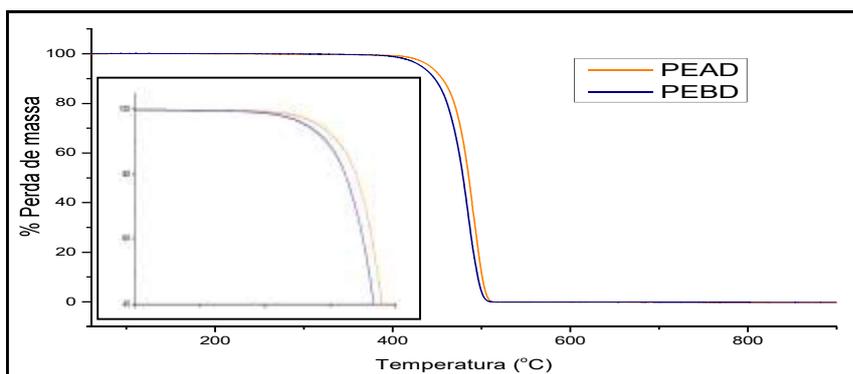


Fonte: Autor

O PEBD apresentou X_c de 24,98% e T_f de 113,3°C, enquanto o PEAD apresentou X_c de 51,77% e T_f de 132,2°C. O PEBD é um polietileno que possui em suas cadeias inúmeras ramificações, o que dificulta a sua cristalização e, conseqüentemente, tem menor temperatura de fusão, dada a menor quantidade de cristalitos. Já o PEAD é um polietileno de cadeia linear, o que facilita o processo de cristalização. Tendo maior percentual de fase cristalina era esperado que o polímero apresentasse maior T_f comparada à do PEBD. Na literatura, o X_c do PEBD se situa entre 30 e 54%, enquanto para o PEAD entre 55 e 77%. A T_f , por sua vez, varia de 98 a 115°C para o PEBD e 125 a 132°C para o PEAD (MALPASS, 2010). Portanto, é possível verificar que o X_c do PEBD e do PEAD utilizados não se situa no intervalo constante na literatura consultada, cabendo ressaltar que o X_c pode variar de acordo com a finalidade da resina polimérica, a depender de seu “grade”.

As curvas TG dos dois polímeros são apresentadas na Figura 35, que demonstra as diferenças de estabilidade térmica dos dois tipos de polietileno utilizados. O PEBD, com menor massa molar e menor grau de cristalinidade, apresenta maior facilidade para degradação térmica, iniciando-se o processo em temperatura menor do que aquela observada para o PEAD, cuja massa molar é maior e que tem maior grau de cristalinidade. Para o PEAD a taxa de decomposição máxima é observada em 489,1°C (obtidos pelo pico da curva DTG, apresentados no Anexo 4), enquanto a temperatura da taxa de decomposição máxima do PEBD é de 486,1°C.

Figura 35 – Curvas TG dos polietilenos utilizados na obtenção dos filmes avaliados.



Fonte: Autor

Os termogramas obtidos na análise de TGA, em ambiente inerte com N_2 , do PEBD e PEAD demonstram o processo de decomposição térmica do polímero. Visualmente, ele ocorre em evento único, iniciando-se em temperatura próxima de $400^\circ C$ e terminando em torno de $500^\circ C$. No entanto, o processo está deslocado para a esquerda para o PEBD, indicando menor estabilidade térmica e, portanto, maior facilidade para degradação devido ao menor X_c e menor massa molar, considerando que ambos são polietileno. Klein (2010) encontrou resultados semelhantes em seus estudos, quando comparou o PEAD e o PEBDL. O maior percentual de fase amorfa no PEBDL facilita sua decomposição térmica, pois é nessa fase que se inicia o processo de degradação.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PEAD/PEBD APÓS O PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO TUBULAR

Após processados por extrusão tubular, os 3 (três) filmes foram caracterizados por análise viscosimétrica, FTIR, DSC, TGA e MEV.

A Tabela 12 apresenta a massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) obtida para o polietileno em cada um dos filmes, bem como a viscosidade intrínseca ($[\eta]$).

Tabela 12 – Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD, após o processamento.

Amostra	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
PEAD/PEBD_Puro_pp	1,54180	70.943
PEAD/PEBD_Benzoína_pp	1,33560	57.788
PEAD/PEBD_d2w TM _pp	1,43425	63.980

Conforme apresentado anteriormente, a \overline{M}_v para o PEAD é de 69.041 g/mol, e do PEBD de 34.507 g/mol, sendo, portanto, plausível a massa molar do filme PEAD/PEBD_Puro_pp de 70.943 g/mol, uma vez que o filme apresenta 90% em massa de PEAD e considerados os erros experimentais.

Avaliando-se os resultados apresentados na Tabela 12, observa-se um decréscimo de \overline{M}_v do PE nos filmes aditivados quando comparado ao filme PEAD/PEBD_Puro_pp, sem adição de pró-degradantes. Verifica-se uma redução da \overline{M}_v de 18,54% para o filme de PEAD/PEBD_Benzoína_pp. Já para o filme PEAD/PEBD_d2wTM_pp, a redução foi de 9,81%.

O processo de extrusão de filmes tubulares expõe o polímero a altas temperaturas e a altas taxas de cisalhamento, portanto, era esperado que ocorresse degradação termomecânica das macromoléculas submetidas a este tipo de processamento. Além disso, o filme é exposto ao ar, o que favorece a autooxidação, reação na qual os radicais livres formados durante a passagem do polímero pela rosca da extrusora reagem com o oxigênio para formar hidroperóxidos e, posteriormente, outros produtos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (ANDERSSON, STALBOM, WESSLÉN, 2004). Na indisponibilidade de oxigênio suficiente, pode ocorrer a cisão da cadeia com formação de duplas ligações na cadeia polimérica ou de grupos vinílicos terminais ou, ainda, a reticulação do polímero (DE PAOLI, 2008).

A utilização dos pró-degradantes se baseia no fato de que eles irão facilitar o processo de degradação abiótica das poliolefinas, a partir da oxidação química das cadeias poliméricas, o que pode ocorrer, também, durante o processamento. Antunes e colaboradores (2017) observaram a redução de massa molar do PE em filmes produzidos por extrusão a partir de PEAD aditivado com estearato de manganês quando comparado com o filme de PEAD não aditivado. Os resultados obtidos pelos autores corroboram aqueles obtidos neste estudo, tendo sido a benzoína o aditivo com melhor ação sobre o processo de degradação termomecânica do polietileno, uma vez que a massa molar viscosimétrica média apresentou maior redução quando o filme foi processado com a substância.

A partir das análises de FTIR foram calculados os índices de carbonila (IC) e os índices de vinila (IV) dos filmes de PEAD/PEBD após o processamento, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – IC e IV dos filmes de PEAD/PEAD, após o processamento.

Amostra	IC	IV
PEAD/PEBD_Puro_pp	0,1385	0,04789
PEAD/PEBD_Benzoína_pp	0,2241	0,04454
PEAD/PEBD_d2w TM _pp	0,2263	0,06260

Conforme se verifica na Tabela 13, o índice de carbonila (IC) para os filmes PEAD/PEBD_d2wTM_pp e PEAD/PEBD_Benzoína_pp foram maiores que os observados no PEAD/PEBD_Puro_pp, indicando que os filmes sofreram maior taxa de autooxidação, possivelmente, com a formação de grupos funcionais, tais como cetonas, aldeídos, lactonas e ácidos carboxílicos (ANTUNES *et al*, 2018). No entanto, há de se considerar que era esperado que o filme PEAD/PEBD_Benzoína_pp apresentasse maior IC, uma vez que o benzoína possui carbonila em sua estrutura química, sendo necessários ensaios posteriores para que seja possível avaliar se, mediante envelhecimento, há aumento expressivo de tal índice, o que indicaria oxidação do polímero. Ainda assim, os índices de carbonila, conforme estudo realizado por Roy e colaboradores (2011), são menores ou iguais para filmes do polímero puro após a extrusão, indicando que os pró-degradantes já atuam no processo de degradação termomecânica durante o processamento. Neste caso, se evidencia que o d2wTM foi efetivo neste aspecto, já que elevou o IC do filme PEAD/PEBD_d2wTM_pp se comparado com o filme PEAD/PEBD_Puro_pp.

Com relação ao índice de vinila terminal (IV), o filme PEAD/PEBD_d2wTM_pp foi o que apresentou maior valor, indicando que a presença do aditivo favoreceu um maior índice de cisão de cadeia, com formação de mais grupos vinílicos terminais do que o que se observou nos outros dois filmes.

A partir das análises por DSC, foram determinadas a temperatura de fusão (T_f), as entalpias de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade do polietileno (PE) nas amostras, tanto no primeiro como no segundo aquecimento. As informações são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD, após o processamento.

Amostra	1º aquecimento			Resfriamento		2º aquecimento		
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PEAD/PEBD_Puro_pp	128,3	126,95	43,33	115,4	138,23	130,0	131,48	44,87
PEAD/PEBD_Benzoína_pp	128,9	148,43	50,66	115,5	149,23	130,9	155,40	53,04
PEAD/PEBD_d2w TM _pp	128,9	122,94	41,96	115,5	129,44	130,6	133,62	45,60

Para fins de análise, será considerado o grau de cristalização obtido a partir da entalpia de fusão no 1º aquecimento da calorimetria exploratória diferencial, uma vez que ele considera o histórico térmico do polímero nos diferentes processos de degradação aos quais os filmes foram expostos.

Conforme apresentado no Anexo 3, as curvas endotérmicas de DSC para os filmes de PEAD/PEBD mostram apenas um pico endotérmico. Um único evento, referente à fusão do PE, pode ser atribuído à co-cristalização entre PEAD e PEBD (RANA, 1998). Além disso, as propriedades de uma mistura dependem de seus componentes, em especial daquele que está presente em maior proporção (SUAREZ *et al*, 2005), por isso, as temperaturas dos filmes estão mais próximas de 130°C, referentes à matriz de PEAD, cuja composição mássica é de 90% contra 10% de PEBD.

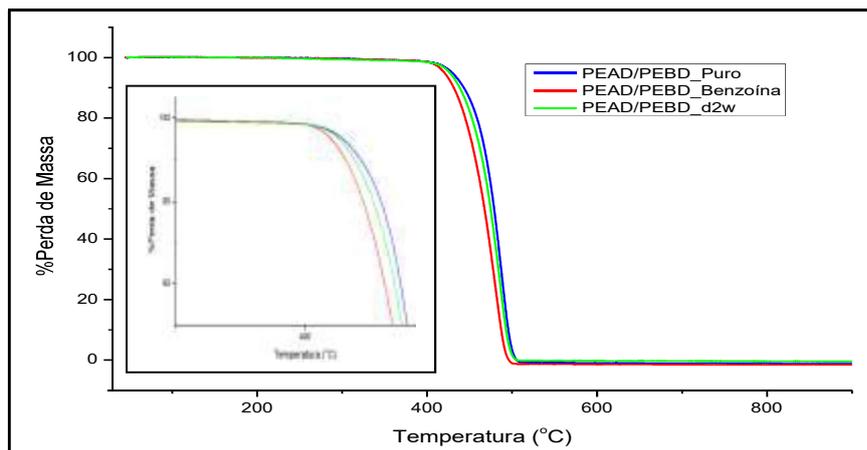
O valor de X_c do filme PEAD/PEBD_Puro (43,33%), conforme esperado, se situa entre o X_c do PEAD (51,77%) e do PEBD (24,98)%. Klein (2010), em seus estudos, também avaliou o grau de cristalização do filme PEAD/PEBDL (60/40) e o comparou com o X_c dos polímeros virgens, encontrando resultados similares aos apresentados nesta pesquisa, ou seja, X_c do filme/mistura entre X_c do PEAD e do PEBDL. É importante ressaltar que em ambos os casos as misturas são de polietileno e que a adição de cadeias ramificadas (PEBD/PEBDL) dificulta a cristalização das cadeias lineares (PEAD), e vice-versa. Ferreira e colaboradores (2014) adicionaram PEAD a uma blenda de PEBD/PEBDL e verificaram que quanto mais PEAD era adicionado, maior o X_c da blenda ternária.

A análise dos valores obtidos na 1ª varredura do DSC para os filmes PEAD/PEBD_Puro_pp e PEAD/PEBD_d2wTM_pp permite concluir que a variação de X_c para essas amostras é pouco considerável. No entanto, para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_pp, observa-se um aumento expressivo do grau de cristalinidade. Se houve redução na massa molar viscosimétrica média, também mais acentuada para o filme aditivado com benzoína, sabe-se que há, portanto, uma redução dos tamanhos das cadeias de polietileno. Cadeias menores possuem maior mobilidade e maior facilidade de cristalização, o que justificaria o aumento de X_c . Em seus estudos, Corti e colaboradores (2010) obtiveram resultados semelhantes ao observados neste estudo quando avaliaram a utilização de pró-degradantes em

filmes de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) comercialmente utilizados para agricultura.

As curvas TG obtidas para amostras de filmes de PEAD/PEBD, após o processamento, são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD, após o processamento.

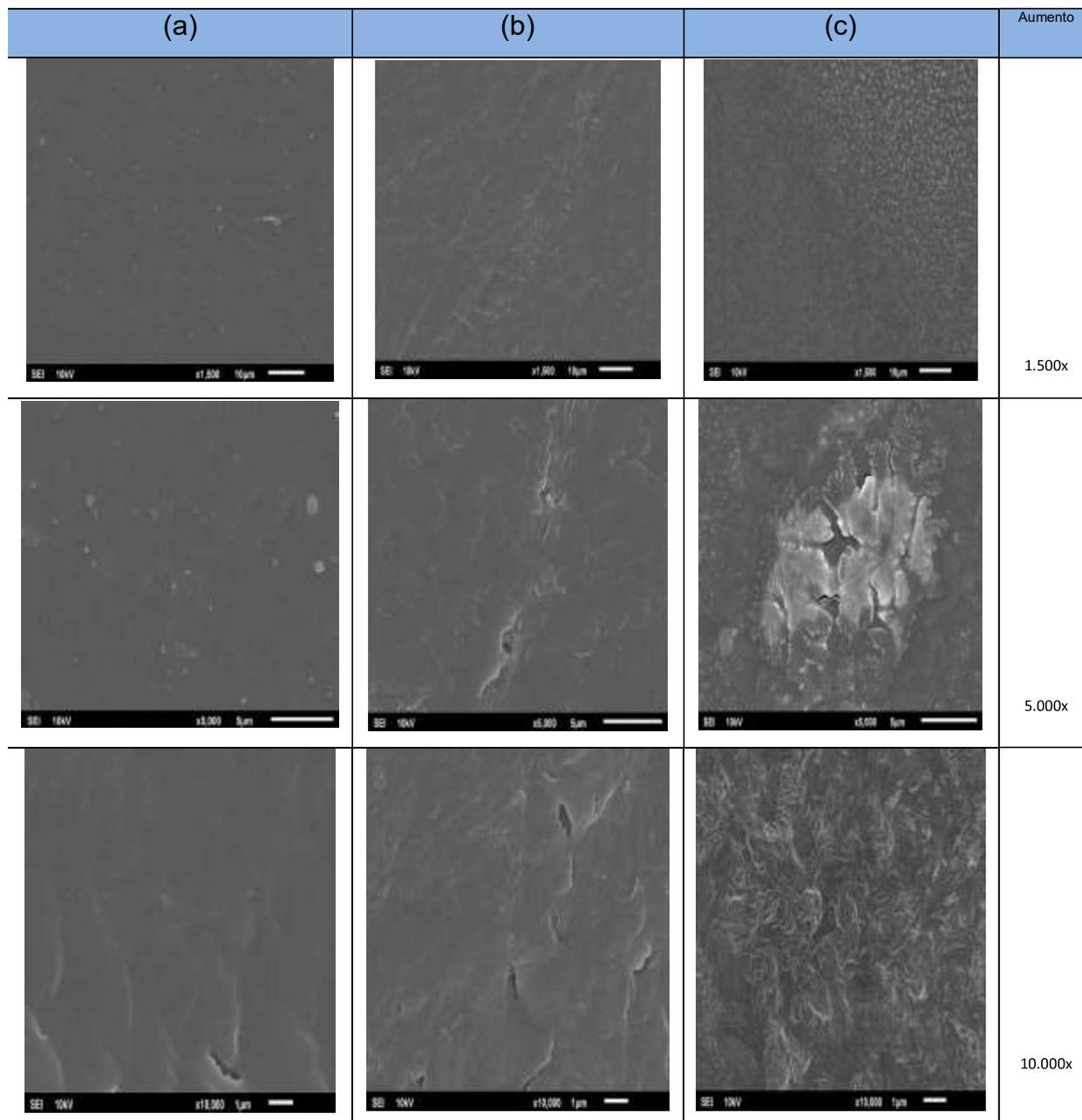


Fonte: Autor

A análise das curvas TG permite concluir que os filmes de PEAD/PEBD, com e sem aditivos, apresentam apenas um evento de degradação, característico para o polietileno. Observa-se, também, um deslocamento do início do processo de decomposição das amostras com pró-degradantes para temperaturas menores. A temperatura de degradação máxima foi de 487,0°C para o filme PEAD/PEBD_Puro_pp, 480,2°C para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_pp e de 485,4°C para o filme PEAD/PEBD_d2wTM_pp. Em seus estudos, Rosa (2019) obteve, por extrusão tubular, filmes de PEBD com diferentes concentrações de benzoína (0,5; 1,0 e 1,5%) e, ao caracterizá-los por TGA (em ambiente inerte de N₂) logo após o processamento, também encontrou curvas TG com apenas um evento de degradação térmica, mas com temperaturas de decomposição mássica máxima muito próximas, indicando que, tal como no presente estudo, a adição dos pró-degradantes não alterou, de maneira significativa, a estabilidade térmica do PE nos filmes avaliados.

As micrografias, com aumento de 1.500, 5.000 e 10.000x, dos filmes de PEAD/PEBD obtidos por extrusão são apresentadas na Figura 37 e apresentam a superfície dos mesmos com e sem adição dos pró-degradantes.

Figura 37 – Micrografias dos filmes de PE pós-processamento: (a) PEAD/PEBD_Puro, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2wTM.



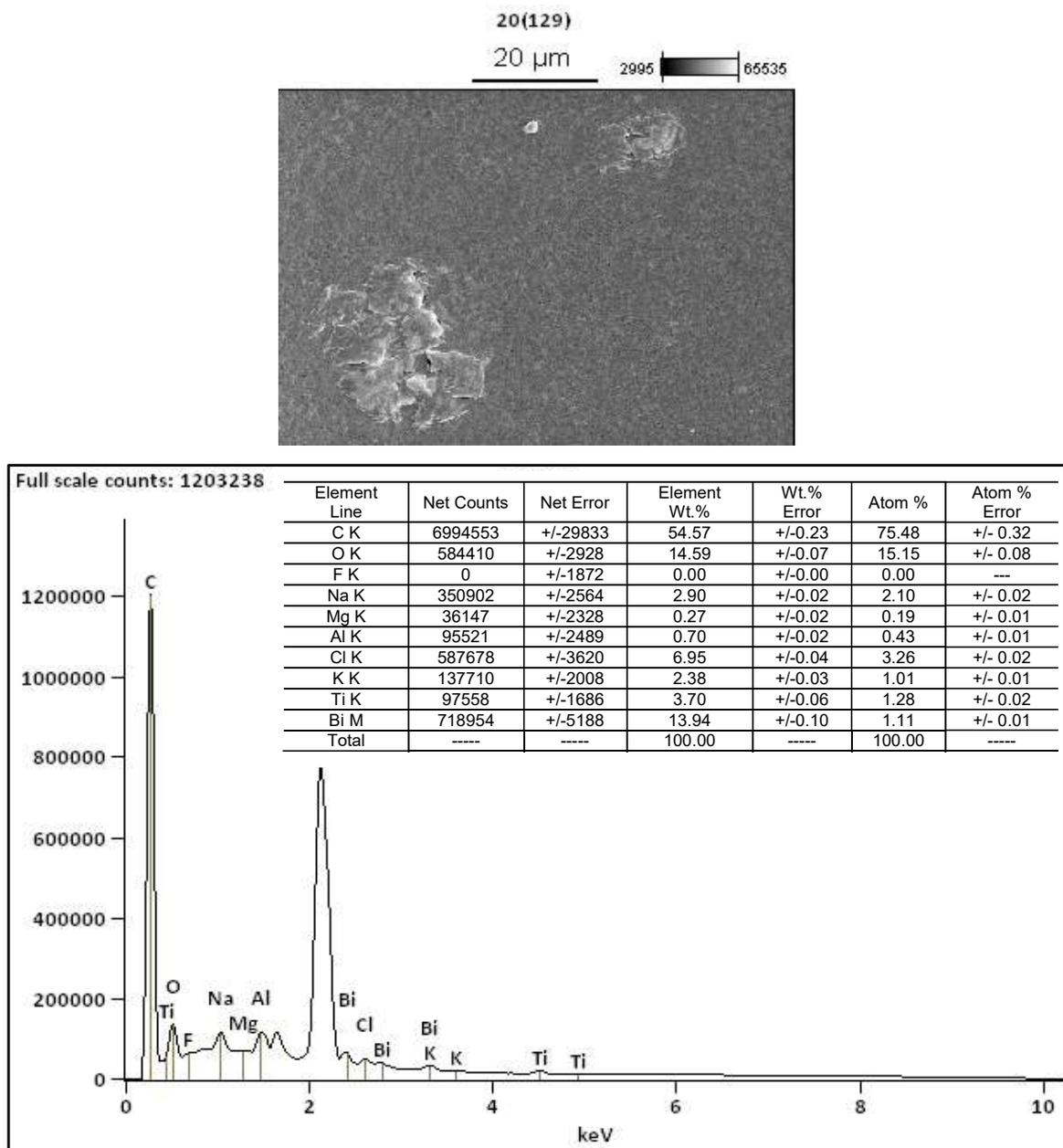
Fonte: Autor

As micrografias do filme PEAD/PEBD_Puro demonstram uma superfície com poucas alterações do PE após o processamento por extrusão tubular.

Já os filmes PEAD/PEBD_Benzoína e PEAD/PEBD_d2wTM apresentam algumas alterações morfológicas. O filme aditivado com benzoína apresenta maior rugosidade e regiões nas quais não se observa homogeneidade do PE, possivelmente devido à presença do aditivo no processamento. De igual maneira, o filme aditivado com d2wTM apresenta alterações superficiais quando comparado ao

filme sem aditivo, principalmente na região em que foi observada deposição de material opaco, cuja análise de MEV/EDS indica se tratar do aditivo não totalmente disperso na matriz polimérica durante o processo de extrusão. A Figura 38 apresenta micrografia da deposição de material no filme PEAD/PEBD_d2wTM_pp. Montagna (2014) também observou defeitos nos filmes de PP processados com pró-degradantes em sua pesquisa.

Figura 38 – Micrografia do filme PEAD/PEBD_d2wTM, cujo EDS indica poder se tratar de *masterbatch* não totalmente disperso no processo de extrusão.



Fonte: Autor

5.5 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DOS FILMES DE PEAD/PEBD NOS DIFERENTES AMBIENTES

5.5.1 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de PEAD/PEBD submetidos à fotodegradação em câmara UV

Os filmes foram submetidos ao envelhecimento acelerado por radiação UV e avaliados após exposição de 96 e 144 horas. As amostras foram caracterizadas por viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV.

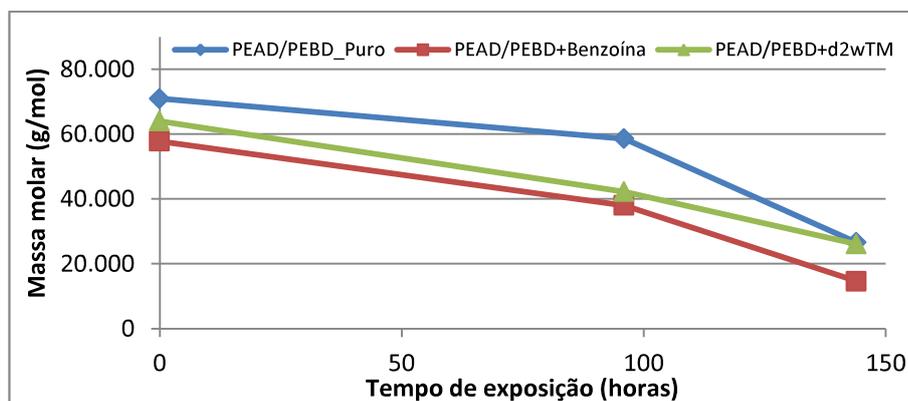
Os valores de massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE em cada filme de PEAD/PEBD estão demonstrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD, após exposição à radiação UV.

Amostra	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
PEAD/PEBD_Puro_96h_UV	1,34865	58.596
PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV	0,99560	37.980
PEAD/PEBD_d2w™_96h_UV	1,07215	42.220
PEAD/PEBD_Puro_144h_UV	0,77575	26.592
PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV	0,51000	14.606
PEAD/PEBD_d2w™_144h_UV	0,76525	26.079

A Figura 39 apresenta um gráfico que demonstra como se deu a variação da massa molar viscosimétrica média do polietileno nos filmes submetidos a envelhecimento acelerado em câmara UV.

Figura 39 - Variação da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao envelhecimento acelerado em câmara UV.



Fonte: Autor

Pelo gráfico da Figura 39, é possível observar que a incidência da radiação UVA e UVB sobre os filmes é extremamente agressiva aos mesmos, provocando acentuada degradação em todos eles, pelo menos quando se considera o decréscimo da massa molar viscosimétrica média e fragilização dos filmes.

Considerando-se o filme de PEAD/PEBD_Puro, observa-se que nas primeiras 96 horas de exposição à radiação UV, a \overline{M}_v do PE decresce 17,41%, variando de 70.943 g/mol para 58.596 g/mol. Após 144 horas, a redução é de 62,51%, variando de 70.943 g/mol para 26.592 g/mol. Percebe-se que a redução é drástica e, teoricamente, não deveria ocorrer, uma vez que, sendo uma poliolefina, o polietileno possui apenas ligações C-C simples e ligações C-H, incapazes de produzir transição eletrônica quando irradiada por radiação ultravioleta. No entanto, na análise do IC e IV da amostra PEAD/PEBD_Puro_pp, Tabela 13, foi observada a presença de grupos carbonila (C=O) e grupamentos vinílicos terminais (>C=CH₂). De Paoli (2009) relata que o polietileno possui contaminantes que podem ser advindos do processo de polimerização, do processo de extrusão para aditivação, ajustes do índice de fluidez através da adição de peróxidos, no processo de extrusão reativa e peletização para ser embalado e comercializado. Assim, é provável que contaminantes, possuidores de grupos cromóforos, tenham desencadeado e propagado o processo de fotodegradação observado para o filme PEAD/PEBD_Puro, com redução da massa molar.

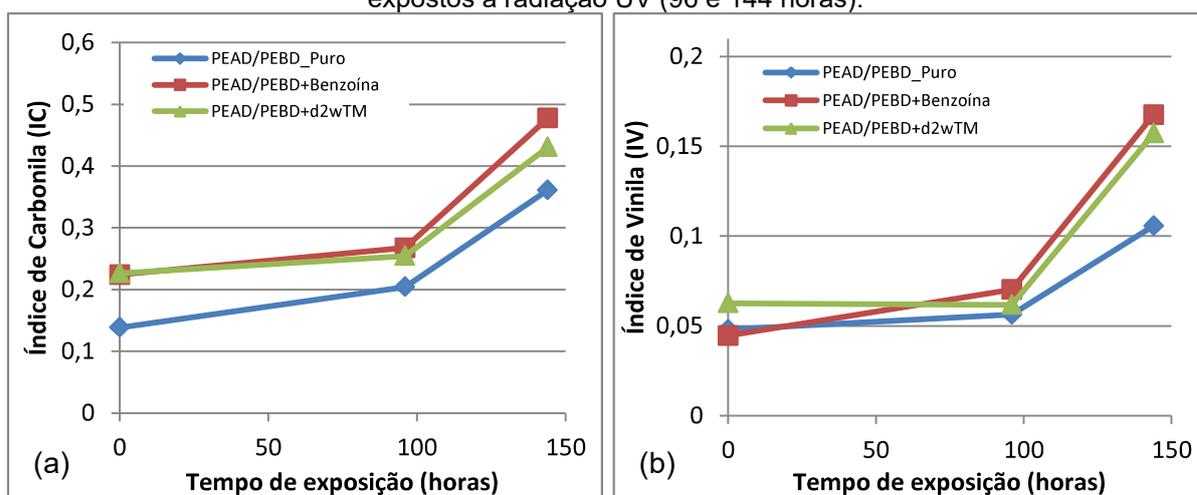
Após 96 horas de exposição à radiação UV, o filme PEAD/PEBD_Benzoína sofreu redução da massa molar viscosimétrica média de 57.788 g/mol para 37.980 g/mol, uma variação de 34,28%. Quando submetido à exposição de 144 horas de radiação UV, \overline{M}_v variou de 57.788 g/mol para 14.606 g/mol, ou seja, uma redução de 74,72%. O filme de PEAD/PEBD_Benzoína_pp, conforme demonstrado, já apresentava IC elevado, Tabela 13, indicando a presença de grupos carbonila que, além de presentes na estrutura química da benzoína, possivelmente foram inseridos nas cadeias de PE no processo de autooxidação sofrido pelo polímero durante o processo de extrusão, quando o polímero foi submetido a elevadas temperaturas e altas taxas de cisalhamento, favorecendo a degradação termomecânica oxidativa.

Já para o filme PEAD/PEBD_d2wTM, houve redução de 34,04% na \overline{M}_v do PE para as 96 horas de exposição à radiação UV, que variou de 63.980 g/mol para 42.220 g/mol. A redução da \overline{M}_v foi de 59,24% quando o filme foi submetido a 144

horas de exposição, variando de 63.980 g/mol a 26.079 g/mol. A redução da massa molar do PE no filme PEAD/PEBD_d2wTM após 144 horas de exposição é menor do que o observado para o filme PEAD/PEBD_Puro no mesmo período. Duas possibilidades podem ser levantadas que justifiquem a situação: a primeira é de que o polímero sofreu reticulação e a segunda que o aditivo, constituído de sais orgânicos, inclusive de manganês, não tenha sido eficiente na propagação das reações de fotodegradação das macromoléculas.

As análises por FTIR, cujos espectros constam no Anexo 1, permitiram a determinação dos índices de carbonila (IC) e índices de vinila terminal (IV), constantes no Anexo 2. A Figura 40 apresenta o comportamento do IC e IV dos filmes de PE após o processamento por extrusão até 144 h de exposição à radiação UV.

Figura 40 – (a) Índice de carbonila (IC) e (b) Índice de vinila terminal (IV) dos filmes de PEAD/PEBD expostos à radiação UV (96 e 144 horas).



Fonte: Autor

O IC indica o quanto de grupos funcionais contendo carbonila foram inseridos nas cadeias poliméricas durante o processo de fotooxidação quando da exposição dos filmes de PEAD/PEBD à radiação UV.

Para o filme PEAD/PEBD_Puro, o aumento do IC foi de 0,1385 para 0,2041 após 96 horas de exposição. Para 144 horas de exposição, o resultado foi de 0,361, ou seja, o índice teve acréscimo de 160,65% comparado ao inicial. Isso indica que artefatos produzidos a partir de polietileno têm seu processo de degradação iniciado devido à presença de contaminantes contendo grupos cromóforos que catalisam o processo, mesmo na presença de agentes estabilizantes, quando estes são

O filme PEAD/PEBD_d2wTM apresentou aumento do IC de 0,2263 para 0,2543 após 96 horas de exposição. Quando exposto a 144 horas de radiação UV, o IC foi para 0,4307, um aumento de 90,32% comparado ao inicial. O resultado indica que a presença do pró-degradante comercial d2wTM atuou mais fracamente como agente catalisador do processo de fotodegradação do que os agentes contaminantes presentes no filme PEAD/PEBD_Puro_pp, já que houve menor aumento de IC.

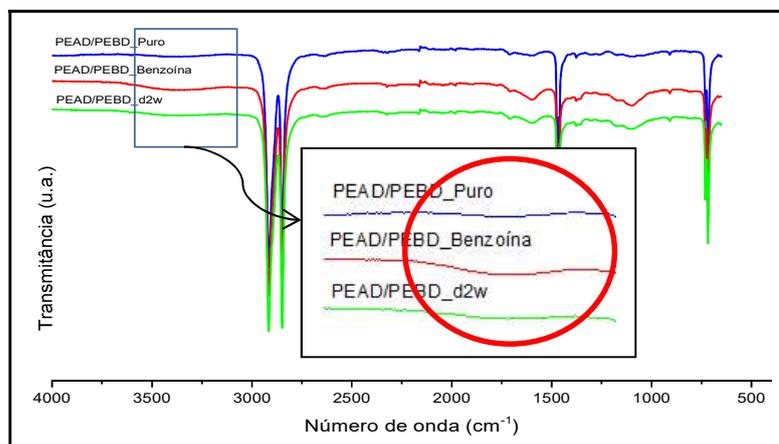
No caso do filme PEAD/PEBD_Benzoína, o IC foi de 0,2241 para 0,2674 após 96 horas de exposição e chegou a 0,4777 após as 144 horas, um aumento de 113,16% se comparado ao índice inicial. No entanto, há se considerar o que o índice inicial era acrescido do grupo carbonila adicionado ao filme pela presença do composto orgânico benzoína. O aumento do índice, portanto, indica que o composto orgânico, possuidor de grupos cromóforos (carbonila e anel aromático), atuou como catalisador do processo de fotooxidação, uma vez que o filme foi o que apresentou maior IC e maior redução da massa molar viscosimétrica média.

As reações de iniciação, propagação e terminação do processo de degradação de polímeros, incluindo a fotodegradação do PE, são particularmente bem conhecidas e detalhadas (DE PAOLI, 2008). O aumento de IC justificado pelas reações apresentadas na Figura 41 foi verificado, também, em estudos realizados por Corti e colaboradores (2010), quando submeteram filmes de PEBDL a exposição à luz solar, com e sem aditivos pró-oxidantes, e obtiveram resultados similares ao presente estudo. Quanto maior o incremento de grupos carbonila a partir da análise do IC, melhor é a ação do aditivo como pró-degradante. Os resultados da análise confirmam que a radiação UV é um fator importante na degradação de polímeros olefínicos, uma vez que todos apresentaram crescimento considerável para o IC.

Apesar de não ter sido definido como parâmetro a ser utilizado neste estudo, cabe aqui uma menção sobre o aumento do número de hidroxilas (OH) no filme PEAD/PEBD_Benzoína. Uma análise da Figura 41 permite concluir que há produção de agentes intermediários no processo de fotooxidação do PE que possuem o grupamento hidroxila (OH) e que, especificamente no caso do filme PEAD/PEBD_Benzoína, se tornaram bastante notórios, quando comparado aos outros dois filmes, no espectro de FTIR, com bandas entre 3400-3230 cm⁻¹, que indicam a presença do grupo -OH em cadeias poliméricas (MISTRY, 2009). A Figura

42 evidencia os espectros obtidos para 144 horas de exposição à radiação UV com aumento no intervalo de bandas mencionado.

Figura 42 – Espectros dos filmes de PEAD/PEBD expostos à 144 de radiação UV com demarcação entre 3600 e 3200 cm^{-1} .



Fonte: Autor

Com relação ao IV, percebe-se que todos tiveram crescimento proporcional ao IC. Pelas reações apresentadas na Figura 41, quanto maior o grau de fotooxidação sofrida pelo PE, maior a quantidade de compostos vinílicos terminais formados pela reação de Norrish tipo II, bem como outros compostos orgânicos insaturados.

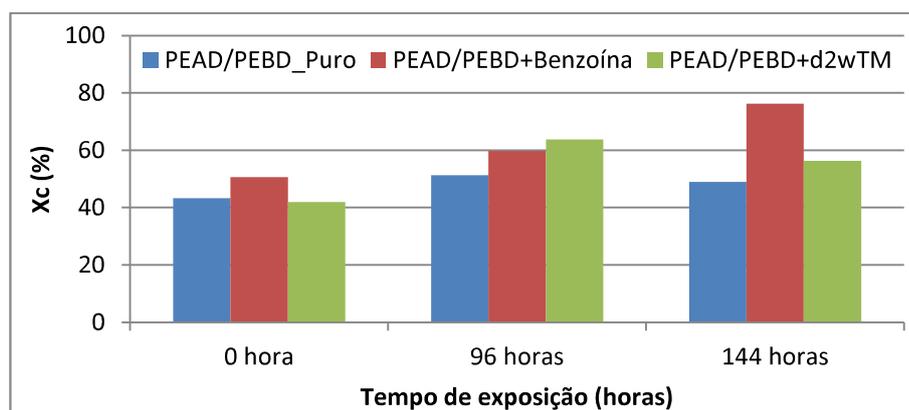
Após realizadas análises por FTIR, foram realizadas as análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD, cujos dados se encontram demonstrados na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD expostos à radiação UV.

Amostra	1º aquecimento			Resfriamento		2º aquecimento		
	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PEAD/PEBD_Puro_96h_UV	128,7	150,42	51,33	115,0	148,02	129,9	153,65	52,44
PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV	129,7	175,16	59,78	115,3	161,18	129,8	164,14	56,02
PEAD/PEBD_d2w TM _96h_UV	129,9	186,85	63,77	114,8	178,14	131,0	173,84	59,33
PEAD/PEBD_Puro_144h_UV	127,9	143,54	48,99	115,4	135,14	131,0	130,96	44,69
PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV	128,2	223,51	76,28	115,1	163,43	127,3	154,61	52,77
PEAD/PEBD_d2w TM _144h_UV	128,5	164,92	56,29	115,5	159,22	129,3	154,13	52,71

A Figura 43 apresenta gráfico com a variação do grau de cristalinidade obtido para cada filme no primeiro aquecimento:

Figura 43 – Variação do Xc dos filmes de PEAD/PEBD após exposição à radiação UV.



Fonte: Autor

As curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento de todos os filmes de PEAD/PEBD constam no Anexo 3 e demonstram que apenas um evento endotérmico acontece na varredura, referente à fusão do PE, demonstrando uma boa interação entre PEAD e PEBD.

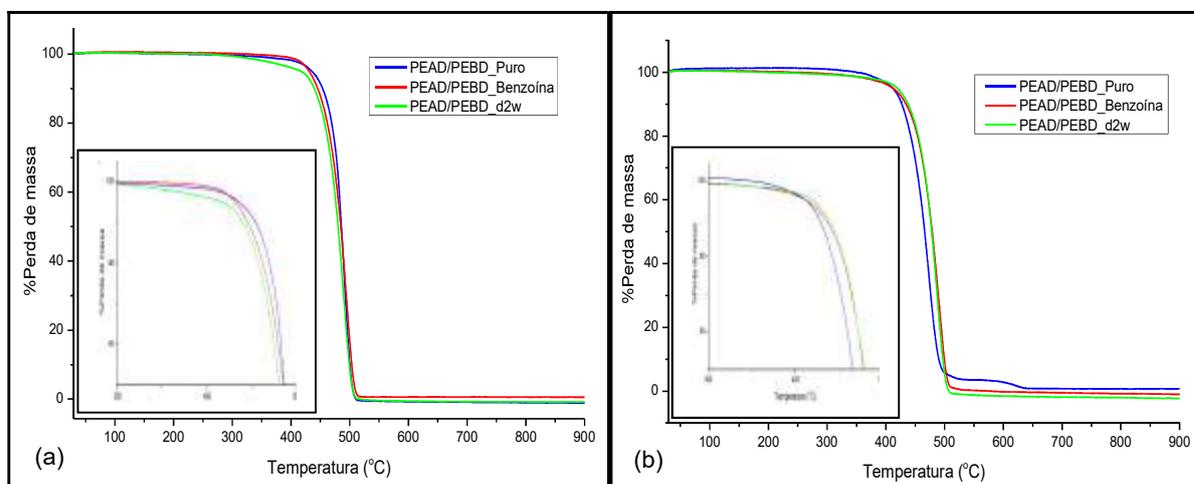
Os filmes PEAD/PEBD_Benzoína apresentaram aumentos consecutivos de Xc após exposição a 96 e 144 horas à radiação UV. Inicialmente, o filme PEAD/PEBD_Benzoína tinha Xc de 50,66%, passando a 59,78% e, posteriormente, a 76,28%. Considerando a redução da massa molar e o aumento do número de grupos polares, comprovado pelo aumento do IC, é plausível que se tenha um aumento do Xc, uma vez que tais condições favorecem a mobilidade das cadeias poliméricas e facilitam a cristalização das cadeias menores (MONTAGNA *et al*, 2014). Preferencialmente, a oxidação das cadeias poliméricas ocorre na fase amorfa da matriz polimérica e as cadeias fragmentadas ficam mais susceptíveis à reorganização molecular com consequente cristalização (CORTI *et al*, 2010).

Os filmes de PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_d2wTM apresentaram aumento de Xc após 96 horas exposição à radiação UV. A justificativa para tal crescimento é o mesmo que justifica o aumento da cristalinidade nos filmes de PEAD/PEBD_Benzoína, ou seja, a redução da massa molar viscosimétrica média com redução do tamanho das cadeias poliméricas e aumento do IC, que facilita a mobilidade molecular e a cristalização das macromoléculas. No entanto, após 144 horas de exposição à radiação UV, verifica-se uma redução do Xc quando comparado àqueles obtidos após 96 horas de exposição. Ocorre que a redução das cadeias de PE para os filmes em questão não foi tão acentuada como a observada

para filme aditivado com benzoína, para o qual a redução da massa molar viscosimétrica média foi maior. Rabello e White (1997) sugerem em seus estudos sobre a variação da cristalinidade no processo de fotodegradação do polipropileno que ela compete com a redução da massa molar e a formação de “impurezas” (grupos carbonilas inerentes ao processo de autooxidação), tendendo a um limite quando a redução do tamanho da molécula não acompanha o aumento de IC. Portanto, no caso dos filmes de PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_d2wTM, a redução da Xc observada entre 96 horas e 144 horas de exposição à radiação UV podem ser devida ao fato de o tamanho das cadeias moleculares, apesar de conterem grupos carbonilas, serem maiores do que no filme PEAD/PEBD_Benzoína e dificultarem a cristalização, devido à menor mobilidade das mesmas. Inclusive, a ocorrência de reticulação com o aumento do tamanho de cadeias favoreceria um menor Xc.

A Figura 44 apresenta as curvas TG obtidas para os filmes expostos à radiação UV.

Figura 44 – Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD expostos à radiação UV: (a) 96 h (b) 144h.



Fonte: Autor

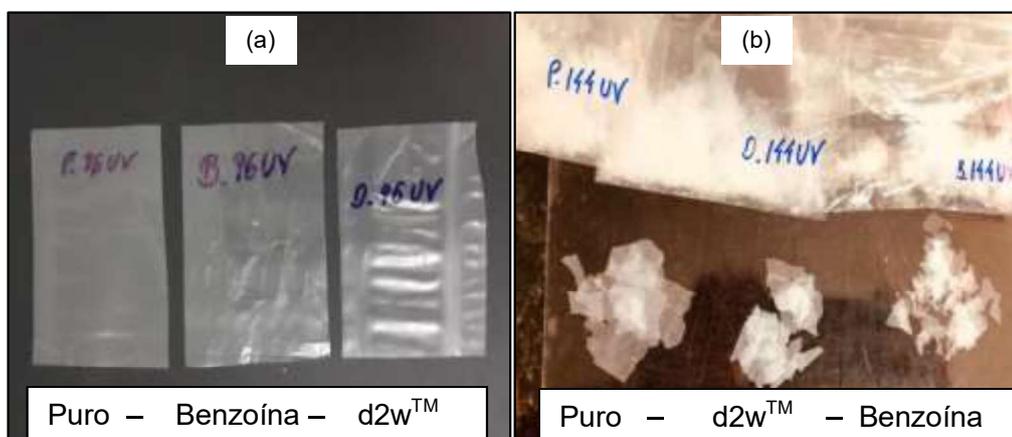
As análises por TG dos filmes de PEAD/PEBD após 96 horas de exposição à radiação UV demonstram que o processo de degradação ocorreu, prioritariamente, em um evento único. A temperatura de degradação máxima do filme PEAD/PEBD_Puro_96h_UV foi de 489,9°C, 495,2°C para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV e de 489,7°C para o filme PEAD/PEBD_d2wTM_96h_UV. Percebe-se uma maior dificuldade de degradação

térmica para o filme aditivado com benzoína, justificável pelo seu maior X_c quando comparado aos outros dois filmes. Os filmes aditivados com benzoína sofreram maior incremento de IC, o que indica uma maior probabilidade de estabelecimento de ligações de hidrogênio entre os fragmentos, o que poderia justificar a maior estabilidade térmica.

Para os filmes submetidos a 144 horas à radiação UV, as temperaturas de degradação máxima foram: 473,1°C para o filme PEAD/PEBD_Puro_144h_UV, 490,2°C para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV e 487,1°C para o filme PEAD/PEBD_d2wTM_144h_UV. Mais uma vez, comparado aos outros dois, o filme aditivado com benzoína apresentou maior dificuldade de degradação térmica, possivelmente, atribuída ao maior X_c das moléculas de PE. Além disso, ao contrário do que se observou até o momento, a degradação do filme PEAD/PEBD_Puro_144h_UV apresentou dois eventos de degradação, sendo o segundo ocorrendo entre 550 e 650°C, possivelmente, referente à degradação de PE reticulado.

Os dois períodos de exposição foram suficientes para fragilização perceptível dos filmes. No entanto, após 144 horas em câmara UV, todos os filmes se fragmentaram. A fragmentação foi maior para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV, seguido do filme PEAD/PEBD_d2wTM_144h_UV e, por último, o filme PEAD/PEBD_Puro_144h_UV. A Figura 45 demonstra a aparência dos filmes após exposição à radiação UV.

Figura 45 – Filmes de PEAD/PEBD após envelhecimento acelerado por UV: (a) Filmes após 96 horas de exposição (b) filmes após 144 horas de exposição, totalmente fragmentados.



Fonte: Autor

As micrografias dos filmes após 144 horas de exposição à câmara UV são apresentadas na Figura 46, com aumento de 1.500, 5.000 e 10.000x.

Figura 46 – Micrografias dos filmes de PE após 144 horas de exposição à câmara UV: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2wTM.

(a)	(b)	(c)	Aumento
			1.500x
			5.000x
			10.000x

Fonte: Autor

A análise das micrografias permite observar que todos os filmes apresentaram alterações morfológicas importantes no processo de fotodegradação. Em todos eles é possível observar a alteração da superfície do material e o aparecimento de fissuras que justificam a perda de propriedades mecânicas e,

portanto, fragilização dos filmes. Durante a realização das análises, foi possível observar que as fissuras eram mais facilmente encontradas no filme PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV, seguido do filme PEAD/PEBD_d2wTM_144h_UV e, por último, o filme PEAD/PEBD_Puro_144h_UV, o que também justifica os diferentes graus de fragilização.

5.5.2 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de PEAD/PEBD expostos aos intemperismo natural

As amostras sujeitas à degradação por ação do intemperismo natural foram analisadas após 90 e 150 dias de exposição e foram submetidas à caracterização por viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV. Para tanto, os filmes de PEAD/PEBD, sem e com pró-degradantes, foram expostos às condições climáticas na cidade de Porto Alegre/RS, durante o período de verão, outono e inverno do Brasil. Porto Alegre, assim como o país, apresenta grande amplitude térmica, diferentes índices de UV e precipitação durante as estações. Além disso, estiveram em contato com diferentes gases presentes na atmosfera, incluindo o oxigênio e outros gases reativos.

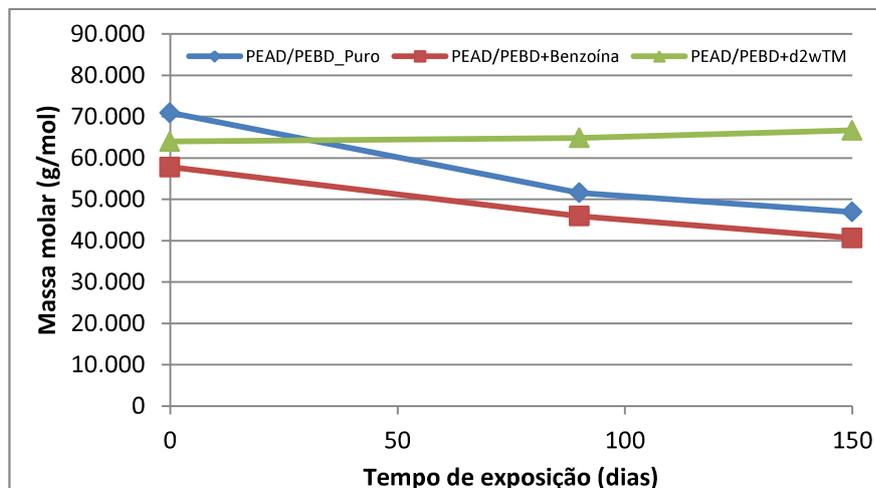
A análise viscosimétrica permitiu a determinação da massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do polietileno em cada um dos filmes, conforme demonstrado na Tabela 17:

Tabela 17 - Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD após exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.

Amostra	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
PEAD/PEBD_Puro_90d_IN	1,23370	51.593
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN	1,13735	45.935
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_IN	1,44830	64.878
PEAD/PEBD_Puro_150d_IN	1,15495	46.954
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN	1,04435	40.665
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_IN	1,47675	66.706

A Figura 47 apresenta um gráfico que demonstra como se deu a variação da massa molar viscosimétrica média do polietileno nos filmes submetidos ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre.

Figura 47 - Variação da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.



Fonte: Autor

Pelo gráfico apresentado na Figura 47, observa-se um decréscimo de \overline{M}_v do PE nos filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína. Para o filme PEAD/PEBD_Puro, houve uma redução de 27,27%, com \overline{M}_v variando de 70.943 g/mol para 51.593 g/mol. Após 150 dias de exposição, a redução, comparada ao filme PEAD/PEBD_Puro_pp foi de 33,81%, variando de 70.943 g/mol para 46.954 g/mol. O Brasil é um país que sofre alta incidência de radiação solar, principalmente o estado do Rio Grande do Sul, mesmo em estações climáticas frias (CORRÊA, 2015). Portanto, a incidência de radiação UV, proveniente da luz solar, possivelmente, foi um dos fatores mais impactante na degradação dos filmes. Como já discutido, o processo de polimerização, peletização e extrusão tubular ao qual o PE foi submetido para obtenção dos filmes, possivelmente, adicionou à matriz polimérica grupos cromóforos que podem justificar a degradação dos filmes de PEAD/PEBD_Puro, para o qual não era esperado o processo.

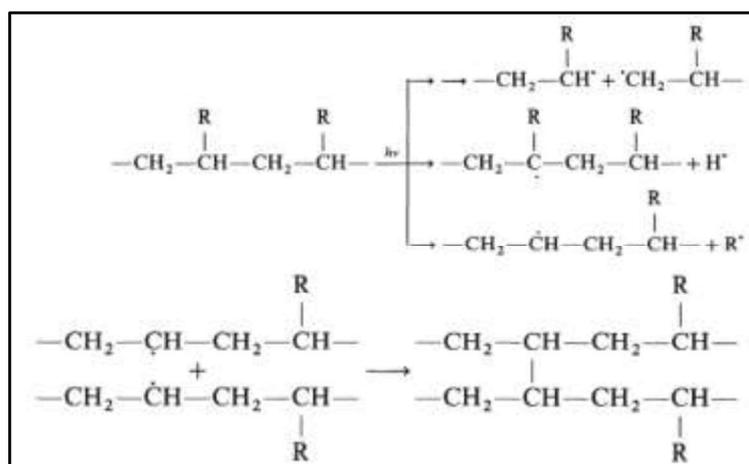
Para o filme de PEAD/PEBD aditivado com benzoína, a redução de \overline{M}_v foi de 20,51% para a exposição ao intemperismo natural por 90 dias, variando de 57.788 g/mol para 45.935 g/mol. Após 150 dias, a \overline{M}_v , considerando o filme PEAD/PEBD_Benzoína_pp, sofreu redução de 29,63%, variando de 57.788 g/mol para 40.665 g/mol, a menor massa molar entre os filmes de PE avaliados após degradação sob ação de intempéries naturais. Cabe aqui ressaltar que, inicialmente, a intenção era submeter os filmes à exposição por 180 dias. No entanto, o filme de PEAD/PEBD_Benzoína apresentou excessiva fragilidade, motivo pelo qual o período

foi reduzido para 150 dias. O decréscimo da massa molar viscosimétrica média do PE no filme de PEAD/PEBD_Benzoína pode ser umas das possíveis causas da fragilização da amostra.

Quanto ao filme PEAD/PEBD_d2wTM observa-se um aumento da \overline{M}_v do PE, que variou de 63.980 g/mol para 64.878 g/mol após 90 dias de exposição e de 63.980 g/mol para 66.706 g/mol, ou seja, um incremento de 1,40% e 4,26%, respectivamente. Apesar de as reações de degradação polimérica serem bem conhecidas quando utilizados pró-degradantes metálicos na extrusão do filme de PEAD/PEBD, é possível que outro processo, além da autooxidação, ocorra paralelamente, o de reticulação de cadeia, com o estabelecimento de ligações cruzadas que ocorrem entre radicais formados a partir da cisão homolítica (DE PAOLI, 2008).

Rabek (1995) detalha que as reações de reticulação ocorrem após a formação de radicais livres quando o polímero sofre incidência de radiação, conforme ilustra a Figura 48. O autor detalha que, no caso específico do polietileno, a degradação fotooxidativa resulta em cisão de cadeia, com inserção de grupos carbonila, mas também em reticulação.

Figura 48 – Diferentes mecanismos de reações químicas que levam à formação de radicais livres com posterior reticulação.



Autor: Rabek (1995).

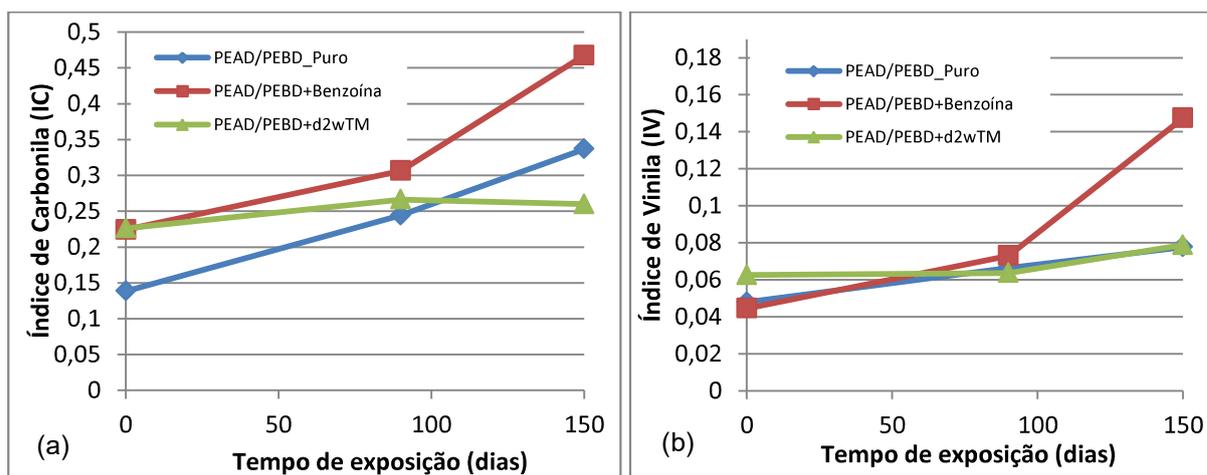
Portanto, é possível que a reticulação tenha ocorrido em paralelo ao processo de autooxidação, mas, no caso do filme de PEAD/PEBD_d2wTM, o processo de

formação de ligações cruzadas entre cadeias tenha se sobressaído, o que resultou no aumento da \overline{M}_v do PE nestes filmes.

Verifica-se que nos primeiros 90 dias os filmes estiveram expostos a condições climáticas mais agressivas, tais como maior incidência de radiação solar e maiores temperaturas (Figura 25). Talvez, por esse motivo, nota-se uma intensidade maior na redução da massa molar dos filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína. Entre 91 e 150 dias de exposição, houve redução da temperatura média e incidência de radiação solar, em contrapartida, os filmes estiveram expostos a maior frequência de precipitação que atingiu valor de até 100 mm. A presença da água proveniente da chuva pode ter favorecido a inserção de hidroxilas nas macromoléculas, mas que não foi objeto de investigação neste trabalho.

As análises por FTIR, cujos espectros constam no Anexo 1, permitiram de determinação dos índices de carbonila (IC) e índices de vinila terminal (IV), constantes no Anexo 2. A Figura 49 apresenta o comportamento de IC e IV dos filmes de PE após o processamento por extrusão até 150 dias de exposição ao intemperismo natural.

Figura 49 – (a) Índice de carbonila (IC) e (b) Índice de vinila terminal (IV) dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS (90 e 150 dias).



Fonte: Autor

A variação do IC para todos os filmes de PEAD/PEBD permite concluir que todos eles, sem e com pró-degradantes, sofreram fotooxidação, com inserção de carbonila na cadeia polimérica, afinal, os filmes foram expostos à radiação UV

(proveniente da luz solar) na presença de oxigênio do ar, umidade, solventes orgânicos e demais contaminantes atmosféricos.

O filme de PEAD/PEBD_Puro apresentou IC de 0,1385, aumentado para 0,2442 após 90 dias de exposição ao intemperismo natural e, por último, 0,3367 quando exposto por 150 dias, ou seja, incrementos de 76,31% e 143,10%, considerado o IC do filme de PEAD/PEBD_Puro_pp. O fato indica que os grupos cromóforos presentes no PE, mesmo sem pró-degradantes, atuaram como iniciadores e, posteriormente, como propagadores do processo de fotooxidação.

O filme de PEAD/PEBD_Benzoína foi o que apresentou maior IC após 90 e 150 dias de exposição ao intemperismo natural, que variou de 0,2241 para 0,3064 e, por último, 0,4675. O aumento representa acréscimos de 36,72% e 108,61% no IC. Os acréscimos são inferiores aos observados para o filme PEAD/PEBD_Puro, mas é necessário ressaltar que o IC do filme aditivado com benzoína já se apresentou elevado no pós-processamento porque o aditivo possui carbonila em sua estrutura. Além disso, é possível que a benzoína tenha sofrido migração para a superfície do filme com consequente biodegradação, uma vez que é um composto químico de pequena estrutura molecular e oxigenado, o que facilita sua assimilação por microrganismos, ou seja, o IC observado para 90 e 150 dias para o filme PEAD/PEBD_Benzoína pode ser apenas dos fragmentos oxigenados provenientes da degradação do PE.

O filme de PEAD/PEBD_d2wTM apresentou aumento do IC após 90 dias e que se manteve estável após 150 dias de exposição, indo de 0,2263 para 0,2664 e, por último, 0,2599. Após 90 dias de exposição houve um incremento de 17,72%, que pouco variou para a exposição após 150 dias. Isso indica que o aditivo atuou como um catalisador no processo de oxidação das cadeias. No entanto, a possível reticulação observada no filme extrusado com o pró-degradante comercial, pode ter dificultado a oxidação das cadeias, mantendo o IC constante.

A alta incidência de radiação e temperaturas mais elevadas nas amostras no início do ensaio, até 90 dias, levou à formação de radicais livres que, posteriormente, sofreram oxidação. No entanto, mesmo após a redução da temperatura média e menor taxa de incidência de radiação entre 90 e 150 dias, observa-se um aumento no incremento de IC para os filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína, porque o processo de degradação já havia sido iniciado e

até 150 dias dia se intensificou o processo de propagação, mesmo que com ambiente menos propicio do que no início do ensaio.

Quanto ao IV, se torna sugestivo que a cadeia de reações do processo de fotooxidação está ocorrendo para todos os filmes, sem e com pró-degradantes, com a formação de produtos contendo grupos vinílicos terminais (2013 *et al*, 1998). O filme de PEAD/PEBD_Benzoína apresenta IV bem elevado, se comparado com os filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_d2wTM, indicado que o ambiente naquele filme é muito mais reativo.

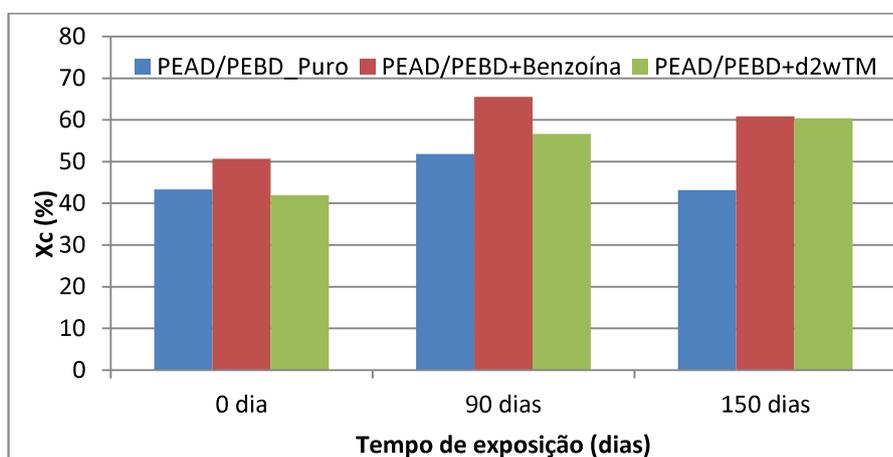
A partir das análises dos filmes por DSC, foram obtidas as informações constantes na Tabela 18, a seguir.

Tabela 18 – Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.

Amostra	1º aquecimento			Resfriamento		2º aquecimento		
	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PEAD/PEBD_Puro_90d_IN	129,1	151,96	51,86	115,0	153,09	130,8	150,38	51,32
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN	130,1	192,09	65,55	114,7	181,70	131,2	186,74	63,73
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_IN	129,2	166,05	56,67	115,8	175,86	130,6	178,91	61,06
PEAD/PEBD_Puro_150d_IN	128,8	126,55	43,19	115,3	129,25	129,9	128,37	43,81
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN	129,8	178,39	60,88	115,3	155,41	130,8	172,75	58,96
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_IN	129,8	176,89	60,37	115,4	185,23	131,2	180,68	61,66

A Figura 50 apresenta gráfico com a variação do grau de cristalinidade obtido para cada filme na primeira varredura:

Figura 50 – Variação do grau de cristalinidade dos filmes de PEAD/PEBD após exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.



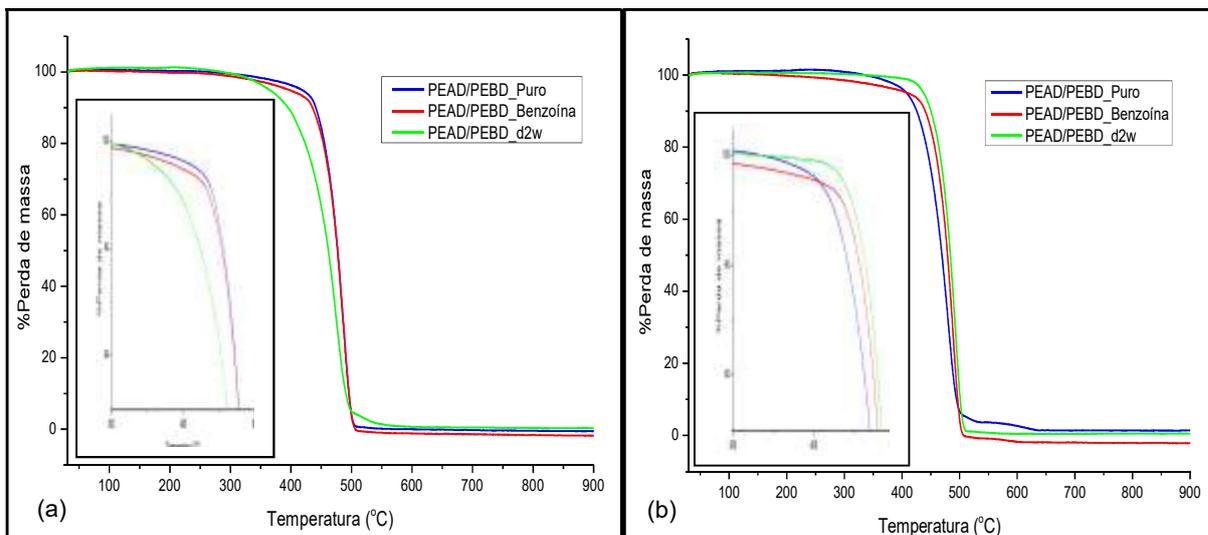
Fonte: Autor

A análise dos gráficos apresentados na Figura 50 permite concluir que houve um aumento seguido de decréscimo do X_c para os filmes de PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína, após 90 e 150 dias de exposição ao intemperismo natural, respectivamente. O filme de PEAD/PEBD_Puro apresentou X_c de 43,33% após o processamento, 51,86% após 90 dias de exposição e retornou para 43,19% após 150 dias de exposição. O filme de PEAD/PEBD_Benzoína, por sua vez, apresentou X_c de 50,66% após o processamento, de 65,55% após 90 dias de exposição de intemperismo natural e decaiu para 60,88% após 150 dias de exposição. Conforme já mencionado, o aumento de X_c ocorre por aumento da mobilidade das cadeias que sofreram cisão e inserção de grupamentos polares, num primeiro momento. No entanto, se a inserção de grupos polares no processo de degradação não é acompanhada da redução da massa molar do polímero, verifica-se uma redução do X_c , pela queda de mobilidade das cadeias e maior dificuldade de cristalização proporcionada pelos próprios grupamentos presentes, tais como carbonilas e hidroxilas (RABELO; WHITE, 1997).

Já o filme de PEAD/PEBD_d2wTM apresentou aumento do X_c durante o processo de degradação quando exposto ao intemperismo natural. Após o processamento, o X_c era de 41,96%, aumentando para 56,67% após 90 dias de exposição e para 60,37% após 150 dias, e como acima mencionado houve possibilidade de reticulação, o que justificaria o aumento de \overline{M}_v . No entanto, foi também verificado que, mesmo reticulado, parte do PE presente no filme aditivado com d2wTM sofreu autooxidação, comprovado pelo aumento de IC. Portanto, em meio às cadeias reticuladas, ainda que com menor percentual de autooxidação se comparado aos outros dois filmes, o filme PEAD/PEBD_d2wTM possui cadeias fragmentadas e de tamanho reduzido, com mobilidade para cristalização, ainda que com formação de cristais menores. Caso sofresse apenas reticulação, o X_c apresentaria decréscimo, dada a dificuldade de mobilidade e organização das cadeias durante o processo de cristalização devido à presença das ligações cruzadas do polietileno (KHONAKDAR *et al*, 2003).

A Figura 51 apresenta as curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD expostos à degradação por ação do intemperismo natural, por 90 e 150 dias, na cidade de Porto Alegre/RS.

Figura 51 – Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD, após exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS por (a) 90 dias e (b) 150 dias.



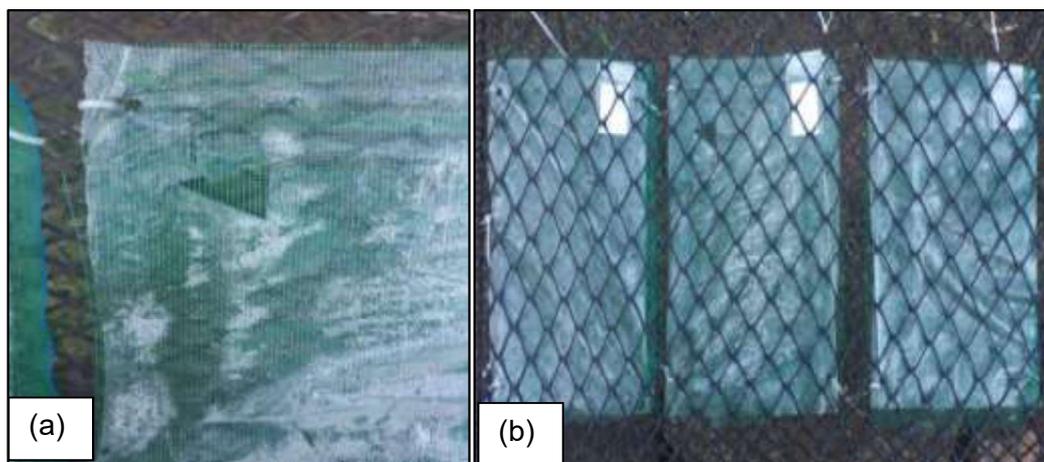
Fonte: Autor

As curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD após 90 dias de exposição demonstram que o processo de decomposição térmica do PE nos filmes de PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína ocorrem em evento único, típico do polímero, iniciando em 400°C e finalizando em torno de 500°C. Para o PEAD/PEBD_Puro_90d_IN, a taxa de decomposição máxima, determinada por DTG (Anexo 5), ocorreu em 486,8°C e para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN em 487,2°C. Para o mesmo período de exposição, o filme de PEAD/PEBD_d2wTM, apresenta mais de um evento de decomposição, sendo o primeiro aquele típico do PE, mas se iniciando em temperatura abaixo de 400°C e finalizando-se próximo de 500°C. Neste evento, o filme de PEAD/PEBD_d2wTM_90d_IN apresenta taxa máxima de decomposição térmica em temperatura igual a 473,7°C. Porém, um segundo evento é observado para o PE e se inicia próximo de 500°C e finaliza-se em temperatura próxima de 550°C, o que parece ser um indício de reticulação do polímero. A degradação de PE reticulado pode ocorrer em até 4 eventos, sendo um deles, correspondente à liberação de carbono na forma de CO₂ (na presença de O₂ residual), na faixa de temperatura que se inicia em 490°C e vai até 600°C, participando desse evento de 3-4% da massa da amostra (HEDIR *et al*, 2020).

Após 90 dias de exposição ao intemperismo natural, os filmes PEAD/PEBD_Benzoína e PEAD/PEBD_d2wTM se apresentavam bastante fragilizados, motivo pelo qual foi necessária a colocação de tela plástica sobre eles

para que as amostras não fossem perdidas. No filme PEAD/PEBD_Benzoína, além da fragilidade ao toque, era possível verificar falhas provocadas pelo processo de degradação. Visualmente, estes filmes já se encontravam amarelados, indicando a ocorrência do processo de oxidação do PE nos filmes. A Figura 52 mostra os filmes protegidos.

Figura 52 – Filmes no 91^o dia de exposição do intemperismo natural: (a) Filme PEAD/PEBD_Benzoína com danos visíveis a olho nu devido ao processo de degradação, (b) após a colocação da tela para que as amostras fossem protegidas

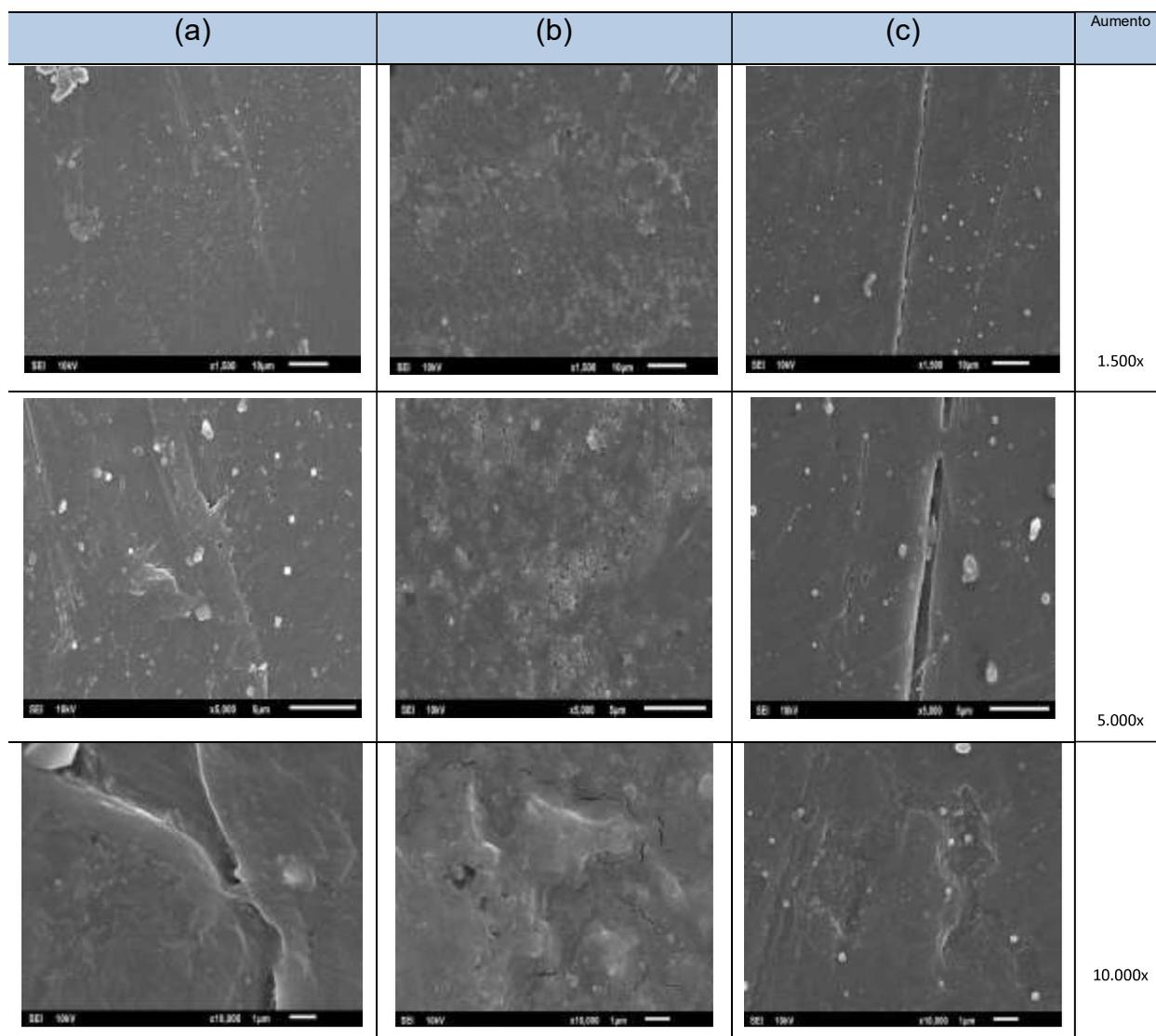


Fonte: Autor

Nos filmes expostos por 150 dias ao intemperismo natural, os termogramas de todos os filmes demonstram um segundo evento, similar àquele observado para o filme PEAD/PEBD_d2wTM_90d_IN, oferecendo ainda mais evidências de que todos os filmes parecem ter sofrido algum grau de reticulação. Para o primeiro evento, típico do PE, a temperatura na qual é observada a taxa máxima de decomposição térmica é de 480,0°C para o filme PEAD/PEBD_Puro_150d_IN, 489,0°C para o filme PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN e 492,7°C para o filme PEAD/PEBD_d2wTM_150d_IN.

Nas micrografias dos filmes de PE expostos ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre/RS por 150 dias, com aumentos de 1.500, 5.000 e 10.000x, são observadas alterações superficiais que justificam a fragilização já relatada. Possivelmente, o processo de oxidação ao qual o PE esteve submetido, levou ao aparecimento de microfissuras que puderam ser observadas com a ampliação da superfície dos filmes. As imagens são apresentadas na Figura 53.

Figura 53 – Micrografias dos filmes de PE após 150 dias de exposição ao intemperismo natural: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2wTM.



Fonte: Autor

Nas imagens, é possível observar a ocorrência de pontos brancos nos filmes de PEAD/PEBD quando comparados aos filmes expostos à câmara UV, sendo que na amostra sem aditivo ocorreu o aparecimento de tais pontos e nas amostras aditivadas com benzoína e d2wTM ocorreu um aumento deles. Possivelmente, os pontos são devidos à deposição de partículas da atmosfera sobre a superfície das amostras.

As micrografias dos filmes demonstram modificações na superfície de todos os filmes. No entanto, para o filme PEAD/PEBD_Puro_150d_IN, não se observam alterações na aparência e presença de microfissuras como nos outros dois filmes, reflexo da menor de sua massa molar. Já os filmes PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN

e PEAD/PEBD_d2wTM_150d_IN apresentam microfissuras nitidamente perceptíveis, o que justifica o fato de estarem fragilizados, fato já percebido após 90 dias de exposição ao intemperismo natural. As microfissuras, além das alterações morfológicas visíveis a partir da realização desta análise, indicam que a exposição dos filmes, aditivados ou não, ao intemperismo natural acelera a degradação polimérica, conforme relatado por Montagna (2014) e Klein (2010).

Para finalizar a discussão sobre a degradação observada mediante exposição dos filmes ao intemperismo natural em Porto Alegre, torna-se importante mencionar que grande parte do ensaio foi realizado no período do ano em que ocorre menor incidência de radiação solar no estado do Rio Grande do Sul, conforme Figura 25-c, que demonstra o quanto ela decai entre os meses de março e julho, apresentando aumento apenas no fim do ensaio, no mês de agosto de 2020. Certamente, se o experimento tivesse sido realizado em meses que abrangessem o verão brasileiro, a degradação do PE teria sido ainda maior. Além disso, nos meses em que se realizou o ensaio, a temperatura média diária, na maior parte do tempo, não ultrapassou 25°C (Figura 25-b), característica do outono-inverno no estado. Possivelmente, temperaturas médias maiores iriam favorecer um meio mais reativo, com produção de ainda mais fragmentos oxigenados de PE, com maior redução da \overline{M}_v do PE e aumento do IC. A precipitação no período também foi baixa, aumentando apenas após 100 dias de experimento. A baixa presença de chuvas, conforme se verifica na Figura 25-a, típica do período, pode ter contribuído para a menor taxa de degradação do filme de PE, até mesmo pela não incorporação de hidroxilas nas amostras. Montagna (2014) demonstrou que a maior temperatura, maior incidência de precipitação e maior incidência da radiação UV favorecem uma melhor atuação de pró-degradantes no processo de decomposição do PP quando processado com estes aditivos.

Ainda assim, tornou-se evidente que a exposição dos filmes de PE às intempéries naturais degrada o material, sendo que o processo de decomposição do polímero é alterado na presença dos pró-degradantes, tendo sido observada maior taxa de cisão de cadeia com posterior oxidação para o filme processado com benzoína, enquanto que o filme aditivado com d2wTM apresentou maior taxa de reticulação, mesmo que a autooxidação tenha ocorrido e elevado o IC da amostra.

5.5.3 Avaliação da degradação abiótica dos filmes de PEAD/PEBD submetidos à termodegradação em estufa

Os filmes de PEAD/PEBD foram submetidos à termodegradação em estufa em temperatura de 58°C por 90 e 150 dias. Após, os filmes foram caracterizados por viscosimetria, FTIR, DSC, TGA e MEV.

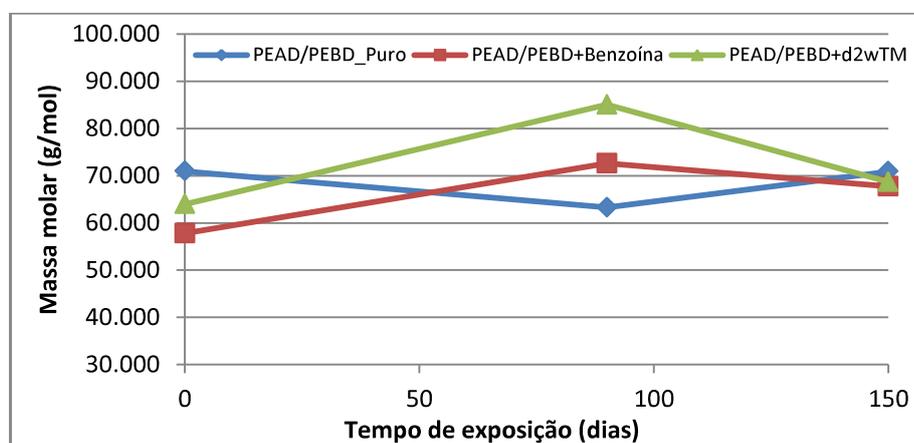
A análise viscosimétrica forneceu a massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca do PE em cada um dos filmes de PEAD/PEBD, conforme demonstrado na Tabela 19.

Tabela 19 - Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PE nos filmes de PEAD/PEBD, após exposição termodegradação em estufa a 58°C.

Amostra	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
PEAD/PEBD_Puro_90d_TD	1,42285	63.255
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_TD	1,56690	72.599
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_TD	1,75045	85.046
PEAD/PEBD_Puro_150d_TD	1,54045	70.854
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD	1,49245	67.721
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_TD	1,50730	68.686

A Figura 54 demonstra, graficamente, como se deu a variação da massa molar viscosimétrica média do polietileno nos filmes submetidos à termodegradação em estufa a 58°C.

Figura 54 - Variação da massa molar viscosimétrica média dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa a 58°C.



Fonte: Autor

O filme de PEAD/PEBD_Puro inicia o processo de termodegradação com \overline{M}_v de 70.943 g/mol, ou seja, \overline{M}_v do filme PEAD/PEBD_Puro_pp. Após 90 dias de degradação em estufa, a \overline{M}_v diminui para 63.255 g/mol, um decréscimo de 10,84%. Porém, após 150 dias de exposição ao ambiente de degradação, a \overline{M}_v do PE retorna para 70.854 g/mol, valor similar àquele observado após o processamento por extrusão tubular. Essa variação pode indicar uma prevalência de degradação termooxidativa até 90 dias, no qual ocorre cisão de cadeia com consequente oxidação das mesmas e, por isso, a redução da \overline{M}_v . No entanto, após esse período, há indícios de que a termodegradação ocorre com a formação de ligações cruzadas entre radicais livres que se formaram durante a exposição, com aumento de \overline{M}_v . Portanto, conforme Rabek (1995), a degradação do PE envolve os dois processos, a autooxidação e a reticulação. Ocorrendo concomitantemente, é possível que sejam observadas tais variações da massa molar viscosimétrica média do PE nos filmes de PEAD/PEBD, tal como ocorreu para o filme PEAD/PEBD_Puro.

Já para o filme PEAD/PEBD_Benzoína, é verificado um aumento expressivo de \overline{M}_v nos primeiros 90 dias de exposição à termodegradação, que foi de 57.788 g/mol, no filme PEAD/PEBD_Benzoína_pp, para 72.599 g/mol, um acréscimo de 25,63%. Após 150 dias de exposição, \overline{M}_v decai para 67.721 g/mol, ainda assim, representando um aumento de 17,19% com relação ao filme PEAD/PEBD_Benzoína_pp. A variação indica que, nos primeiros 90 dias de exposição, o filme aditivado com benzoína apresentou processo degradativo com prevalência de reticulação, justificando o aumento de \overline{M}_v . Após 90 e até 150 dias de exposição à termodegradação, ao contrário, parece ter prevalecido o processo de autooxidação, com formação de cadeias menores e oxigenadas, tais como ésteres, cetonas e outros compostos orgânicos contendo carbonila, o que justificaria a redução de \overline{M}_v .

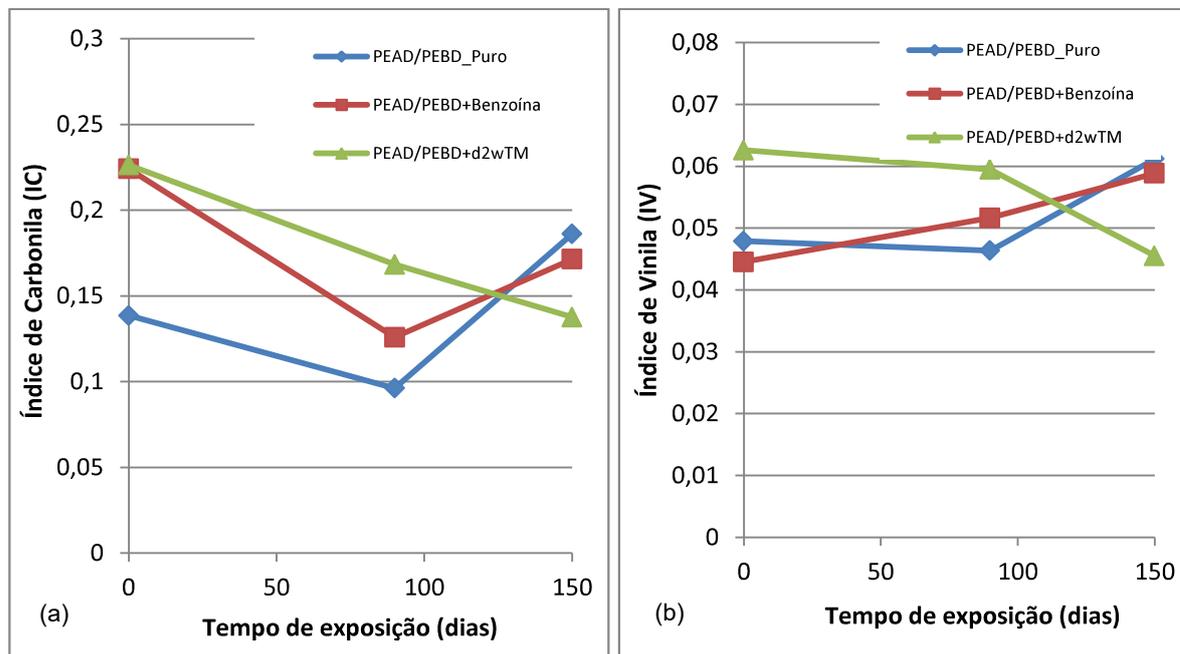
O filme aditivado com d2wTM apresentou aumento inicial de 32,93% na \overline{M}_v , que variou de 63.980 g/mol no filme PEAD/PEBD_d2wTM_pp para 85.046 g/mol no filme exposto por 90 dias à termodegradação. Após 150 dias, a \overline{M}_v do PE decai para 68.686 g/mol, ainda assim, com acréscimo de 7,36% quando comparado ao PEAD/PEBD_d2wTM_pp. Portanto, tal como o filme processado com benzoína, o filme apresentou um processo inicial de degradação com indícios de prevalência da reticulação até 90 dias e da autooxidação entre 91 e 150 dias. No entanto, observa-

se que o processo de reticulação do PE no filme aditivado com o aditivo pró-degradante comercial, o d2wTM é muito maior.

Conforme demonstrado anteriormente, todos os filmes sofreram degradação durante o processamento por extrusão tubular. O processo de degradação é caracterizado por quebra de ligações na cadeia polimérica, na sua maioria, homolítica, gerando radicais livres. Ao que indicam as análises, o processo de termodegradação em estufa a 58°C propiciou ao polímero ambiente favorável à reticulação, ou seja, a formação de ligações cruzadas entre os radicais livres presentes nos filmes extrusados e aqueles formados durante o período de exposição à temperatura de 58°C. Isso se torna mais evidente quando se verifica que o processo foi menos intenso no filme PEAD/PEBD_Puro, o menos degradado no processamento e, conseqüentemente, o que apresentava menor quantidade destes radicais. Mesmo na presença de oxigênio do ar, para a temperatura utilizada, houve, portanto, prevalência da formação de ligações cruzadas. Em estudo para avaliar a degradação abiótica termooxidativa do PEAD extrusado com diferentes concentrações de estearato de manganês (aditivo pró-degradante), Antunes e colaboradores (2017) submeteram os filmes do polímero à termodegradação em estufa a 60°C, com circulação forçada de ar, e obtiveram aumento da massa molar ponderal média (\overline{Mw}), resultados que comprovam que o PE sofreu ambos os processos, reticulação e autooxidação, durante o processo de degradação térmica, corroborando com os resultados obtidos neste estudo. Os autores também verificaram que, associado ao aumento da massa molar, estava ocorrendo o aumento do IC, possivelmente, devido à presença de cadeias poliméricas que sofreram autooxidação com inserção de grupos carbonilas em sua estrutura química.

Os índices de carbonila (IC) e os índices de vinilas terminais (IV) foram determinados após a realização das análises por FTIR, cujos espectros são apresentados no Anexo 1, de cada filme exposto à termodegradação e são apresentados no Anexo 2. A Figura 55 apresenta o comportamento do índice de carbonila (IC) e de vinila terminal (IV) dos filmes de polietileno após o processamento por extrusão e ao serem expostos à termodegradação por 150 dias.

Figura 55 – (a) Índice de carbonila (IC) e (b) Índice de vinila terminal (IV) dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa 58°C (90 dias e 150 dias).



Fonte: Autor

Todos os filmes apresentaram decréscimo de IC após 90 dias de exposição à termodegradação em estufa, quando comparados aos índices determinados no pós-processamento. O filme de PEAD/PEBD_Puro teve IC variando de 0,1385 para 0,0962, enquanto o filme de PEAD/PEBD_Benzoína variou de 0,2241 para 0,1259 e o de PEAD/PEBD_d2wTM de 0,2263 para 0,1683. Supostamente, não seria compatível com o processo de degradação térmica oxidativa uma redução do IC. No entanto, há de se salientar que os filmes ficaram expostos a um ambiente propício à movimentação das cadeias e reorganização estrutural e que, pela variação das massas molares viscosimétricas médias, houve ocorrência de reticulação, com menor produção de fragmentos oxigenados. Possivelmente, os fragmentos oxigenados ficaram dispersos no interior da matriz polimérica, não sendo identificados pela análise de FTIR que, por ATR, analisa a superfície do filme.

Após 150 dias, quando comparados aos IC determinados para 90 dias de exposição, observa-se um aumento dos IC para os filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína, enquanto o índice para o filme PEAD/PEBD_d2wTM continua decaindo. O filme PEAD/PEBD_Puro tem IC variando de 0,0962 para 0,1861, enquanto o PEAD/PEBD_Benzoína varia de 0,1259 para 0,1714. O filme PEAD/PEBD_d2wTM, por sua vez, varia de 0,1683, para 0,1376. Para os filmes

PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_Benzoína, é possível supor, que entre 90 e 150 dias, a taxa de autooxidação foi aumentada, com aumento dos fragmentos oxigenados na superfície dos filmes. Para o filme aditivado com d2wTM, mesmo com a redução da massa molar viscosimétrica média, a detecção de fragmentos oxigenados na superfície do filme foi inferior à observada no filme pós-processamento, ressaltando que é possível que uma reorganização da estrutura molecular tenha direcionado tais fragmentos ao interior da matriz polimérica.

Torna-se importante frisar que, embora tenha prevalecido a reticulação em algum período, durante todo o momento do processo de termodegradação, ela competiu com o processo de autooxidação das cadeias de PE, uma vez que se tornou evidente a olho nu o amarelamento de todas as amostras após 90 e 150 dias de exposição, indicando a existência do processo (DE PAOLI, 2008).

O IV, após 90 dias de exposição, decaiu para os filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD_d2wTM, ao contrário do que se observa para o filme PEAD/PEBD_Benzoína. Entre 90 e 150 dias, o IV continua decaindo para o filme PEAD/PEBD_d2wTM, mas aumento para PEAD/PEBD_Puro e continua crescente para o filme PEAD/PEBD_Benzoína. Comparados aos índices de vinila terminal encontrados nos outros ambientes de degradação, os valores de IV para os filmes são os menores na estufa a 58°C, ou seja, tais dados sugerem que o ambiente não é propício à ocorrência de reações químicas que levem à formação das insaturações.

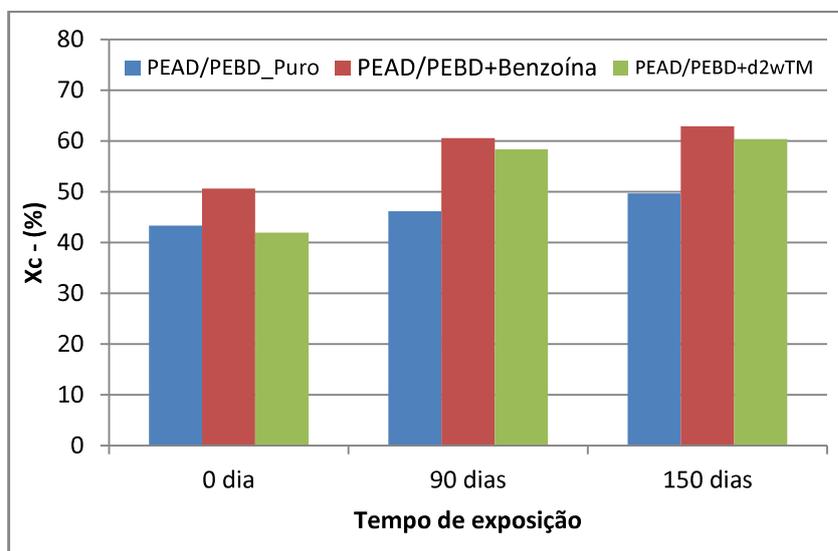
Os resultados obtidos a partir das análises por DSC, incluindo temperatura de fusão, entalpia de fusão e de cristalização dos filmes de PEAD/PEBD estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Dados obtidos a partir das análises por DSC dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa a 58°C.

Amostra	1º aquecimento			Resfriamento		Resfriamento		
	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PEAD/PEBD_Puro_90d_TD	128,8	135,39	46,21	115,3	145,52	130,5	137,35	46,87
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_TD	128,9	175,95	60,55	115,9	181,93	130,6	178,16	60,80
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_TD	129,2	171,14	58,40	115,1	180,68	131,2	164,21	56,04
PEAD/PEBD_Puro_150d_TD	128,3	145,63	49,70	115,5	156,72	130,0	150,07	51,22
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD	129,2	184,36	62,92	115,6	186,95	130,9	185,67	63,36
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_TD	129,8	176,91	60,37	115,34	189,72	131,5	179,26	61,18

A Figura 56 apresenta gráfico com a variação do grau de cristalinidade obtido para cada filme de PEAD/PEBD na primeira varredura:

Figura 56 – Variação do grau de cristalinidade dos filmes de PEAD/PEBD após exposição à termodegradação em estufa a 58°C.



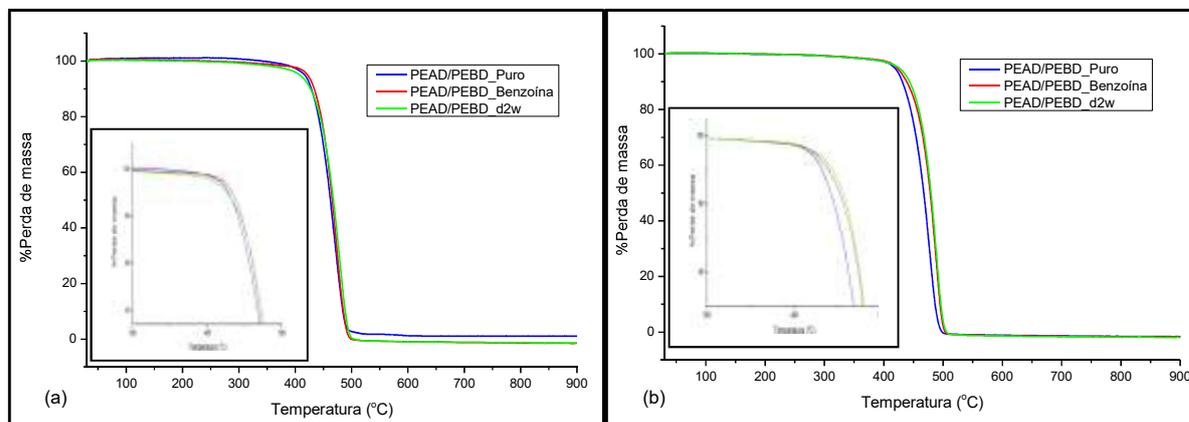
Fonte: Autor

Todos os filmes de PEAD/PEBD apresentaram aumento de X_c após 90 e 150 dias de exposição à termodegradação em estufa a 58°C.

O filme PEAD/PEBD_Puro apresentou aumento de X_c de 43,33% no pós-processamento que aumentou para 46,21% após 90 dias e para 49,70% após 150 dias de exposição. Já o filme PEAD/PEBD_Benzoína, teve X_c variando de 50,66% no pós-processamento, que foi para 60,55% após 90 dias e chegou a 62,92% após 150 dias de exposição. O filme aditivado com $d2w^{TM}$, PEAD/PEBD_ $d2w^{TM}$, apresentou X_c de 41,96% no pós-processamento, aumentado para 58,4% após 90 dias e 60,37% após 150 dias de exposição. Tal fato pode ser explicado pela maior mobilidade das cadeias fragmentadas e oxigenadas, fato impulsionado pelo ambiente mais aquecido, que fornece energia para acelerar essa movimentação e posterior cristalização. Apesar dos indicativos da ocorrência da reticulação do PE nos filmes expostos à termodegradação, a autooxidação ocorre em paralelo ao processo, com formação de produtos de cadeias menores contendo carbonilas com maior facilidade de cristalização e formação de cristalitos menores em meio às cadeias unidas por ligações cruzadas.

As curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação, por 90 e 150 dias, estão apresentadas na Figura 57.

Figura 57 – Curvas TG dos filmes de PEAD/PEBD expostos à termodegradação em estufa (a) 90 dias e (b) 150 dias.



Fonte: Autor

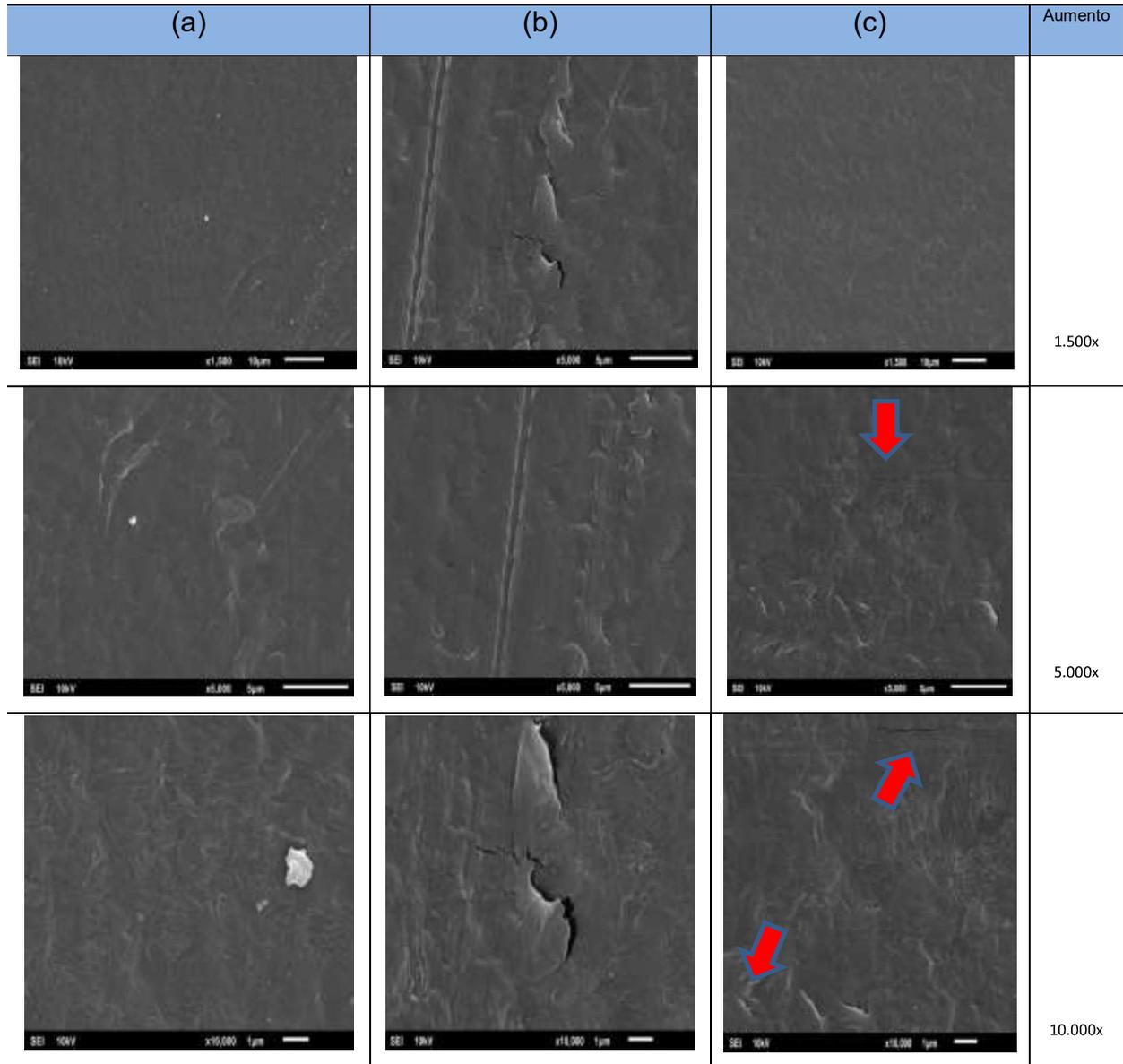
Após 90 dias de exposição à termodegradação, as temperaturas de decomposição térmica máximas foram de 468,1°C para o filme PEAD/PEBD_Puro, 472,6°C para o filme PEAD/PEBD_Benzoína e 479,5°C para o filme PEAD/PEBD_d2wTM. Após 150 dias, as temperaturas de decomposição máxima foram de 478,1°C para o filme PEAD/PEBD_Puro, 489,0°C para o filme PEAD/PEBD_Benzoína e 489,3°C para o filme PEAD/PEBD_d2wTM.

A análise dos termogramas após exposição a 90 dias de termodegradação permite observar que há um descolamento do gráfico do PEAD/PEBD_Puro para a esquerda, indicado que ele teve uma degradação mais facilitada quando comparada aos outros dois, ou seja, ele foi o menos estável, mesmo que o processo tenha se iniciado posteriormente ao PEAD/PEBD_d2wTM. Já os filmes PEAD/PEBD_Benzoína e PEAD/PEBD_d2wTM têm a curva do termograma mais deslocada para a direita, o que evidencia maior estabilidade térmica, característica de filmes de PE reticulado. Após os 150 dias de exposição, fica ainda mais evidente que os filmes PEAD/PEBD_Benzoína e PEAD/PEBD_d2wTM são termicamente mais estáveis do que o filme PEAD/PEBD_Puro, fortalecendo a hipótese de ocorrência de reticulação durante a termodegradação. Em seus estudos, investigando os efeitos das ligações cruzadas no PEAD, Khonakdar e colaboradores (2003), demonstram que a reticulação levam a uma maior estabilidade térmica do polímero, tal como observado

nos termogramas obtidos para os filmes de PEAD/PEBD avaliados nesse estudo e para os quais se supõe terem ocorrido a reticulação.

As micrografias dos filmes de PE expostos à termodegradação em estufa por 150 dias são apresentadas na Figura 58, com aumentos de 1.500, 5.000 e 10.000x.

Figura 58 – Micrografias dos filmes de PE após 150 dias de exposição à termodegradação em estufa: (a) PEAD/PEBD_Puro_pp, (b) PEAD/PEBD_Benzoína e (c) PEAD/PEBD_d2wTM.



Fonte: Autor

As micrografias dos filmes expostos a 150 dias de termodegradação em estufa a 58°C demonstram pouca alteração morfológica para o filme PEAD/PEBD_Puro_150d_TD, reforçando a baixa degradação desse filme no ambiente considerado.

Para os filmes PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD e PEAD/PEBD_d2wTM_150d_TD (setas em vermelho), se torna perceptível o aparecimento de microfissuras que apontam o processo degradativo dos filmes que, com um pouco mais de exposição, levariam à perda de propriedades mecânicas dos filmes e reforçando a ideia de que, paralelo ao processo de reticulação evidenciado pelas variações de massas molares, ocorreu o processo de autooxidação, que leva ao aparecimento de tais defeitos.

5.5.4 Um comparativo entre os processos de degradação do PE observados nos diferentes ambientes de degradação

Para uma breve comparação sobre os efeitos dos ambientes no processo de degradação dos filmes aditivados com pró-degradantes e avaliados nesse estudo, será apresentada uma tabela-resumo com as massas molares e IC obtidos ao término da realização de cada ensaio. O resumo é apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 – Resumo de \overline{M}_v e IC dos filmes de PEAD/PEBD para cada ambiente de degradação avaliado.

Amostra	\overline{M}_v (g/mol)	IC
Pós-processamento por extrusão		
PEAD/PEBD_Puro	70.943	0,1385
PEAD/PEBD_Benzoína	57.788	0,2241
PEAD/PEBD_d2w TM	63.980	0,2263
Fotodegradação – Câmara UV – 144 horas		
PEAD/PEBD_Puro	26.592	0,3610
PEAD/PEBD_Benzoína	14.606	0,4777
PEAD/PEBD_d2w TM	26.079	0,4307
Degradação por ação do intemperismo natural em Porto Alegre – 150 dias		
PEAD/PEBD_Puro	46.954	0,3367
PEAD/PEBD_Benzoína	40.665	0,4675
PEAD/PEBD_d2w TM	66.706	0,2599
Termodegradação – Estufa 58° C – 150 dias		
PEAD/PEBD_Puro	70.854	0,1861
PEAD/PEBD_Benzoína	67.721	0,1714
PEAD/PEBD_d2w TM	68.686	0,1376

Portanto, é possível verificar que a benzoína e o d2wTM favorecem a degradação do PE por termooxidação quando o polímero é submetido a altas temperaturas, como no momento do processamento por extrusão. No caso, a

benzoína apresentou maior ação pró-degradante por provocar maior redução da massa molar e maior incremento de IC nos filmes de PEAD/PEBD.

A degradação por radiação UV é extremamente agressiva para os filmes de PEAD/PEBD, inclusive para o filme sem aditivo. No entanto, também é maior para filme com benzoína, com queda acentuada da massa molar e inserção marcante de grupos carbonilas. O d2wTM também provoca autooxidação da macromolécula após cisão das cadeias. No entanto, paralelo a isso, provoca a reticulação do PE.

Por ação do intemperismo natural, todos os filmes sofrem degradação. Tal como na fotodegradação, a benzoína realizou melhor o seu papel como pró-degradante, ao causar a degradação por cisão de cadeia e posterior oxidação dos fragmentos, comprovado pela queda da massa molar e aumento do IC. O d2wTM proporcionou um incremento de IC, ao mesmo tempo em que manteve a massa molar do PE estável durante todo o tempo de exposição, ou seja, apresentando ligações cruzadas que, como já explicado, levaram à fragilização do filme.

Quando exposto à termodegradação em estufa a 58°C, o PE reticula, com ou sem aditivo na sua matriz. Portanto, a temperatura utilizada nesse estudo não é capaz de avaliar a ação pró-oxidante dos aditivos.

Termo e fotooxidação de cadeia, portanto, são processos acelerados pela presença dos aditivos. No entanto, a termooxidação foi observada e aumentada por tais aditivos quando em temperaturas elevadas, ou seja, aquelas utilizadas no processamento dos filmes tubulares. No caso do PE, especificamente, o grau de cristalinidade elevado torna a sua degradação mais difícil. Ainda assim, a benzoína apresentou excelente ação pró-degradante, seguida do aditivo d2wTM.

Finalizando, tem-se que a câmara UV foi o ambiente mais agressivo no processo de degradação do PE dos filmes de PEAD/PEBD, indicando que a presença dos aditivos tem ação mais impactante na fotooxidação do polímero.

5.6 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DOS FILMES DE PEAD/PEBD

Na primeira fase do teste do *Allium cepa*, o bulbo com menor crescimento de raiz foi excluído do grupo restando, portanto, 7 grupos com 5 bulbos para a segunda fase. A Figura 59 apresenta os 7 grupos constituídos pelos bulbos com maiores raízes e os bulbos excluídos.

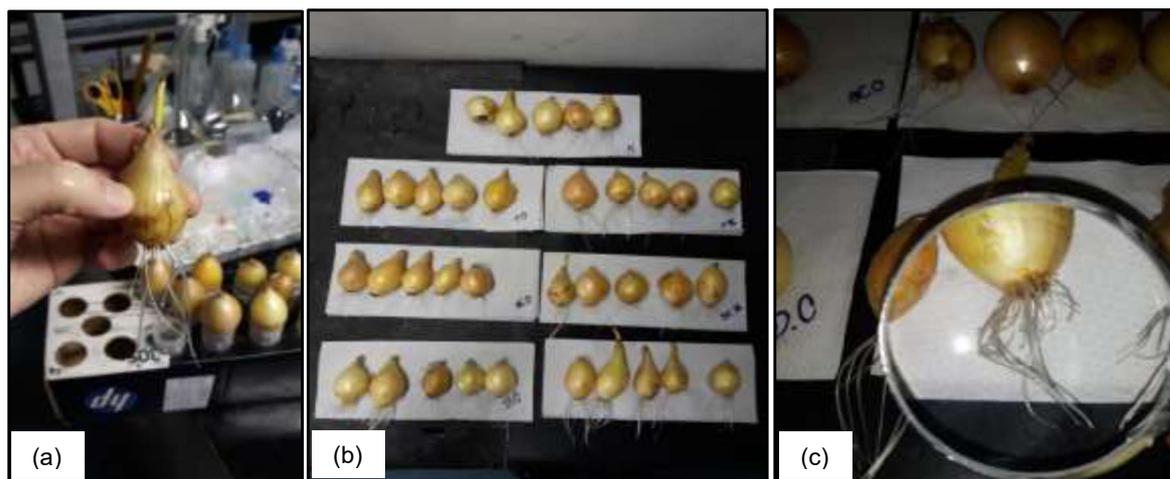
Figura 59 – Seleção dos bulbos na primeira fase do ensaio: (a) 7 grupos de 6 bulbos utilizados na segunda fase do teste, (b) 7 bulbos excluídos com menor crescimento de raízes.



Fonte: Autor

O cultivo dos bulbos na segunda fase foi realizado em estufa a 20°C por 5 dias. A Figura 60 apresenta as raízes após 5 dias de cultivo dos 7 grupos de bulbos submetidos ao ensaio.

Figura 60 – Raízes obtidas após 05 dias de cultivo na segunda fase do ensaio: (a) logo após a retiradas dos bulbos da estufa, (b) os 7 grupos submetidos ao ensaio e (c) raízes observadas com lente de aumento.



Fonte: Autor

Foram obtidos os comprimentos de raízes apresentados na Tabela 22, com o auxílio de um paquímetro digital.

Tabela 22 – Comprimento das raízes após cultivo na segunda fase.

Grupo	Comprimento das raízes (mm)
Controle	58,86 ± 5,87
PEAD/PEBD_Puro – t=0 (P.0)	26,53 ± 5,03
PEAD/PEBD_Puro – 96 h UV (P.96)	58,81 ± 8,41
PEAD/PEBD+Benzoína – t=0 (BE.0)	54,28 ± 5,42
PEAD/PEBD+Benzoína – 96 h UV (BE.96)	61,72 ± 13,02
PEAD/PEBD+d2w TM – t=0 (D.0)	21,35 ± 6,38
PEAD/PEBD+d2w TM – 96 h UV (D.96)	61,31 ± 11,38

A partir da análise dos comprimentos de raízes obtidos, é possível observar que os filmes PEAD/PEBD_Puro – t=0 e PEAD/PEBD+d2wTM – t=0 apresentaram resultado não satisfatório ao teste, indicado considerável toxicidade ao meio ambiente. Possivelmente, aditivos do polietileno, tais como antioxidantes, foram transferidos para a água durante a agitação dos tubos de falcon no início da fase 2 do teste. Para o filme PEAD/PEBD_Puro – t=0, a inibição do crescimento das raízes foi de, aproximadamente, 55% comparado ao Controle, enquanto que para o filme PEAD/PEBD+d2wTM – t=0 a inibição foi de, aproximadamente, 63% comparado ao Controle, o que indica que, além dos aditivos do polietileno, o pró-degradante d2wTM pode ter acrescentado uma pequena toxicidade ao filme. O filme PEAD/PEBD+Benzoína – t=0 apresentou inibição do crescimento de raiz de, aproximadamente, 8%, sugerindo baixa toxicidade do filme processado com o pró-degradante benzoína. É possível que a benzoína, durante o processamento do filme por extrusão tubular, tenha consumido os aditivos do polietileno utilizado, o que reduziu a toxicidade do filme. Os aditivos citados são antioxidantes que podem ser do tipo primário ou secundário. Geralmente, os antioxidantes primários, são compostos fenólicos, enquanto que os secundários são, na sua maioria, fosfitos e sulfetos (RABELLO, 2000). Esses compostos, quando em concentrações acima do normal na água ou no solo, são tóxicos ao crescimento de vegetais.

O filme PEAD/PEBD_Puro - 96h UV apresentou crescimento pouco menor do que o Controle considerado, portanto, irrelevante. Isso sugere que o filme submetido à degradação por envelhecimento acelerado em câmara UV teve os seus aditivos consumidos e, por isso, não prejudicaram o crescimento das raízes sendo, portanto, atóxico ao meio ambiente. Já os filmes PEAD/PEBD_Benzoína – 96 h UV e PEAD/PEBD+d2wTM – 96 h UV apresentaram crescimento de raízes superior ao

controle de, aproximadamente, 5% e 4%, respectivamente. O crescimento superior pode ser considerado um erro inerente ao experimento ou pode ser atribuído a uma possível alteração do meio que propiciou o crescimento de raízes maior do que aquele observado para o Controle, tais como mudanças de pH. No entanto, fica demonstrado que todos os filmes submetidos ao envelhecimento acelerado em câmara UV não apresentaram toxicidade pelo presente teste.

Por consequência, é possível observar que os aditivos pró-degradantes benzoína e d2wTM não apresentam toxicidade pelo presente teste, uma vez que a toxicidade apresentada pelos filmes logo após o processamento também foi observada para o filme PEAD/PEBD_Puro, no qual não foi incorporado nenhum tipo de agente pró-degradante. Além disso, cabe ressaltar que a benzoína, além de não tóxica, possivelmente contribuiu para o consumo dos aditivos tóxicos durante o processamento dos filmes.

6 CONCLUSÃO

Com relação aos objetivos deste trabalho sobre a avaliação do processo de degradação abiótica de filmes de PEAD/PEBD aditivados com o aditivo comercial d2wTM e a benzoína, promissora como agente pró-degradante totalmente orgânico, pode-se concluir:

- a presença dos aditivos já inicia a degradação do PE durante o processamento por extrusão tubular, levando à redução da sua massa molar e ao incremento de grupos carbonilas nos fragmentos que sofreram cisão de cadeia, indicando o favorecimento da degradação termooxidativa. A benzoína, nesta etapa do trabalho, se apresentou um melhor agente pró-degradante, causando maior redução da massa molar do que o d2wTM;
- o processo de degradação fotooxidativa acelerado por exposição à radiação UV foi mais acentuado para o filme aditivado com benzoína, pois o filme apresentou maior redução de massa molar após 144 horas de radiação, além de ter apresentado, pelos espectros de FTIR, maior incremento no índice de carbonila. O aditivo d2wTM atua como agente pró-degradante, pois levou à oxidação das cadeias de PE. No entanto, paralelo a isso, ele favoreceu a reticulação das cadeias, fazendo com que a redução da massa molar fosse menor do que do PE no filme sem aditivo.
- o processo de degradação sob ação do intemperismo natural é favorecido pela incidência de luz solar, que contém radiação UV. O aditivo benzoína atuou mais fortemente como agente pró-degradante do que o aditivo comercial d2wTM, uma vez que acentuou, de maneira mais expressiva, a redução da massa molar do PE, além de ter oxidado as cadeias que sofreram cisão, já que houve aumento do IC. O d2wTM, mesmo levando à oxidação de cadeia, comprovada pelo aumento do IC, favoreceu, novamente, a reticulação. Por se tratar de um filme a reticulação aumenta a dureza do PE, mas aumenta a sua fragilidade, uma vez que o filme perde sua flexibilidade.
- o processo de degradação térmica a 58°C não foi decisivo para avaliar a influência da presença dos aditivos pró-degradantes no PE, uma vez que prevaleceu a reticulação das macromoléculas, mesmo que a ocorrência de autooxidação tenha ocorrido, mas em menor quantidade.

- apesar de ter favorecido a autooxidação das cadeias, o aditivo d2wTM parecer favorecer a reticulação das cadeias, com posterior fragmentação dos filmes. Os fragmentos, por sua vez, serão dispersos no meio ambiente contendo cadeias poliméricas maiores (devido às ligações cruzadas) e com maior dificuldade de degradação, principalmente microbiológica. Esse fato sugere que o aditivo comercial pode levar à produção de microplásticos. Já a benzoína levou a um processo de degradação do PE no qual prevaleceu a autooxidação, com produção de cadeias menores e oxigenadas, sugerindo que, posteriormente, poderão ser assimiladas por microrganismos, completando o ciclo de oxi-biodegradação. Por esse motivo, o polietileno aditivado com o composto orgânico poderá ser chamado de PAD (polímero ambientalmente degradável). Mais análises precisam ser realizadas para tanto.
- os filmes aditivados com benzoína apresentaram menor ecotoxicidade do que os filmes com PE puro ou aquele aditivado com d2wTM. Possivelmente, a presença da substância orgânica acelerou o consumo dos agentes antioxidantes presentes nos *pellets* de PEAD.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do processo de termodegradação dos filmes aditivados em temperaturas maiores do que a utilizada neste estudo.
- Avaliação da biodegradabilidade dos filmes produzidos neste estudo, uma vez que foi verificada apenas a degradação abiótica do polietileno aditivado com pró-degradantes. É necessária a investigação da assimilação dos resíduos por microrganismos, caso contrário, o que se terá será a formação de microplásticos.
- Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes obtidos com e sem pró-degradantes para determinação do tempo de vida útil e condições de armazenamento de sacolas descartáveis produzidas a partir de referidos filmes.
- Determinação dos mecanismos de reação do processo de degradação abiótica quando a benzoína é utilizada como pró-degradante em poliolefinas, com determinação mais exata dos produtos oxigenados produzidos, para se avaliar se os produtos podem, verdadeiramente, serem assimilados por microrganismos.
- Avaliar o processo de degradação abiótica de filmes de diferentes resinas poliméricas utilizadas na produção de embalagens descartáveis, utilizando-se diferentes concentrações de benzoína, a partir da síntese de um *masterbatch* contendo o composto orgânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J.A.M.; CHINELATTO, M.A. Degradação de polipropileno: aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 2, nº 3, p. 27-31, 1992.

ALBERTSSON, A-C.; ANDERSSON, S.O; KARLSSON, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 18, p. 73-87, 1987.

ALDAS, M.; PALADINES, A.; VALLE, V.; PAZMIÑO, M.; QUIROZ, F. Effect of the prodegradant-additive plastics incorporated on the polyethylene recycling. *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2018, Art. ID 2474176, 10 pages, 2018.

American Society for Testing Materials, ASTM 1435-13 - Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.

American Society for Testing Materials, ASTM D445 – 19a - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)

American Society for Testing Materials, ASTM D446 – 12(2017) - Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers

American Society for Testing Materials, ASTM G-154-00 - Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.

ANDERSSON, T.; STALBOM, B.; WESSLÉN, B. Degradation of polyethylene during extrusion. II. Degradation of low-density polyethylene, linear low-density polyethylene, and high-density polyethylene in film extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, p. 1525-1537, 2004.

ANTUNES, M.C.; AGNELLI, J.A.M.; BABETTO, A.L.; BONSE, B.C.; BETTINI, S.H.P. Abiotic thermo-oxidative degradation of high-density polyethylene: effect of manganese stearate concentration. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 143, p. 95-103, 2017.

ANTUNES, M.C.; AGNELLI, J.A.M.; BABETTO, A.S.; BONSE, B.C.; BETTINI, S.H.P. Correlating diferente techniques in the thermooxidative degradation monitoring of high-density polyethylene containing pro-degradant and antioxidants. *Polymer Testing*, Vol. 69, p. 182-187, 2018.

BRANDUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. *Polymer Handbook*. Second Edition, New York: Wiley – Interscience Publication, 2009.

BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Vol. 6, nº 2, p. 127-139, 2011.

CANEVAROLO, S.V.J. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CANEVAROLO, S.V.J. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CAPONE, C.; LANDRO, L.; INZOLI, F.; PENCO, M.; SARTORE, L. Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 47, nº 11, p. 1813-1819, 2007.

CARVALHO, C.L.; ROSA, D.S. Thermal oxidative degradation of polypropylene-containing pro-oxidants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 115, p.1627-1632, 2014.

CHANDRA, R.; RUTSGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, Vol. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, G.; FENG, Q.; WANG, J. Mini-review of microplastic in the atmosphere and their risk to humans. *Science of the Total Environment*, Vol. 703, Art. ID. 135504, 2020.

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

CORRÊA, M.P. Solar ultravioleta radiation: properties, characteristics and amounts observed in Brazil and South America. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, Vol. 90, nº 3, p. 297-313, 2015.

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

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 13, nº1, p. 1-13, 2003.

CUADRI, A.A.; MARTIN – ALFONSO, J.E. The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 141, p. 11-18, 2017.

DE PAOLI, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2008.

FARIAS, R.F.; CANEDO, E.L.; WELLEN, R.M.R.; RABELLO, M.S. Environmental stress cracking of poly (3-hydroxybutyrate) under contact with sodium hydroxide. *Materials Research*, Vol. 18, nº2, p. 258-266, 2015.

FECHINI, G.J.M.; SANTOS, J.A.B.; RABELLO, M.S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. *Quim. Nova*, Vol. 29, nº4, p. 674-680, 2006.

FERREIRA, R.R.; FERREIRA, R.L.R.; FAGUNDES, E.C.M.; SANTANA, R.M.C. Influência do teor de PEAD nas propriedades termomecânicas de blendas ternárias poliolefínicas. *In: 21º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2014, Cuiabá, Anais... Natal, 2014, p.7027-7034.

FISKEJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, Vol. 102, p. 99-112, 1985.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCOMATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quim. Nova*, Vol. 29, nº 4, p. 811-816, 2006.

GARDETTE, M.; PERTHUE, A.; GARDETTE, J.L.; FÖLDES, E.; PUKANSZKY, B.; THERIAS, S. Photo and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, p. 2383-2390, 2013.

GHAREHDASHLI, A.; MORTAZAVI, S.; RASHIDI, H. Photodegradation of low-density polyethylene with prooxidant and photocatalyst. *Journal of applied Polymer Science*, Art. ID e48989, 2020.

GIURGINCA, M.; ZAHARESCU, T.; MEGHEA, A. Degradation of ethylene-propylene elastomers in the presence of ozone. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 50, p. 45-48, 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*, Vol. 17, p. 121-126, 2014.

GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, p.385-397, 2003.

GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, vol. 21, p. 557 – 563, 2002

GÜNGÖR, F.O.; OCAK, Ö.Ö.; ÜNAL, M.K. Effect of ozone treatment on the physical, microbiological and sensorial properties of Spanish-style table olives. *Grasas y aceites*, Vol. 71, nº 1, Art. ID e348, 2020.

HADAD, D., GERESH, S.; SIVAN, A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 98, p. 1093-1100, 2005.

HANSEN, C.M. On predicting environmental *stress cracking* in polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 77, p. 43-53, 2002.

HEDIR, A.; MUSTAPHA, M.; LAMROUS, O.; RONDT, S.; JBARA, O.; DONY, P. Ultraviolet radiation aging impact on physico-chemical properties of crosslinked polyethylene cable insulation. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.48575, 2020.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA - INMET, site: <https://portal.inmet.gov.br/>, acesso em 21/01/2021.

JABARIM, J.A., LOGFREM, E.A. Photooxidation effects on properties and structure of density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 53, n° 4, p. 411-423, 1994.

JIN, J.; CHEN, S.; ZHANG, J. UV aging behavior of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, p. 725-732, 2010.

KHONAKDAR, H.A.; MORSHEDIAN, J.; WAGENKNECHT, V.; JAFARI, S.H. An investigation of chemical effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, Vol. 44, p.4301-4309, 2003.

KIRSCHWENG, B.; TÁTRAALJAI, D.; FÖLDES, E.; PUKÁNZSKY, B. Natural antioxidants as stabilizers for polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 145, p. 45-70, 2017.

KLEIN, J.M. Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A.M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, Vol. 64, p.1243-1252, 2006.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, p. 2819-2833, 2006.

LIU, X.; GAO, C.; SANGWAN, P.; YU, L.; TONG, Z. Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, n° 18, Art. ID 40750, p. 9001-9015, 2014.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCCEDO, J.E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, Vol. 73, p. 429-442, 2008.

LUCKACHAN, G.E.; PILLAT, C.K.S. Biodegradable polymers - A review on recent trends and emerging perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*. Vol. 19, p. 637-676, 2011.

MALPASS, D.B. Introduction to Industrial Polyethylene – Properties, Catalysts, Processes. Salem: Scrivener Publishing, 2010.

MIERTUS, S.; REN, X. Environmentally degradable plastics and waste management. Polimery, Vol. 47, p. 545-550, 2002.

MISTRY, B.D. A handbook of Spectroscopy Data-Chemistry (UV, IR, PMR, CNMR and Mass Spectroscopy). Jaipur: Oxford Book Company, 2009.

MONTAGNA, L.S. Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia – UFRGS, Porto Alegre, 2014.

MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Induced degradation of polypropylene with an organic pro-degradant additive. Journal of Material Science and Engineering, Vol. 3, n° 2, p. 123-131, 2013.

NATIONAL GEOGRAPHICS, Great Pacific Garbage Patch, site: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/great-pacific-garbage-patch/>, consultado em 14/04/2020.

NIKOLIC, M.; GAUTHIER, E.; GEORGE, K.; CASH, G.; JONGE, M.D.; HOWARD, D.L.; PATERSON, D.; LAYCOCK, B.; HALLEY, P.J.; GEORGE, G. Antagonism between transition metal pro-oxidants in polyethylene films. Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, p. 1178-1188, 2012.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004

OJEDA, T.F.M.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.C.; JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M., CAMARGO, F.A.O. Abiotic and biotic degradation of oxobiodegradable polyethylenes. Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, p. 965-970, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. Introduction to Spectroscopy, 4th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PEACOCK, A.J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. New York: Marcel Dekker, 2000.

PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. Thermal degradation of polymeric materials. London: Rapra Technology Limited, 2008.

PIRES, J.P.; MIRANDA, G.M.; SOUZA, G.L.; FRAGA, F.; RAMOS, A.S.; ARAÚJO, G.E.; LIGABUE, R.A.; AZEVEDO, C.M.N.; LOUREGA, R.V.; LIMA, J.E. Investigation of degradation of polypropylene in soil using and enzymatic additive. Iranian Polymer Journal, Vol. 28, p. 1045-1055, 2019.

RABEK, J.F. Polymer photodegradation – Mechanisms and experimental methods. London: Chapman & Hall, 1995.

RABELLO, M.S. Aditivacão de polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2000.

RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Fotodegradação de polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 7, nº 2, p. 47-57, 1997.

RANA, S.K. Crystallization of high-density polyethylene / linear low-density polyethylene blend. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, p. 2599-2607, 1998.

RAZUMOVSKII, S.D.; KEFELI, A.A.; ZAIKOV, G.E. Degradation of polymers in reactive gases. *European Polymer Journal*, Vol. 7, p.275-285, 1971.

REDDY, M.M.; GUPTA, Rahul.K.; GUPTA Rakesh.K.; BHATTACHARYA, S.N.; PARTHASARATHY, R. Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 16, p. 27-34, 2008.

ROBINSON, N.J.; FIGGERNER, C. Plastic straw found inside the nostril of na olive Ridley sea turtle. *Marine Turtle Newsletter*, Vol. 147, p.5-6, 2015.

ROSA, D.S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradabilidade – um ensaio com polímeros. Itatiba: Editora Moara, 2002.

ROSA, T.P.S. Polietileno modificado com pró-degradante orgânico para aplicação em embalagens flexíveis. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia – UFRGS, Porto Alegre, 2019.

ROY, P.K.; SUREKHA, P.; RAMAN, R.; RAJAGOPAL, C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, p. 1033-1039, 2009.

RUDIN, A.; CHOI, P. *Ciência e Engenharia de Polímeros*. Tradução de Arlete Simille Marques. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SELKE, S.; AURAS, R.; NGUYEN, T.A.; AGUIRRE, E.C., CHERUVATHUR, R.; LIV, Y. Evaluation of biodegradation promoting additives for plastics. *Environmental Science & Technology*, Vol. 49, p. 3769-3777, 2015.

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

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M.D. Biodegradable polymer for food: a review. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 19, p.634-643, 2008.

SOUSA, A.R.; AMORIM, K.L.E.; MEDEIROS, E.S.; MELO, T.J.A.; RABELLO, M.S. The combined effect of photodegradation and stress craking in polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, p. 1504-1512, 2006.

STARK, M.N.; MATUANA, L.M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 86, p. 1-9, 2004.

SUAREZ, J.C.M.; BONELLI, C.M.C.; ELTOM, A.E.; MANO, E.B. Comportamento físico-químico de uma mistura LDPE/HDPE irradiada: efeito da atmosfera. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, Vol. 2, nº 1, p. 18-23, 2005.

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*, Vol. 26, p. 273-280, 2017.

TEÓFILO, E.T.; MELO, R.N.; SILVA, S.M.L.; RABELLO, M.S. *Stress cracking* e ataque químico do PET em diferentes tipos de agentes químicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 19, nº3, p. 202-211, 2009.

THOMPSON, R.C., SWAN, S.H.; MOORE, C.J.; SAAL, F.S. Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Vol. 364, p. 1973-1976, 2009a.

THOMPSON, R.C.; MOORE, C.J.; SAAL, F.S.; SWAN, S.H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Vol. 364, p. 2154-2166, 2009b.

TIAN, H.; TANG, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X. Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, p.237-280, 2012.

VALLE, M.L.M; GUIMARÃES, M.J.O.C. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 14, nº 1, p. 17-21, 2004.

VASCONCELOS, Y. Planeta plástico. *Revista Pesquisa Fapesp*, Vol. 281, p. 18-24, 2019.

VAZQUEZ-MORILLAS, A.; BELTRAN-VILLA-VICENCIO, M.; ALVAREZ-ZEFERINO, J.C.; OSADA-VELÁZQUEZ, M.H.; MORENO, A.; MARTINEZ, L.; YAÑES, J.M. Biodegradation and ecotoxicity of polyethylene films containing pro-oxidant additive. *Journal of Polymer and Environment*, Vol. 24, p. 221-229.

WANG, K.; BAHLOULI, N.; ADDIEGO, F.; AHZI, S.; REMOND, Y.; RUCH, D.; MULLER, R. Effect of tal content on the degradation of re-extruded polypropylene/tal composites. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, p. 1275-1286, 2013.

WIT, W.; HAMILTON, A.; SCHEER, R.; STAKES, T.; ALLAN, S. Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização. Um relatório para o WWF for Dalberg. Gland: Suíça, Editora Dalberg, Março de 2019, 50 p.

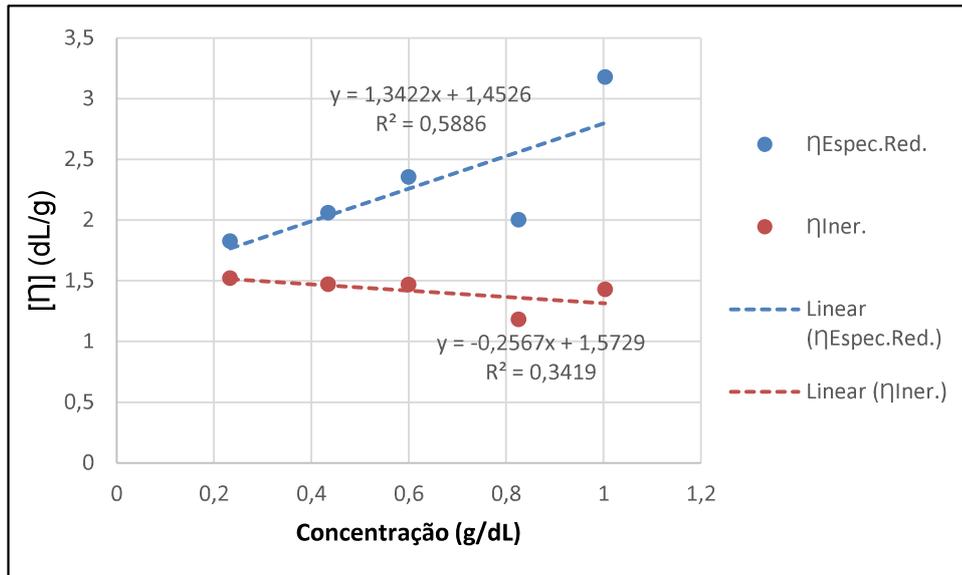
ZHANG, X.M.; ELKOUN, S.; AJJI, A.; HUNEAULT, M.A. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. *Polymer*, Vol. 45, p. 217-229, 2004.

ANEXOS

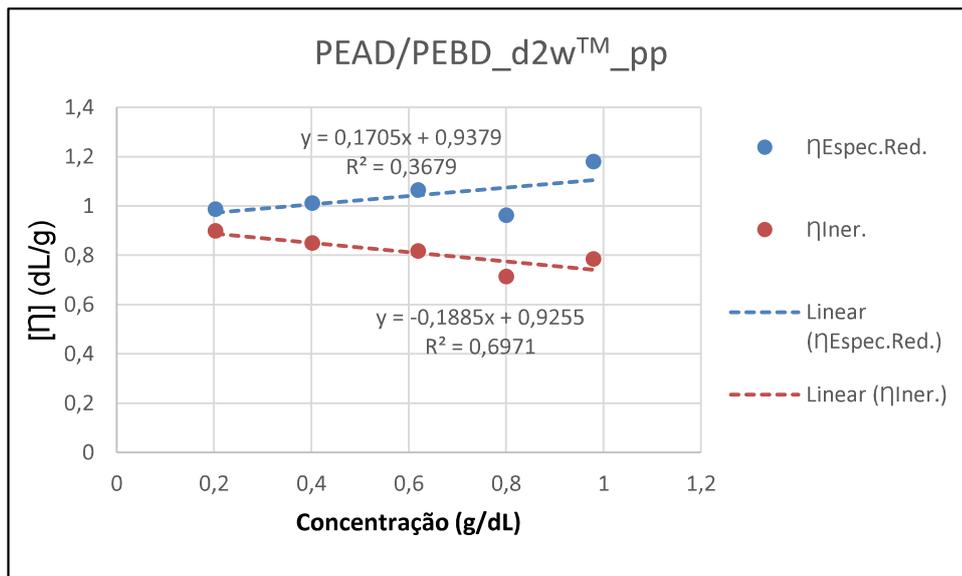
Anexo 1 – Resumo das análises viscosimétricas

(Gráficos $\eta_{\text{Espec.Red.}} / \eta_{\text{Iner.}}$ versus Concentração (g/dL))

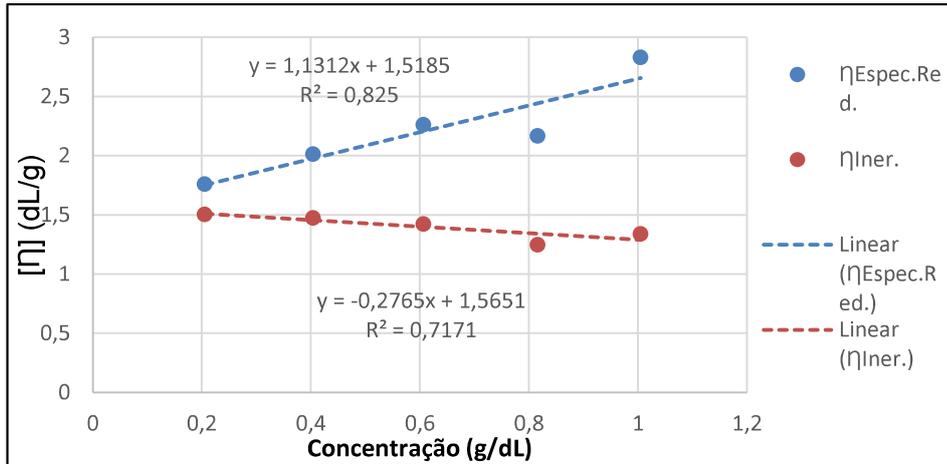
➤ Amostra PEAD (pellets)



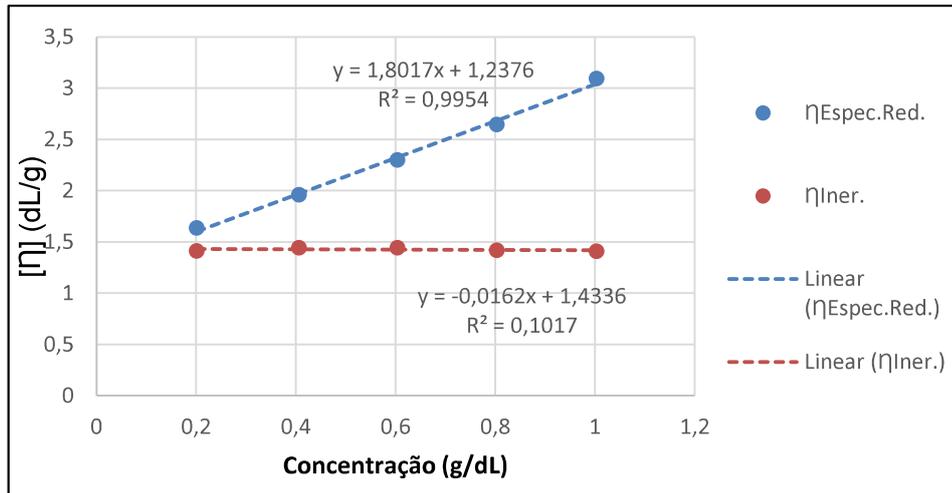
➤ Amostra PEBD (pellets)



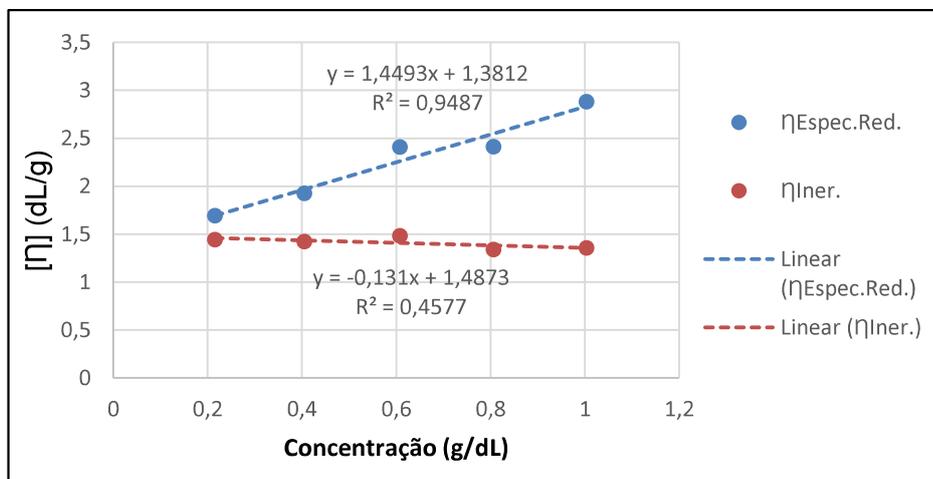
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_pp



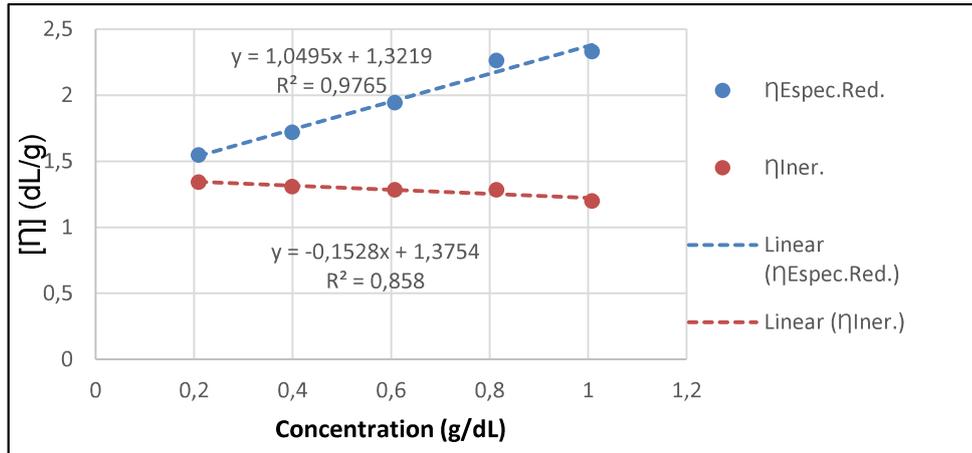
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_pp



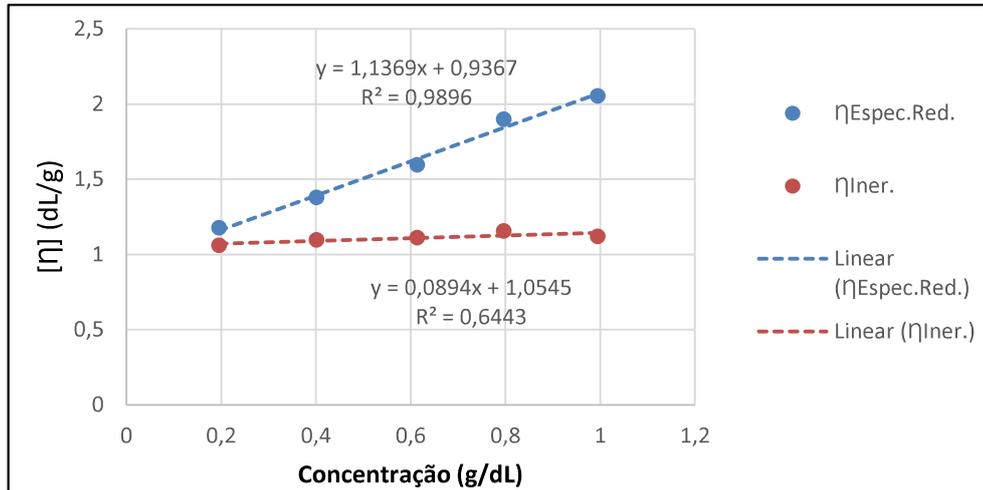
➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_pp



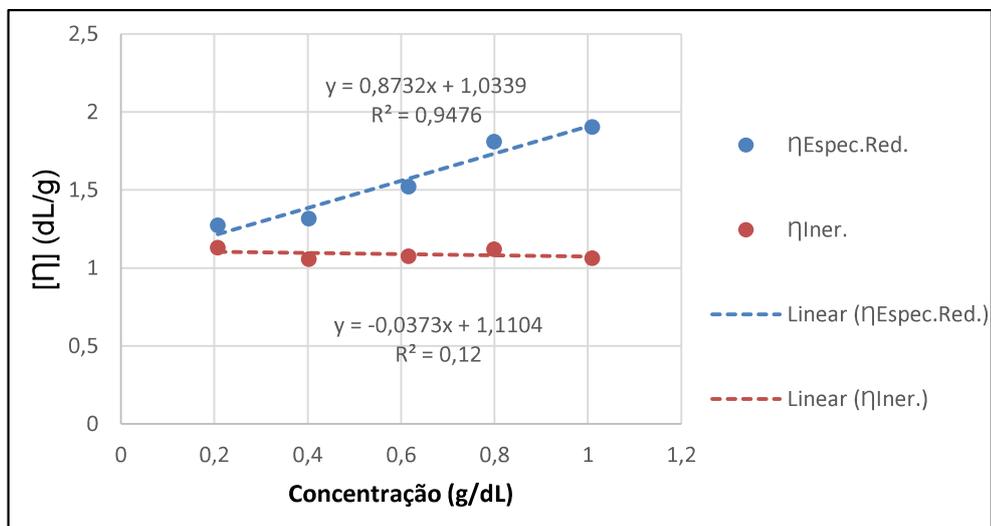
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_96h_UV



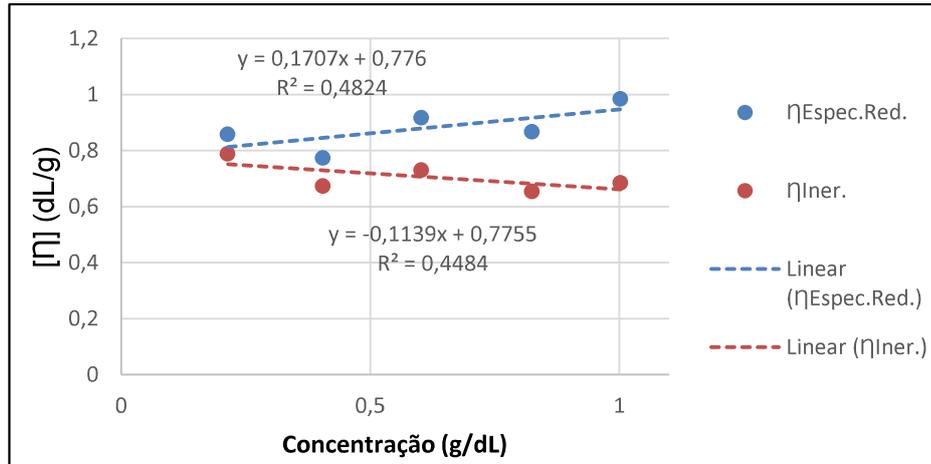
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV



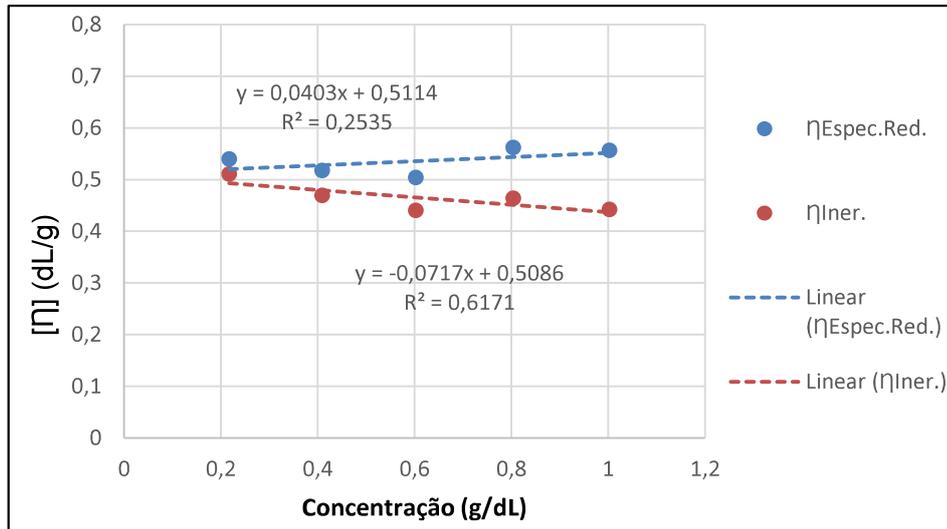
➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_96h_UV



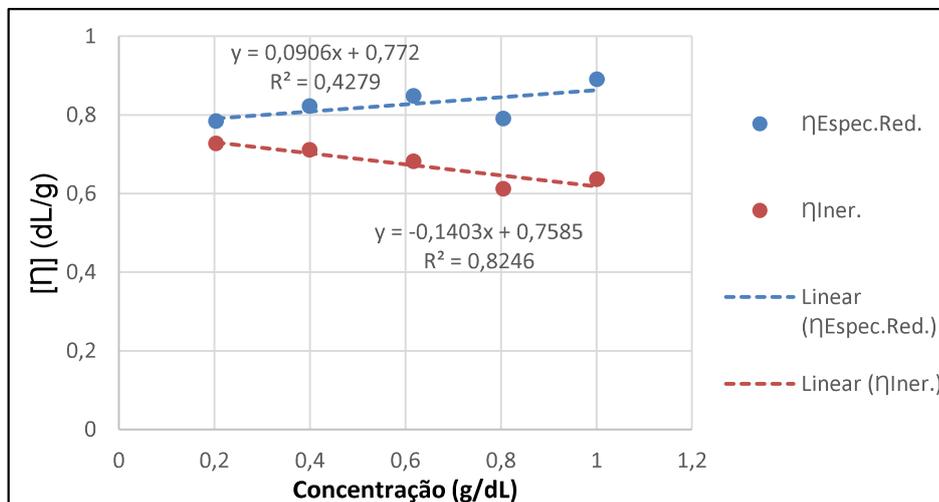
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_144h_UV



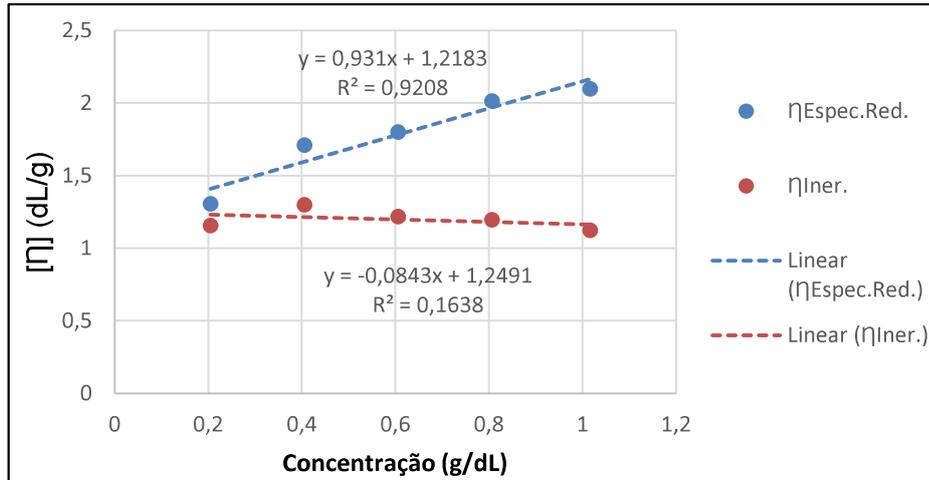
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV



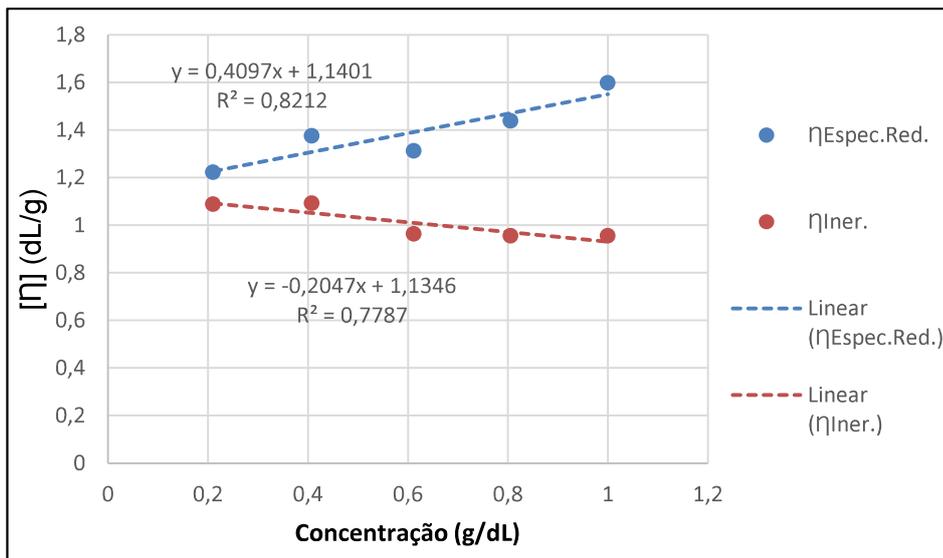
➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_144h_UV



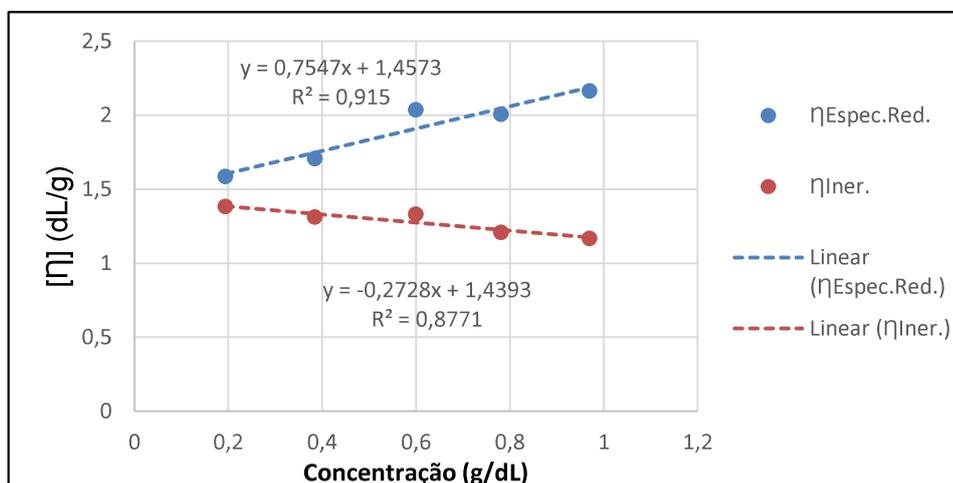
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_90d_IN



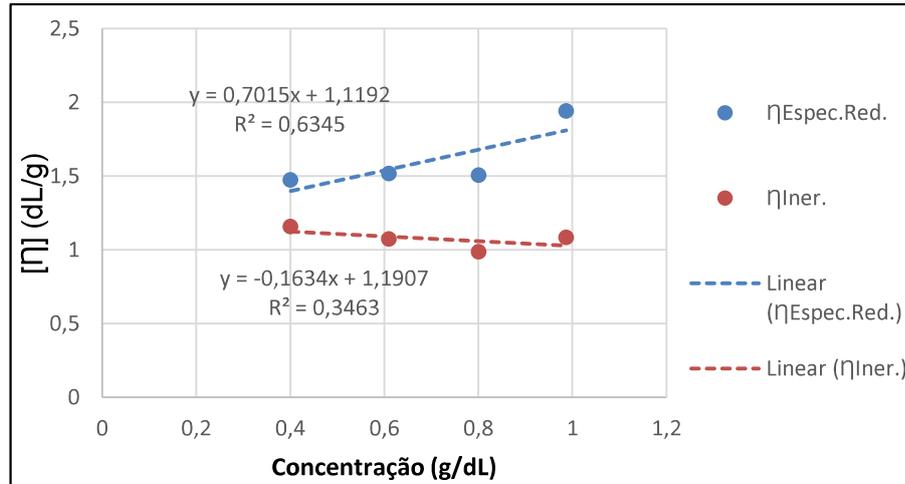
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN



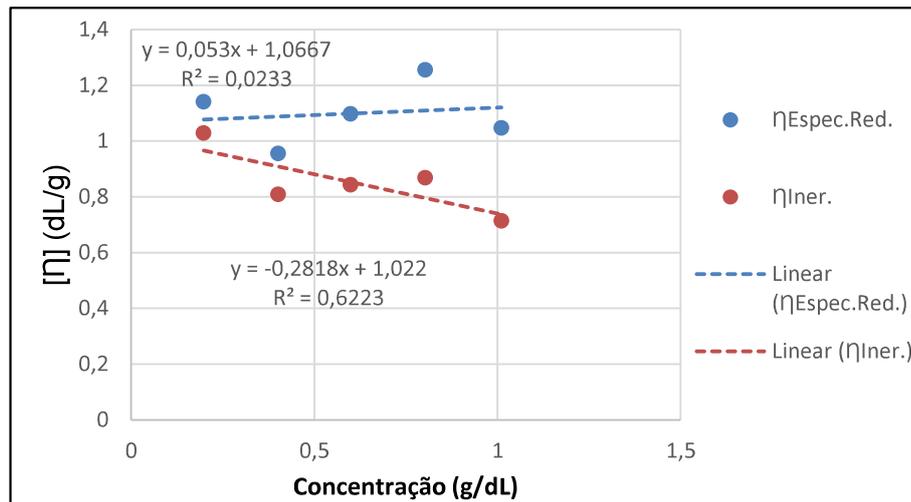
➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_90d_IN



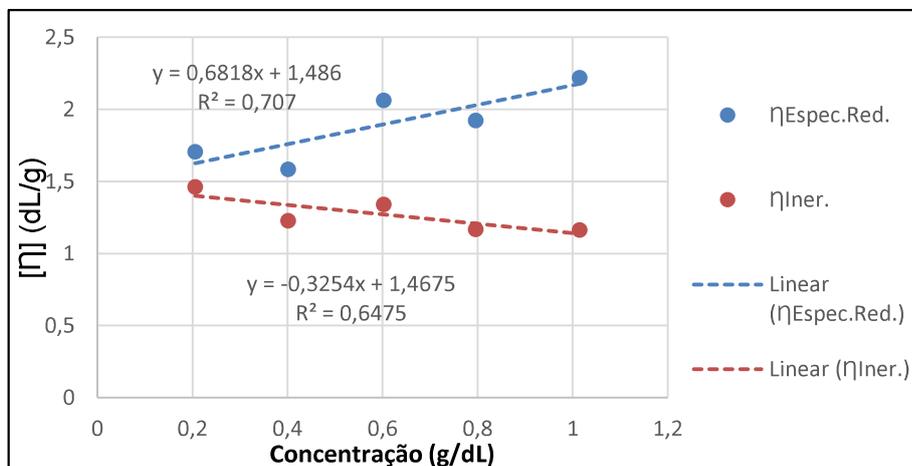
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_150d_IN



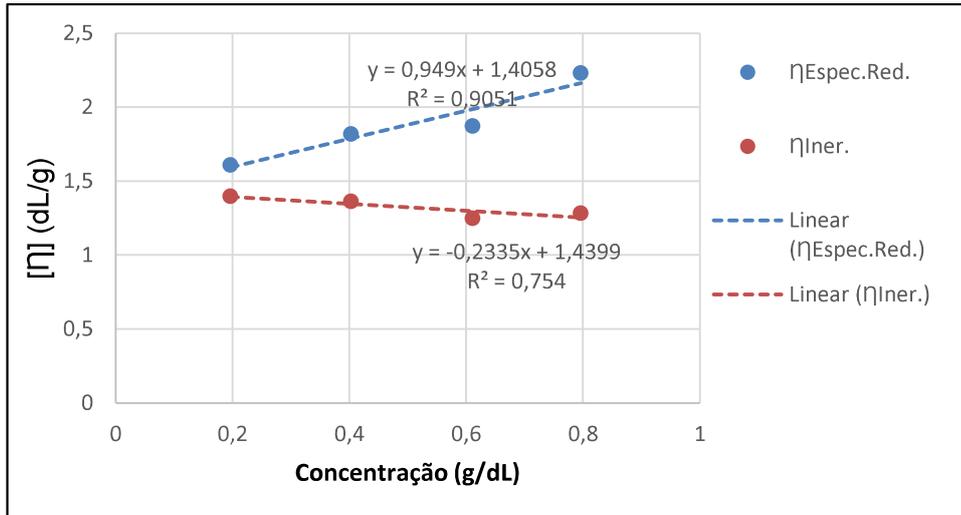
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN



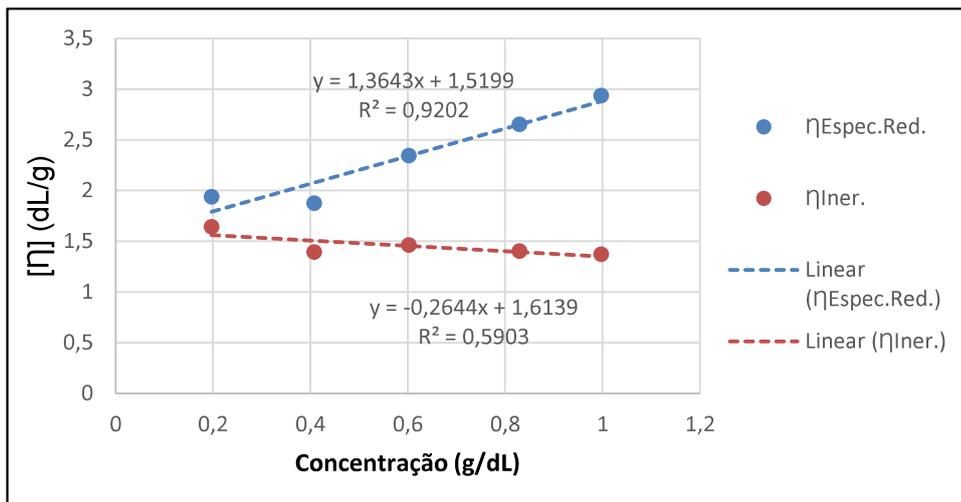
➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_150d_IN



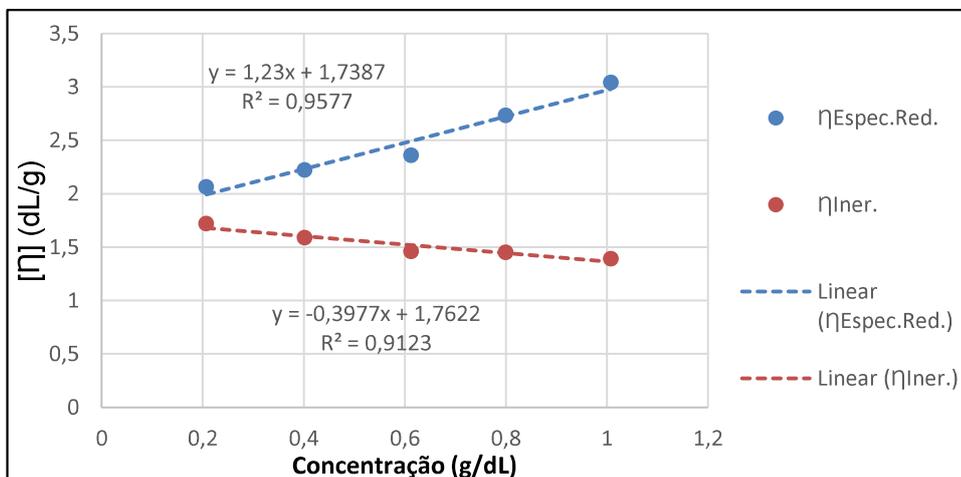
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_90d_TD



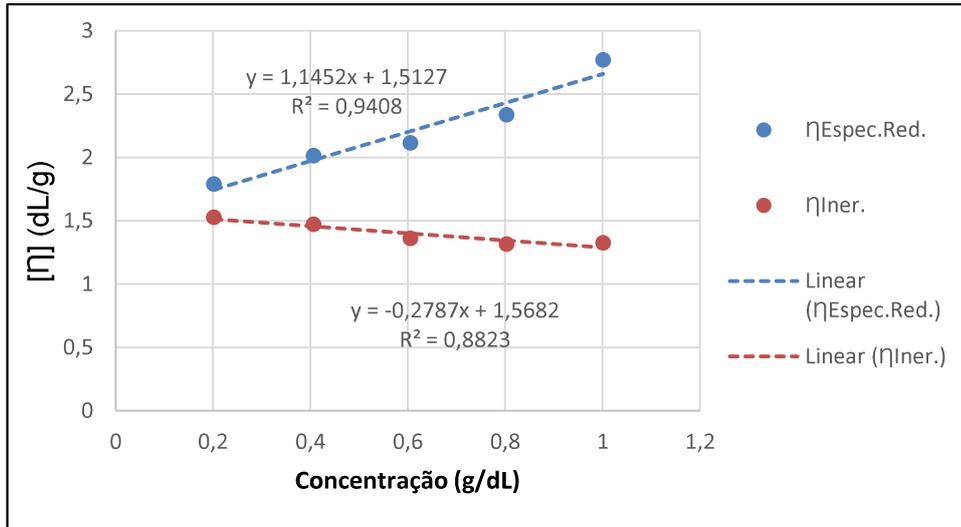
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_90d_TD



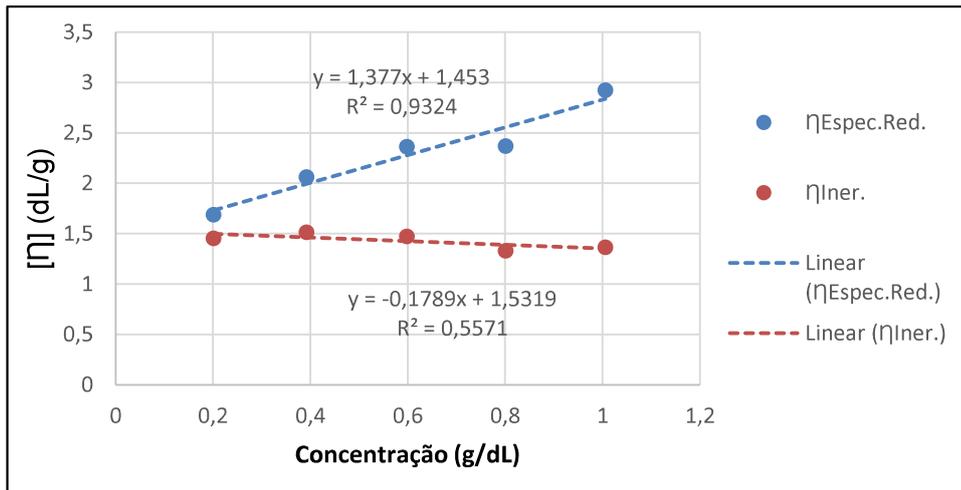
➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_90d_TD



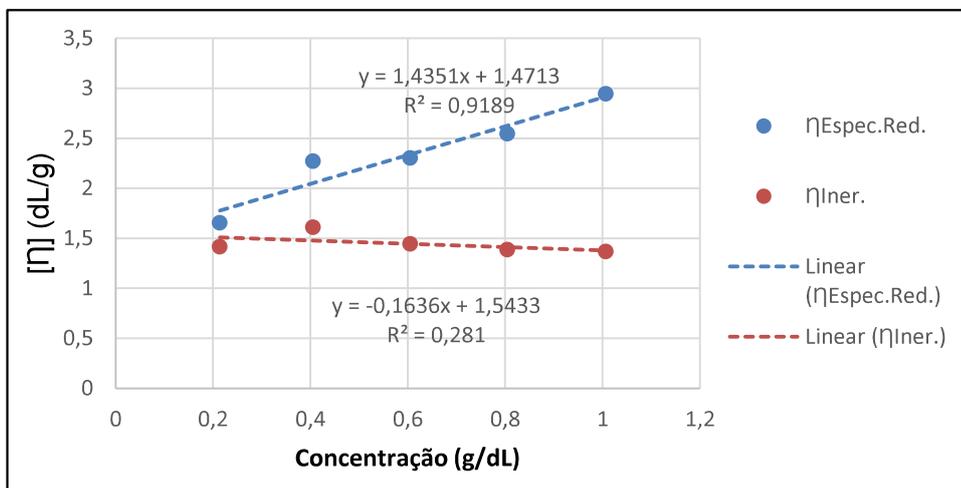
➤ Amostra: PEAD/PEBD_Puro_150d_TD



➤ Amostra: PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD

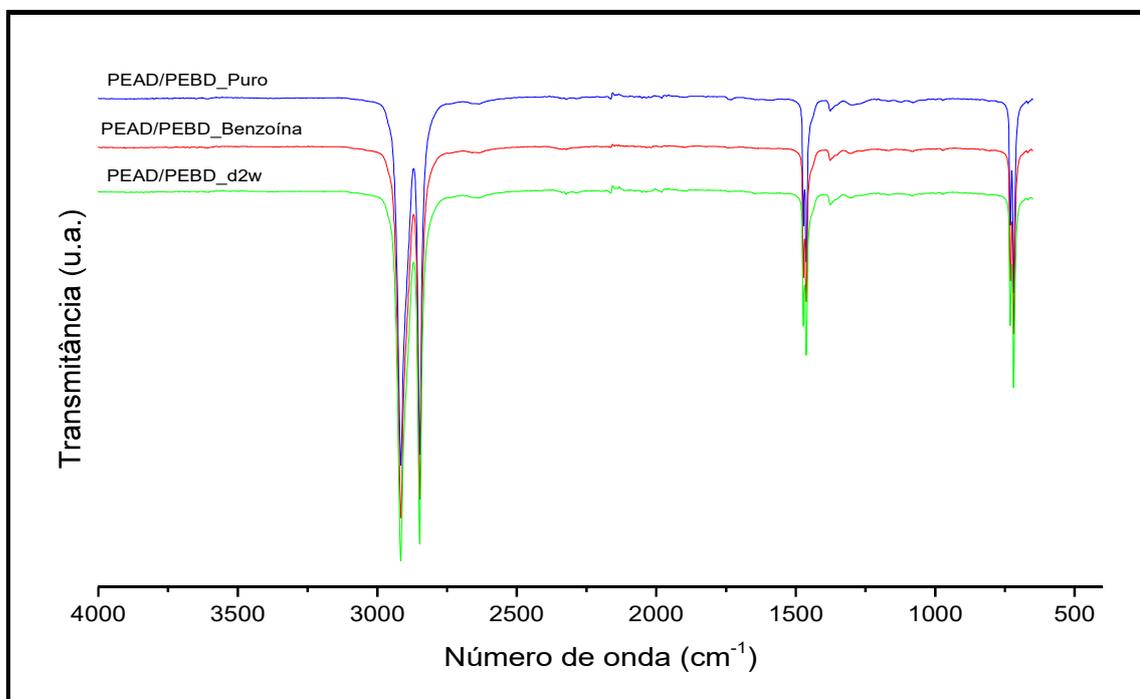


➤ Amostra: PEAD/PEBD_d2wTM_150d_TD

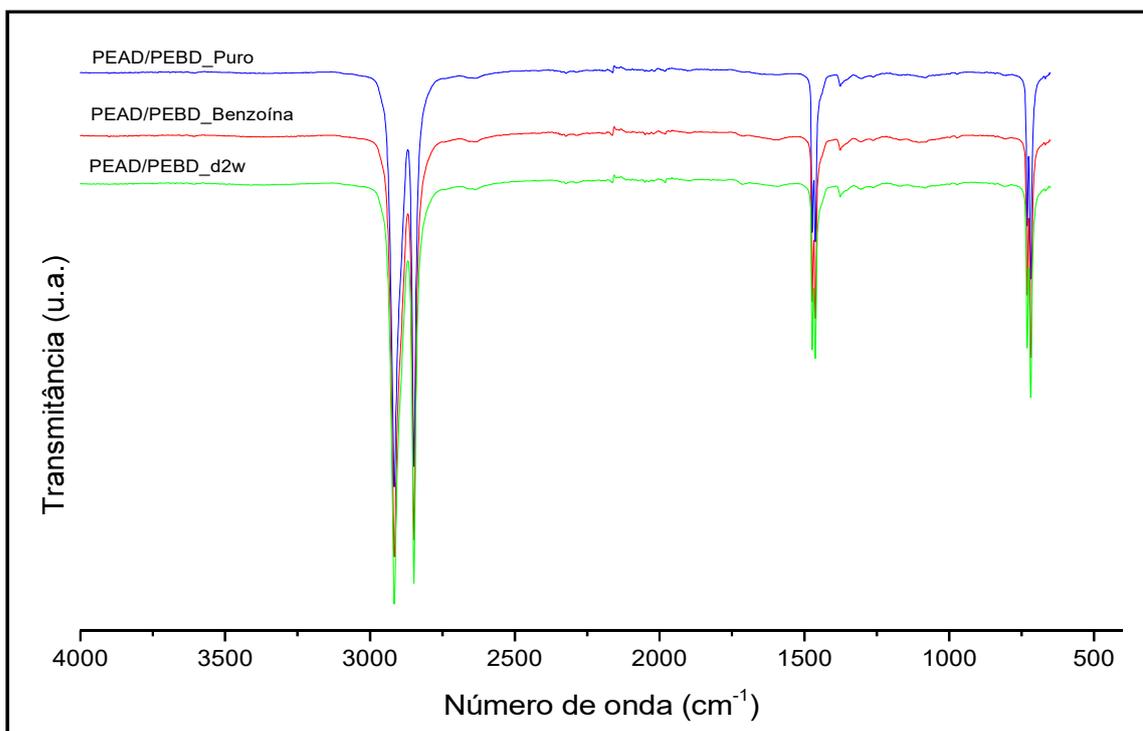


Anexo 2 – Espectros de FTIR dos filmes de PEAD/PEBD:

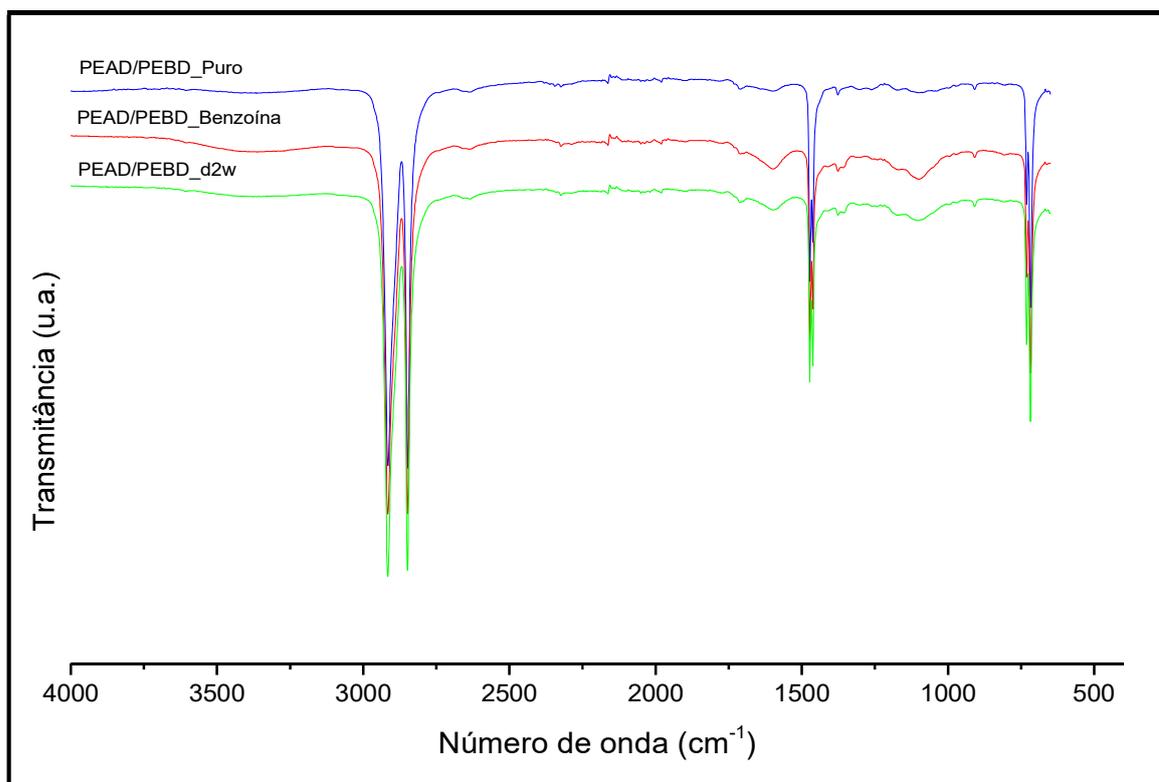
a) após o processamento por extrusão tubular:



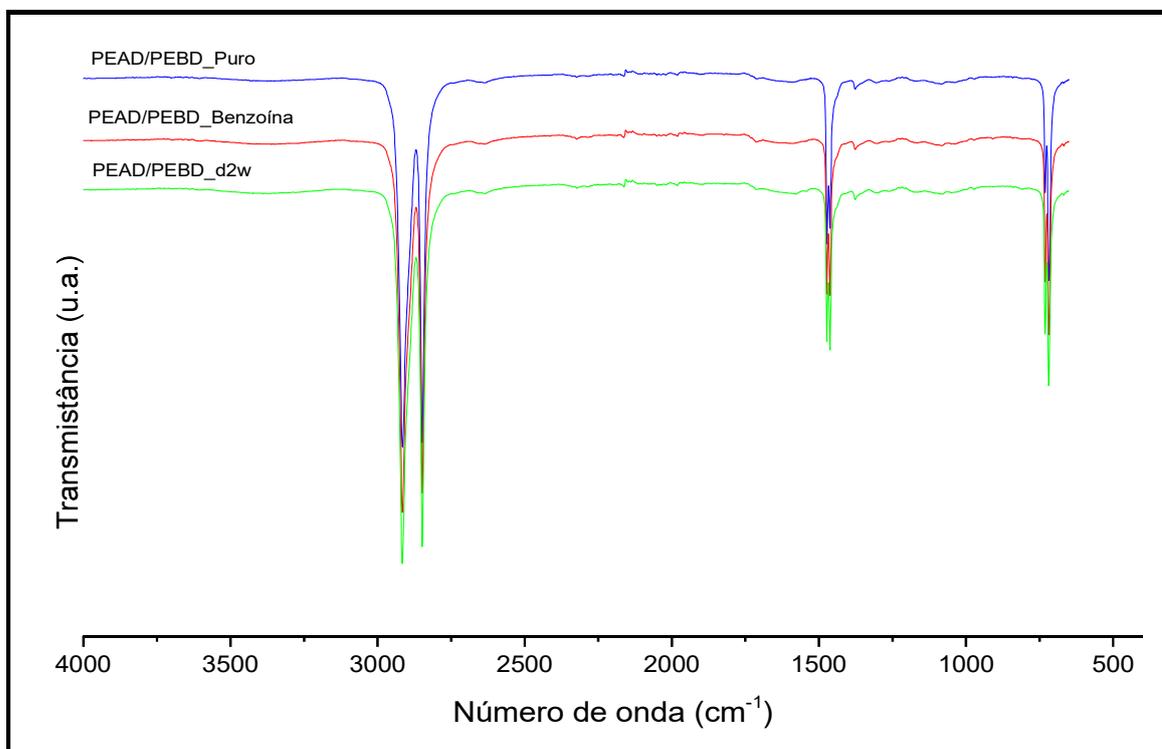
b) após 96 horas de exposição à câmara UV:



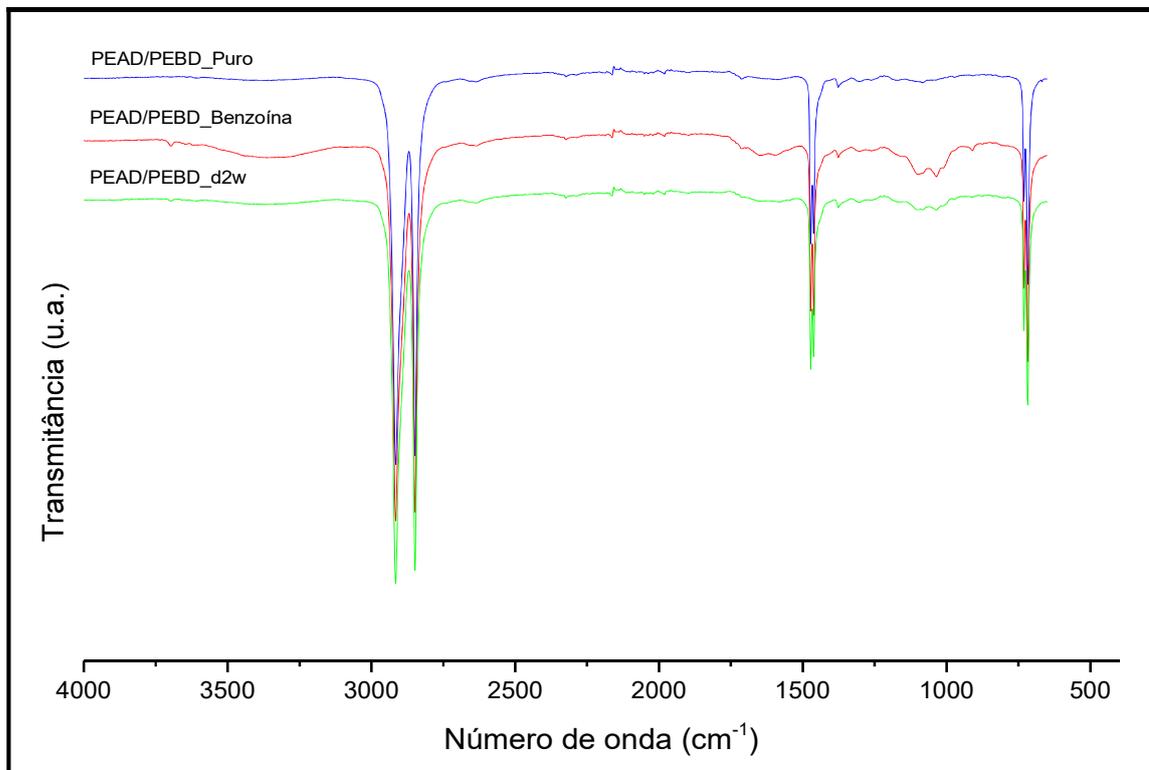
c) após 144 horas de exposição à câmara UV:



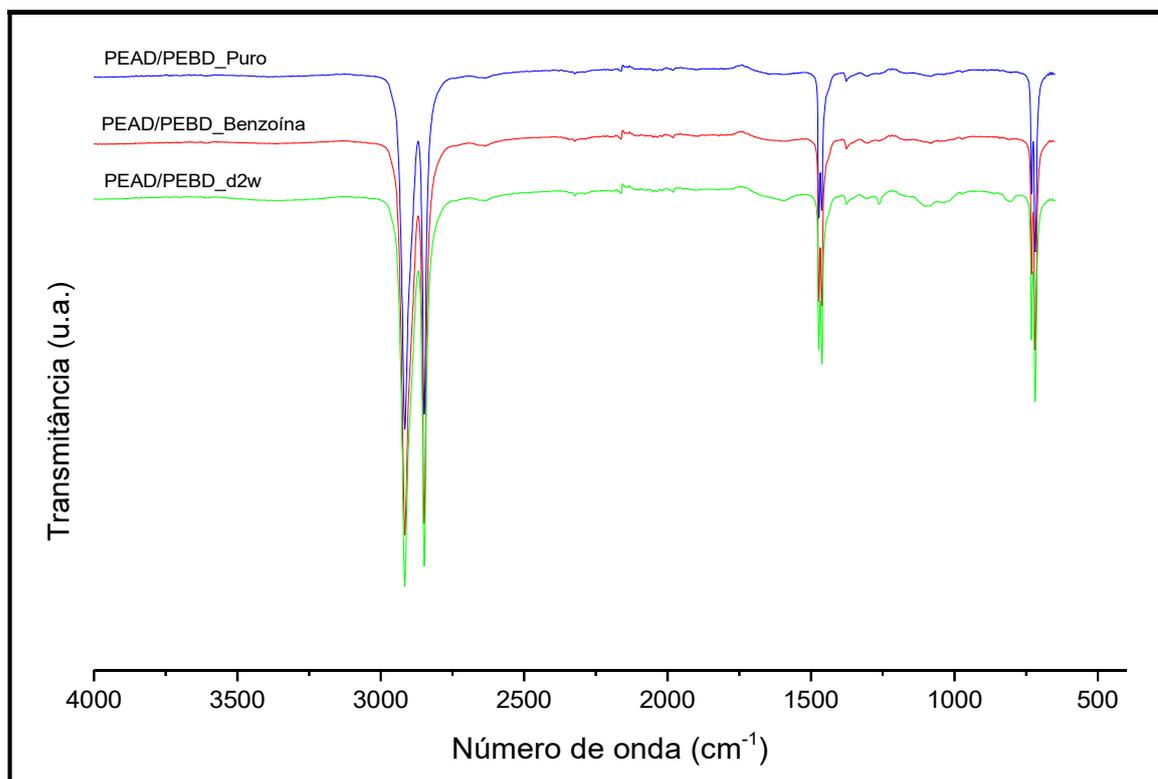
d) após 90 dias de exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS:



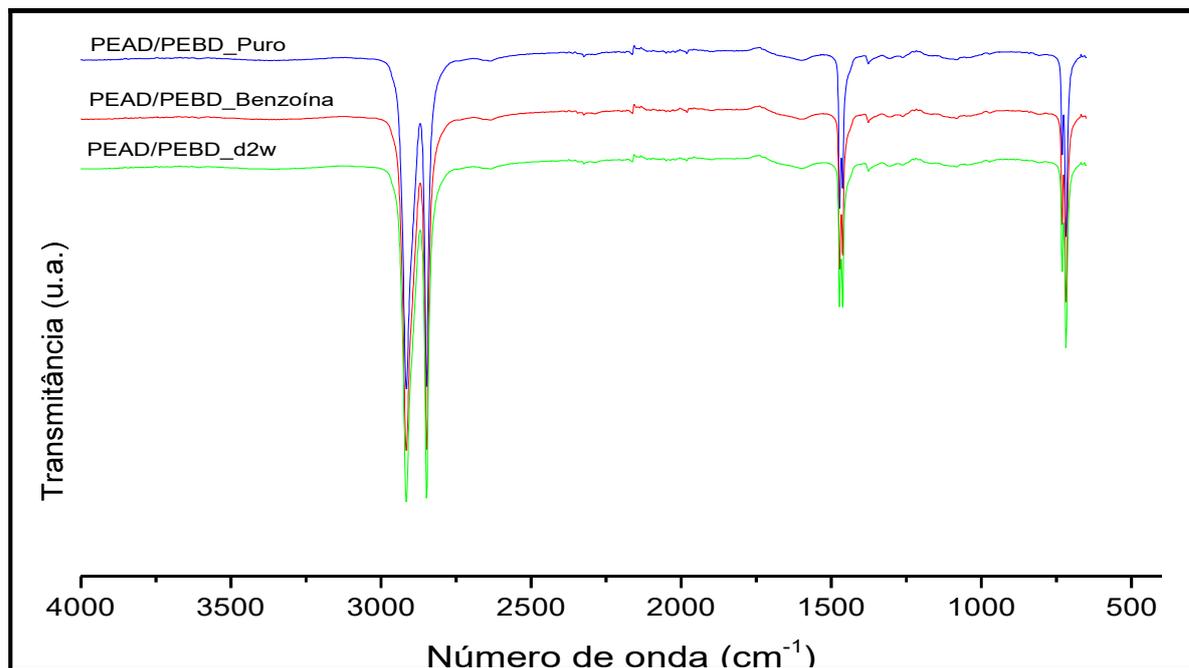
e) após 150 dias de exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS:



f) após 90 dias de exposição à termodegradação em estufa a 58°C:



g) após 150 dias de exposição à termodegradação em estufa a 58°C:



Anexo 3: IC e IV determinados para os filmes de PEAD/PEBD: (a) expostos à radiação em câmara UV, (b) expostos ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre/RS; (c) exposto à termodegradação em estufa a 58°C.

(a) IC e IV dos filmes de PEAD/PEAD expostos à radiação UV.

Amostra	IC	IV
PEAD/PEBD_Puro_96h_UV	0,2041	0,05625
PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV	0,2674	0,07024
PEAD/PEBD_d2w TM _96h_UV	0,2543	0,06171
PEAD/PEBD_Puro_144h_UV	0,3610	0,1057
PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV	0,4777	0,1676
PEAD/PEBD_d2w TM _144h_UV	0,4307	0,1572

(b) IC e IV dos filmes de PEAD/PEAD expostos ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS.

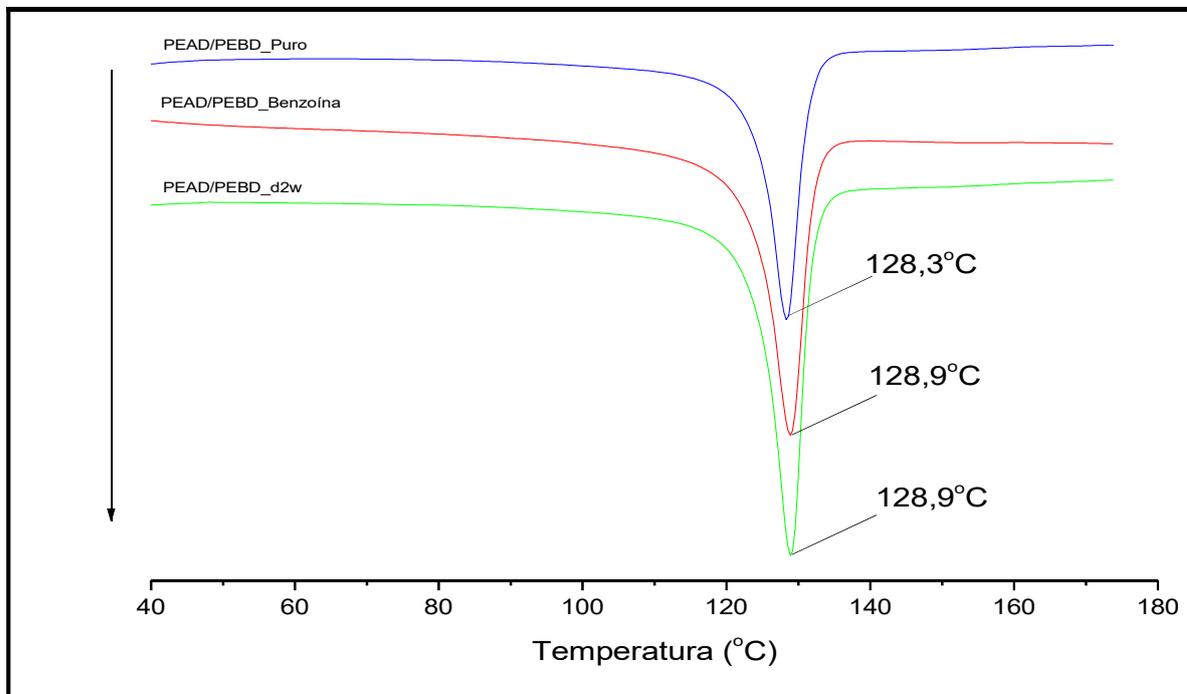
Amostra	IC	IV
PEAD/PEBD_Puro_90d_IN	0,2442	0,06645
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN	0,3064	0,07299
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_IN	0,2664	0,06374
PEAD/PEBD_Puro_150d_IN	0,3367	0,07771
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN	0,4675	0,1474
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_IN	0,2599	0,07883

(c) IC e IV dos filmes de PEAD/PEAD expostos termodegradação em estufa a 58°C.

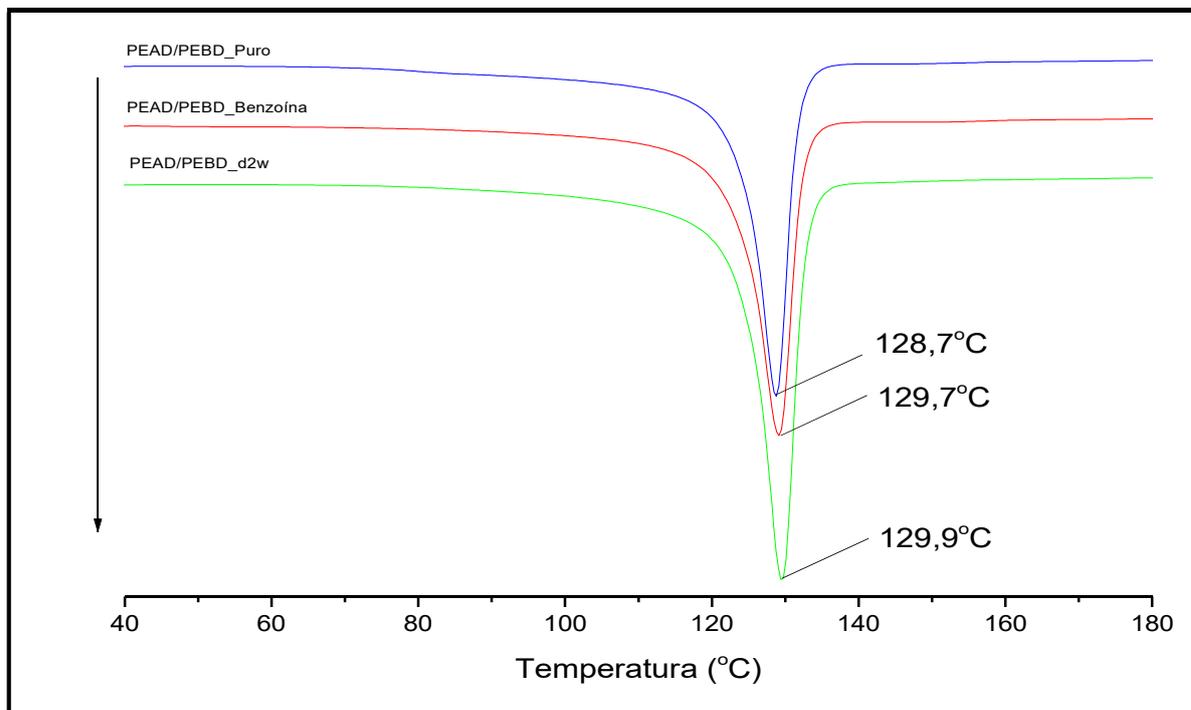
Amostra	IC	IV
PEAD/PEBD_Puro_90d_TD	0,0962	0,04637
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_TD	0,1259	0,05164
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_TD	0,1683	0,05947
PEAD/PEBD_Puro_150d_TD	0,1861	0,06118
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD	0,1714	0,05884
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_TD	0,1376	0,04551

Anexo 4 – Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento dos filmes de PEAD/PEBD avaliados:

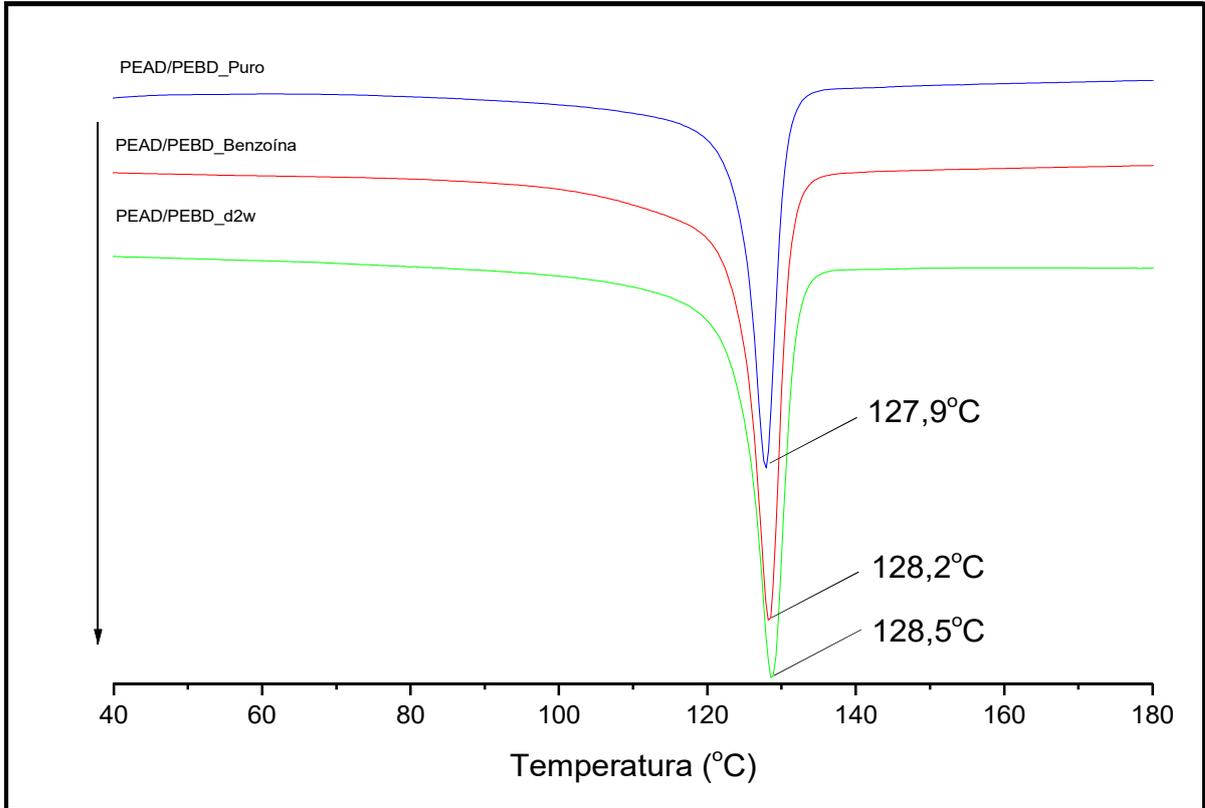
a) após processamento por extrusão tubular



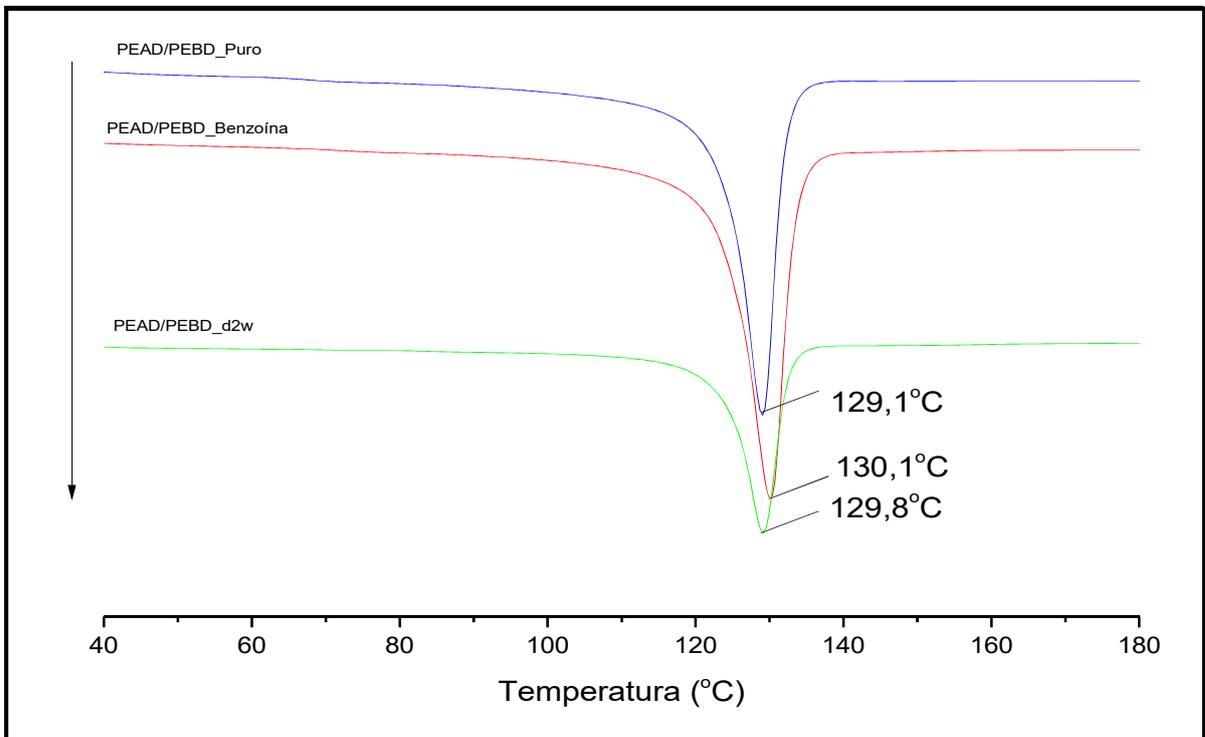
b) após 96 horas de exposição à radiação UV



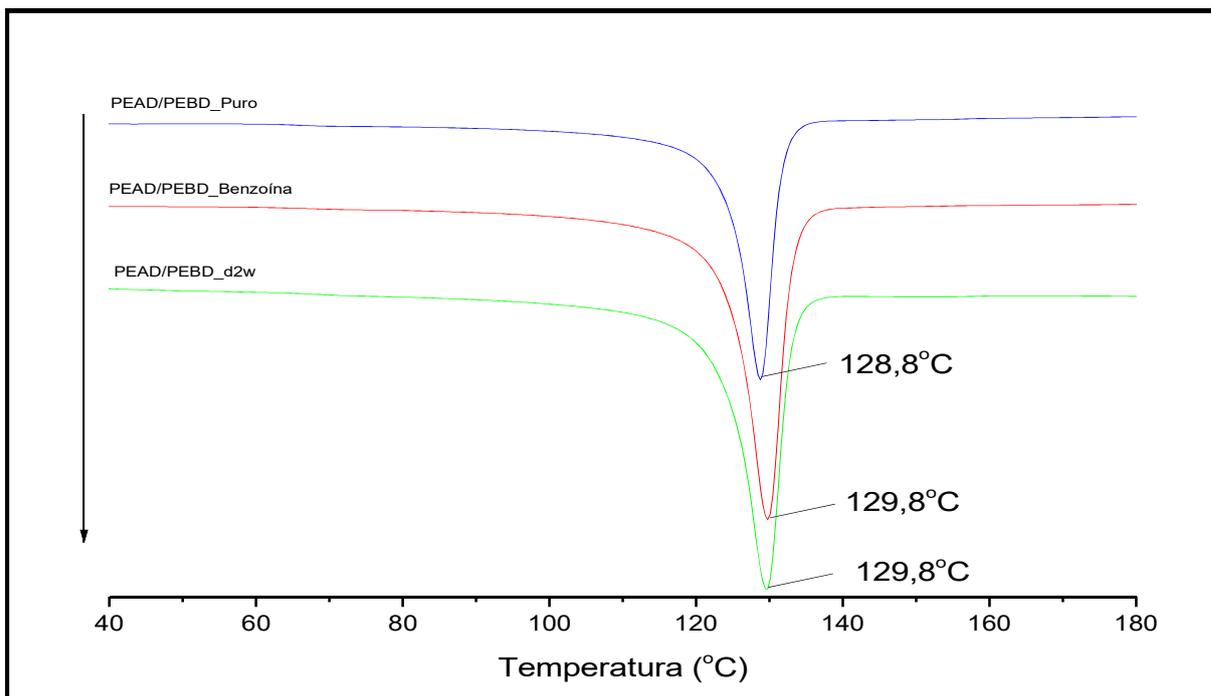
c) após 144 horas de exposição à radiação UV



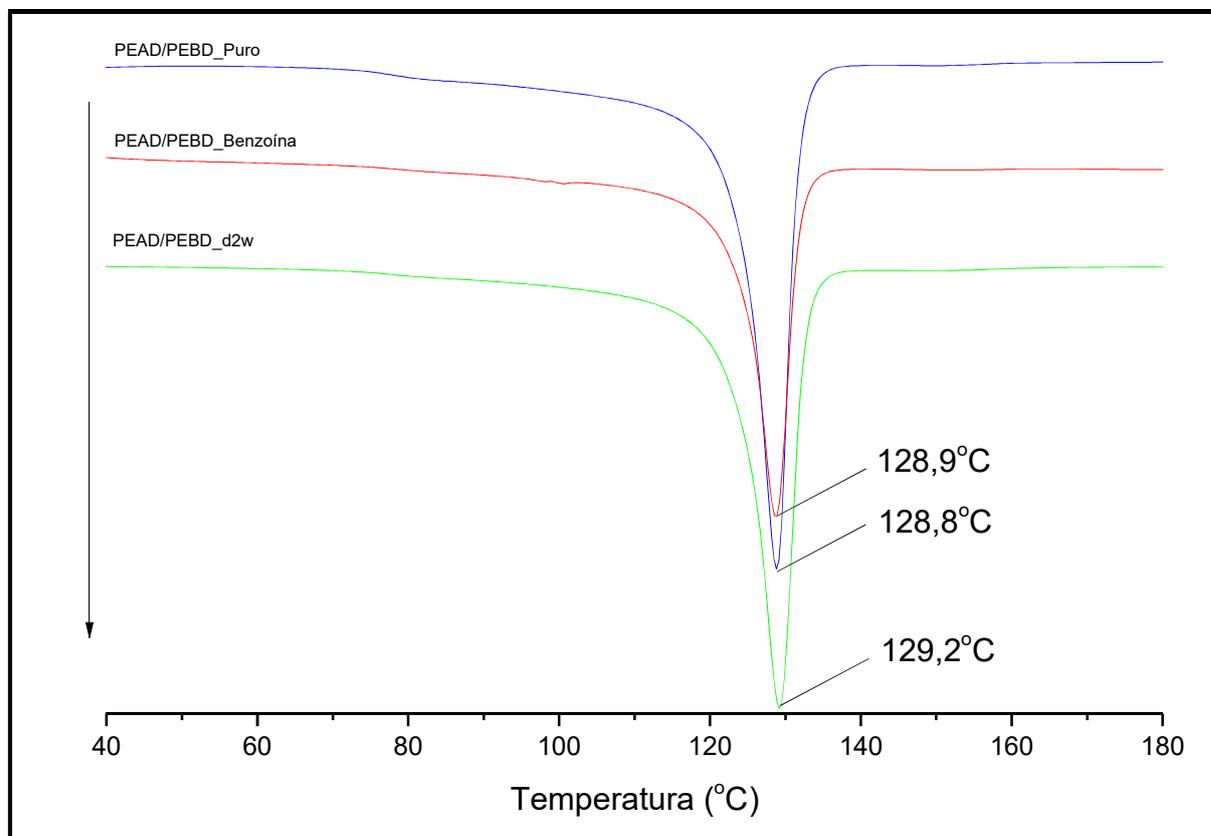
d) após 90 dias de exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS



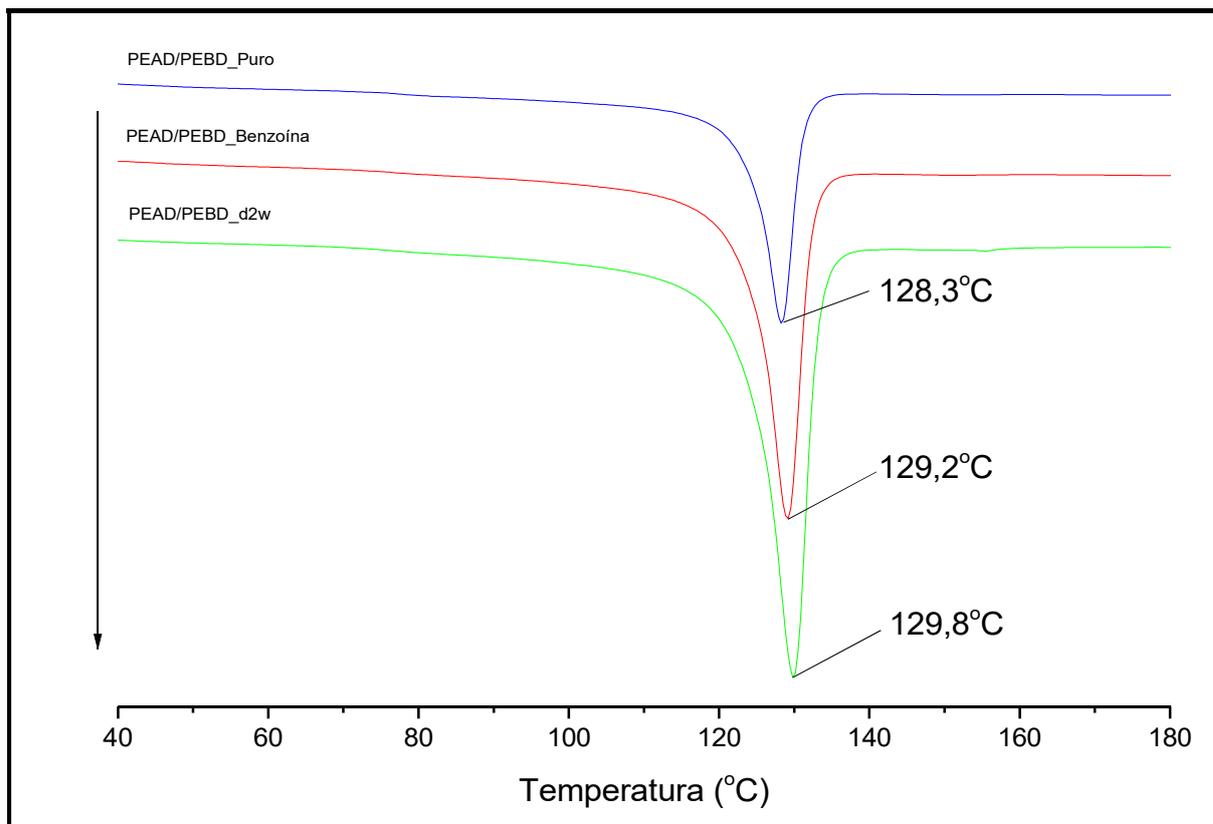
e) após 150 dias de exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS



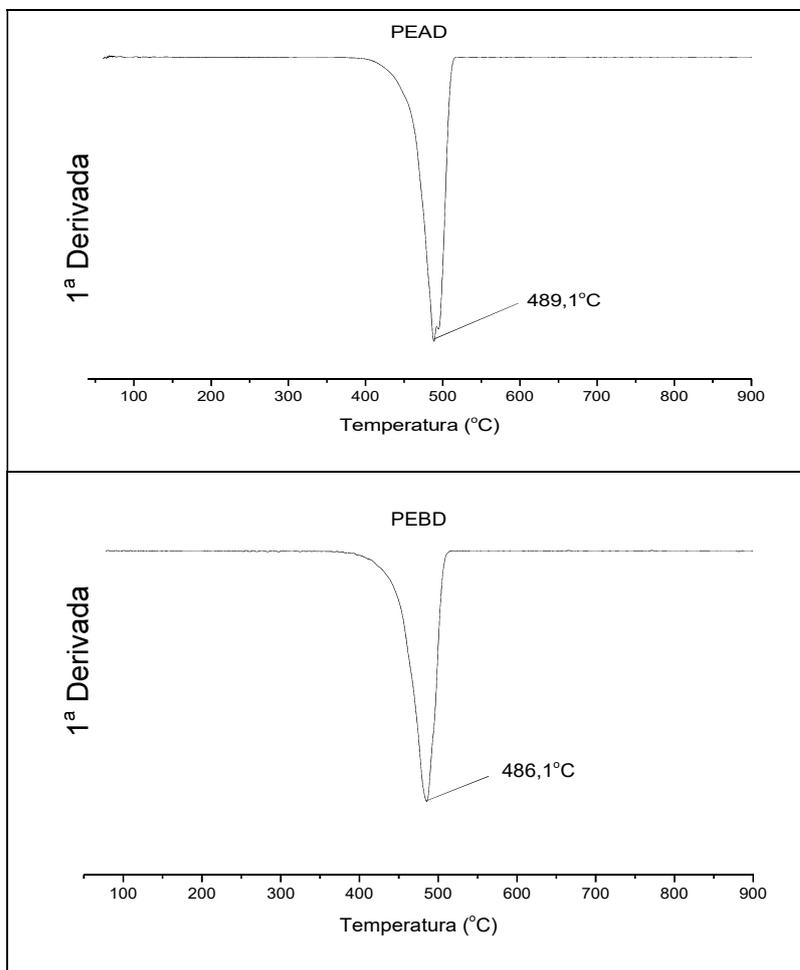
f) após 90 dias de exposição à termodegradação em estufa – 58°C



g) após 150 dias de exposição à termodegradação em estufa – 58°C



Anexo 5 – Gráficos de DTG para determinação da temperatura na qual se observa a taxa de máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA para o PEAD e para o PEBD:

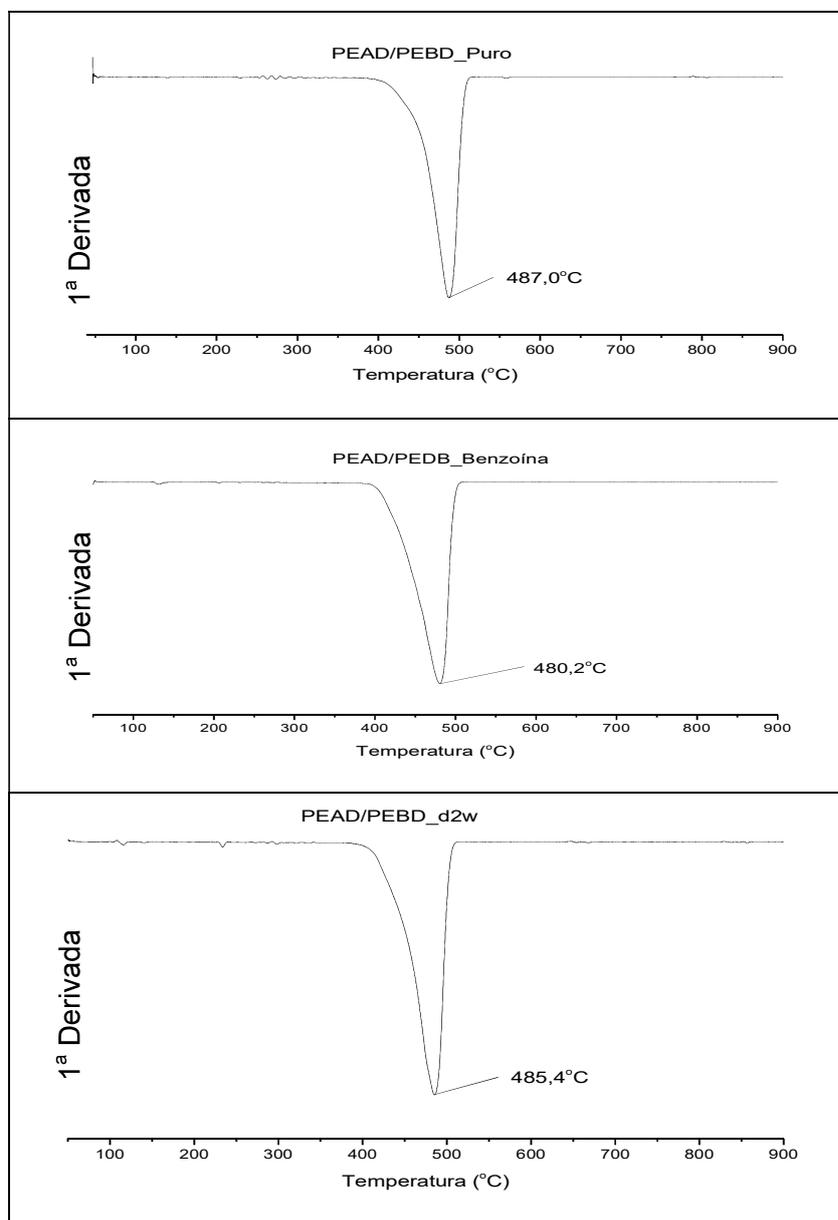


Quadro-resumo:

Amostras	Temperatura de taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA (°C)
PEAD	489,1
PEBD	486,1

Anexo 6 – Gráficos de DTG para determinação da temperatura na qual se observa a taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA:

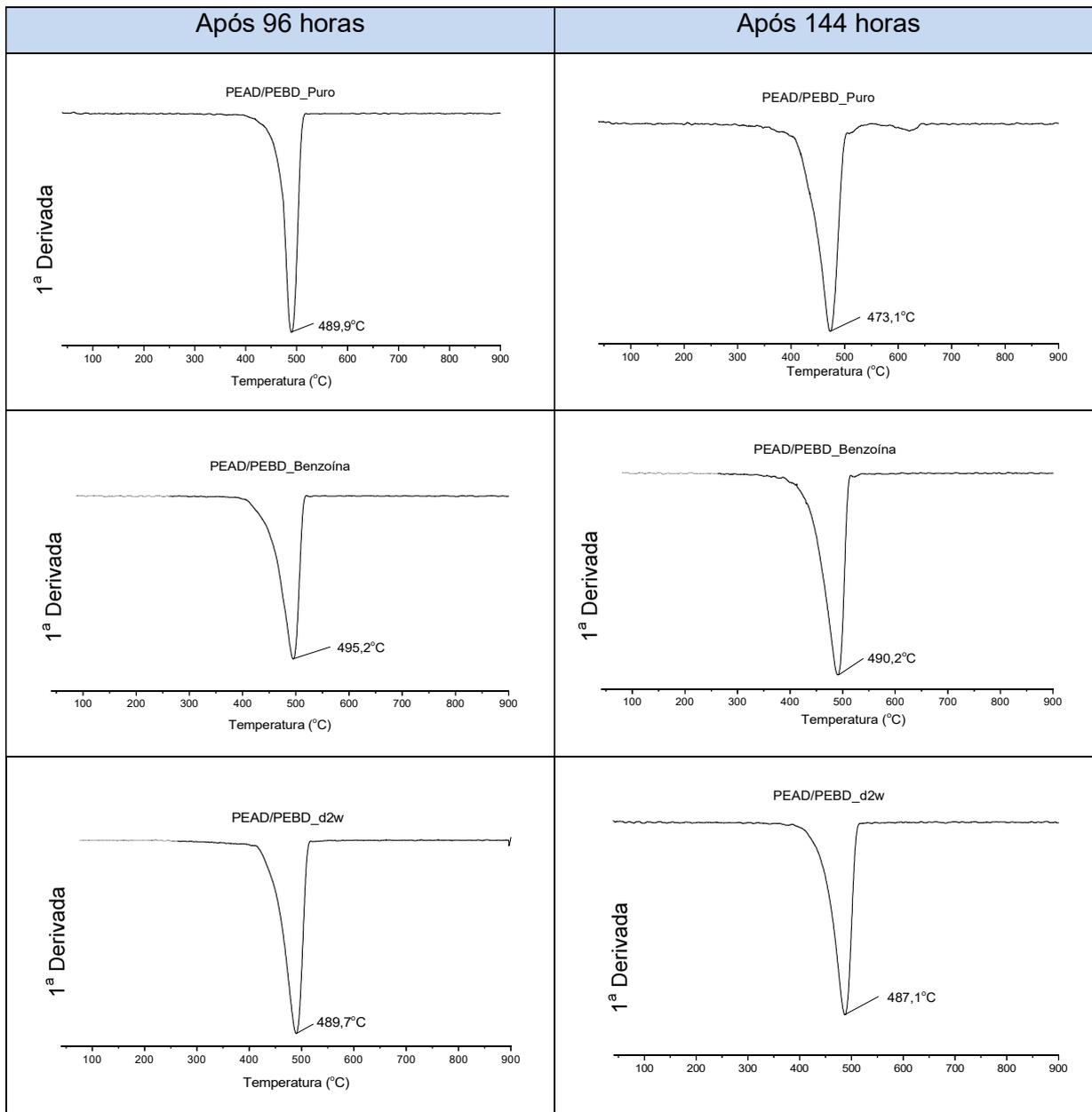
a) após o processamento por extrusão tubular



Quadro-resumo:

Amostras	Temperatura de taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA (°C)
PEAD/PEBD_Puro_pp	487,0
PEAD/PEBD_Benzoína_pp	480,2
PEAD/PEBD_d2w TM _pp	485,4

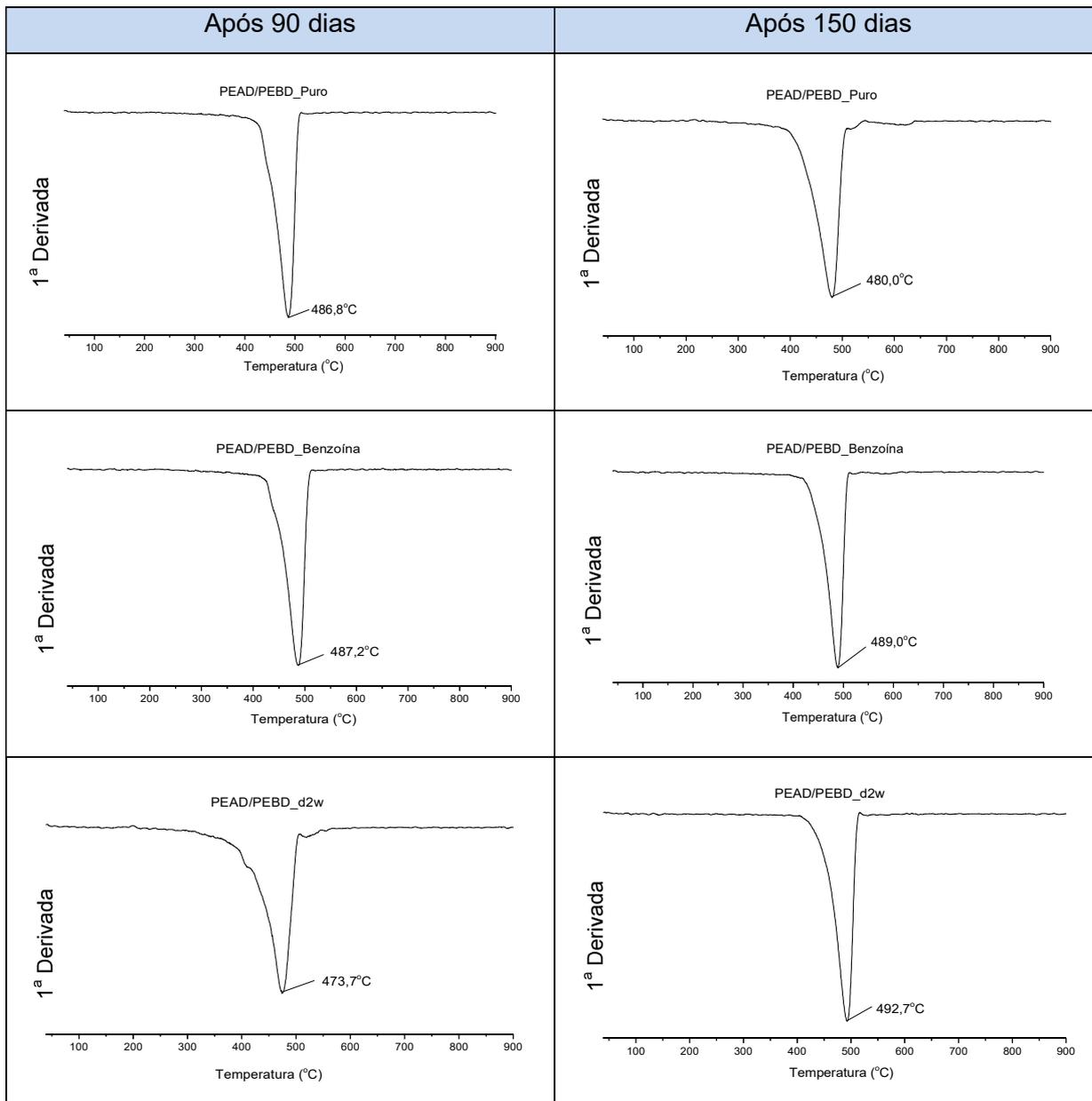
b) exposição à câmara UV



Quadro-resumo:

Amostras	Temperatura de taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA (°C)
PEAD/PEBD_Puro_96h_UV	489,9
PEAD/PEBD_Benzoína_96h_UV	495,2
PEAD/PEBD_d2w TM _96h_UV	489,7
PEAD/PEBD_Puro_144h_UV	473,1
PEAD/PEBD_Benzoína_144h_UV	490,2
PEAD/PEBD_d2w TM _144h_UV	487,1

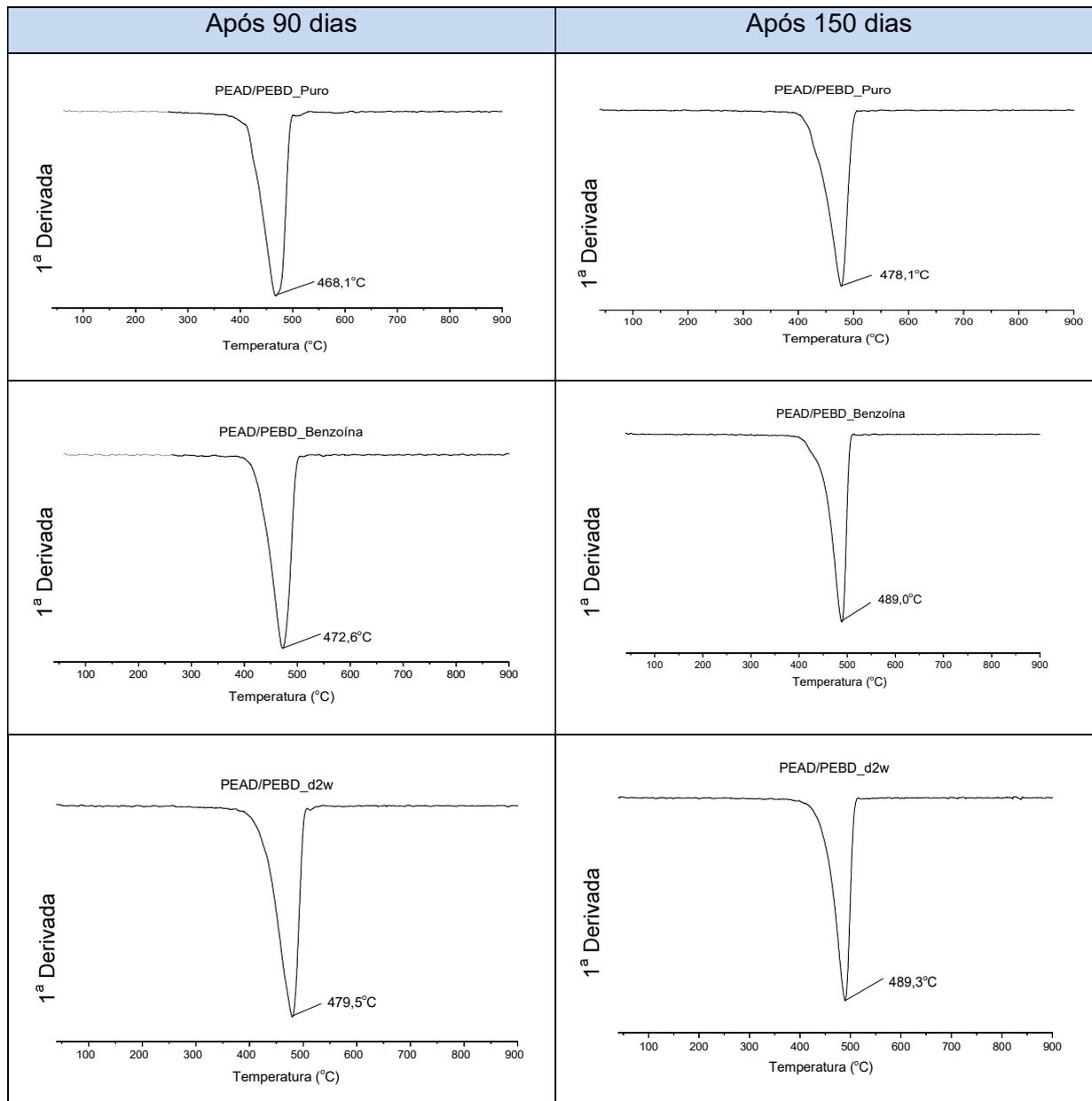
c) exposição ao intemperismo natural em Porto Alegre/RS



Quadro-resumo:

Amostras	Temperatura de taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA (°C)
PEAD/PEBD_Puro_90d_IN	486,8
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_IN	487,2
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_IN	473,7
PEAD/PEBD_Puro_150d_IN	480,0
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_IN	489,0
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_IN	492,7

d) exposição à termodegradação em estufa a 58°C



Quadro-resumo:

Amostras	Temperatura de taxa máxima de decomposição térmica no principal evento do TGA (°C)
PEAD/PEBD_Puro_90d_TD	468,1
PEAD/PEBD_Benzoína_90d_TD	472,6
PEAD/PEBD_d2w TM _90d_TD	479,5
PEAD/PEBD_Puro_150d_TD	478,1
PEAD/PEBD_Benzoína_150d_TD	489,0
PEAD/PEBD_d2w TM _150d_TD	489,3