

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PRISCILLA DE SOUZA LIMA

**POLÍMEROS ADITIVADOS COM CATALISADORES PRÓ-DEGRADANTES –
UMA ALTERNATIVA OU UM PROBLEMA?**

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PRISCILLA DE SOUZA LIMA

**POLÍMEROS ADITIVADOS COM CATALISADORES PRÓ-DEGRADANTES –
UMA ALTERNATIVA OU UM PROBLEMA?**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso
de Química Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Porto Alegre, 2008

AGRADECIMENTOS

À Professora Sônia Nachtigall pela orientação, apoio e ajuda prestada durante a realização desse projeto.

À Lugiplast Indústria e Comércio de Produtos Plásticos, pelas amostras fornecidas.

A minha família e ao meu namorado Daniel Caparrós pelo constante apoio e compreensão.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS.....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS.....	8
3.1.1. Degradação Oxidativa.....	9
3.1.2. Biodegradação.....	12
3.1.3. Mecanismo de biodegradação.....	13
3.1.4. Mecanismo da Degradação Catalisada por Metais.....	15
3.2. ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES.....	16
3.2.1. Descrição dos produtos.....	16
3.2.2. Mecanismo de ação dos aditivos pró-degradantes.....	16
3.2.3. Degradação programada do polímero aditivado.....	17
3.3. PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS - UMA VISÃO GERAL.....	18
3.5. DESTINOS DO LIXO PLÁSTICO.....	20
4. METODOLOGIA.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 ANÁLISES DO ADITIVO:.....	27
5.2. PROPRIEDADES DOS FILMES ENVELHECIDOS:.....	28
5.3. EFEITO DA PRESENÇA DO FILME ADITIVADO NO SOLO.....	32
5.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE RECICLAGEM.....	34
5.5. DISCUSSÃO SOBRE A DISPOSIÇÃO FINAL DOS POLÍMEROS ADITIVADOS.....	39
6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	40
7. REFERÊNCIAS.....	42

1. INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros sintéticos tem trazido grandes benefícios à sociedade moderna. Algumas das características gerais dos polímeros termoplásticos que os tornam atrativos para a maioria dos usos comuns estão associados à sua força e resistência, durabilidade e longa vida, baixo peso, excelente barreira contra água e gases, resistência à maioria dos agentes químicos, excelente processabilidade e baixo custo. Essas propriedades, que fazem com que esses materiais sejam escolhidos para várias aplicações, são também um problema ao final da vida útil desses produtos, especialmente quando usados na forma de sacolas e outras embalagens. A sua inércia inerente permite que persistam no ambiente e o seu baixo custo fazem com que sejam altamente descartáveis. A partir de 1970 tornou-se evidente que as vantagens técnicas dos produtos fabricados com polímeros tornavam-se desvantagens quando eles, no fim de sua vida útil, apareciam como lixo acumulado no ambiente. O problema se torna ainda maior quando se considera que alguns itens de embalagens plásticas, após seu descarte indevido, são também prejudiciais à vida animal ^[1,2].

Os polímeros sintéticos, de uma forma geral derivados do petróleo, não são biodegradáveis, por apresentarem ligações covalentes C-C de alta energia e longas cadeias moleculares que impedem os microrganismos de atuarem ou os torna incapazes de proceder à sua metabolização. É possível tornar biodegradáveis polímeros como as poliolefinas adicionando-se às mesmas aditivos pró-degradantes durante a formulação ^[15,16,18,19]. Esses aditivos contêm metais de transição e são capazes de acelerar a oxidação das cadeias poliméricas e, como consequência, reduzir sua massa molar, introduzindo grupos oxigenados. Essa degradação oxidativa acelerada ocorre sob ação da radiação UV, do calor e de tensões mecânicas. Os fragmentos produzidos, “ricos” em grupos oxigenados, podem ser biodegradados por um grande número de enzimas. Os aditivos pró-degradantes são adicionados na forma de concentrados (*masterbatches*) durante o processamento de filmes e resinas poliolefínicas ^[3].

O fato de que os aditivos pró-degradantes são fabricados a partir de metais de transição é muito importante na utilização destes materiais, pois seu uso pode provocar contaminação dos ambientes nos quais esse material for depositado (solo, água), prejudicando a vida animal e vegetal, ou interferir nos processos de reciclagem pós-consumo. As discussões da destinação correta do lixo e as questões de reutilização do plástico para

reciclagem ou para produção de energia tornam a utilização desses aditivos uma escolha polêmica.

A pesquisa e a tecnologia na área de polímeros biodegradáveis vem crescendo no mundo, porque cada vez mais é necessário fundamentar o desenvolvimento em bases sustentáveis. Porém, a falta de informações e de estudo sobre o uso de aditivos contendo metais de transição, bem como o conhecimento das normas reguladoras existentes, somado a um uso indiscriminado, pode resultar em efeitos nocivos ao meio ambiente. Espera-se, com os resultados deste trabalho, contribuir com novas informações que subsidiem a discussão sobre a viabilidade ou não do uso de polímeros contendo aditivos à base de metais de transição.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Estudo das propriedades e usos do polietileno oxidegradável contendo aditivo à base de cobalto.

Objetivos específicos:

- Análise do aditivo.
- Estudo das propriedades do polietileno oxidegradável.
- Avaliação dos efeitos da destinação usual dos polímeros aditivados
 - * Reciclagem
 - * Compostagem
- Discussão sobre as vantagens e desvantagens do uso do PE oxidegradável.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A maior parte dos polímeros tem grande durabilidade, de fato é essa propriedade que permite que eles possam competir com outros materiais tais como vidros e metais nas aplicações e usos diversos. Entretanto, essa longevidade trouxe problemas. Em anos recentes ambientalistas tornaram-se cada vez mais preocupados com os resíduos poliméricos descartados na natureza. Embora esses resíduos representem, atualmente, uma porcentagem relativamente pequena do total de resíduos sólidos gerados, eles são altamente visíveis, principalmente devido ao seu uso generalizado como embalagens. Como resultado disso a atenção tem sido deslocada no sentido oposto ao da durabilidade dos polímeros, em estudos que buscam a degradação dos polímeros provocada por fatores ambientais como a luz do sol e os microorganismos do solo ^[8].

3.1. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de um polímero ocorre quando o mesmo sofre uma modificação química estrutural que altera seu desempenho. Os eventos causadores da degradação dependem do tipo de polímero, da forma de processamento e de seu uso. O processo de iniciação dessas reações pode ser térmico, mecânico, químico, fotoquímico ou por radiação de alta energia. Qualquer que seja o tipo de iniciação, a primeira etapa da degradação sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em grupos laterais. Esse rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. As espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. Todas as formas de iniciação implicam fornecer energia para o rompimento de ligações químicas ^[9,7].

Em geral, polímeros de condensação, que contêm grupos funcionais na cadeia principal (poliésteres, poliamidas, poliuretanas), estão muito mais sujeitos à hidrólise e biodegradação do que as poliolefinas. As poliolefinas são particularmente sensíveis à foto-oxidação ^[7]. A luz do sol acelera os processos de degradação e esse efeito pode ser aumentado pela presença de poluentes atmosféricos.

A degradação dos polímeros ou macromoléculas pode ocorrer por ação de fatores químicos ou físicos (abiótica), e por ação de microorganismos (biótica). De um modo geral, o mecanismo simplificado de degradação abiótica e biótica dos polímeros sintéticos comuns pode seguir o esquema proposto na Figura 1^[4]. Dependendo da estrutura do polímero, sua degradação na fase abiótica pode ocorrer por meio de reação de oxidação, de hidrólise ou

ambas. Os produtos dessas reações são adequados ao metabolismo de fungos e bactérias. Na primeira fase é fundamental que haja decréscimo de massa molar, com conseqüente deterioração das propriedades mecânicas e formação de novos grupos químicos na cadeia principal, como apresentado na Figura 1.

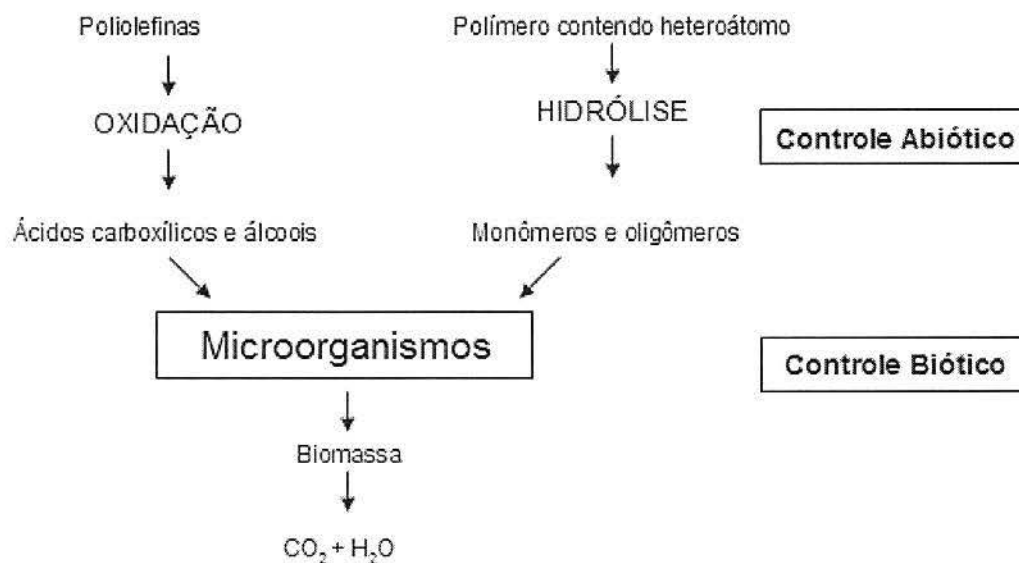


Figura 1: Mecanismo Simplificado da degradação de polímeros sintéticos^[4]

3.1.1. Degradação Oxidativa

Embora todos os polímeros degradem em altas temperaturas sem a presença de ar, a degradação é quase sempre mais rápida na presença de oxigênio. A oxidação de polímeros é normalmente auto-acelerada, isto é, a velocidade é lenta ou até mesmo insignificante até certo momento onde começa a ser gradualmente acelerada, chegando a um valor constante. A adição de um iniciador normalmente acelera a parte lenta da auto-aceleração induzindo o tempo da reação. A adição de estabilizantes e antioxidantes estende esse tempo. As poliolefinas se caracterizam pela degradação oxidativa na etapa abiótica do processo, porém polímeros de condensação também podem degradar por esse mecanismo.

Nas Figuras 2 e 3 estão representadas, respectivamente, as reações que ocorrem no processo de auto-oxidação de uma poliolefina e um esquema do ciclo auto-catalítico desse processo. Na etapa (1), Figura 2, a forma de energia para obtenção dos radicais, como já foi dito, pode ser térmica, mecânica, fotoquímica, etc, e leva à quebra de uma ligação covalente. A etapa (2) é um processo de emparelhamento de radicais, tem baixa energia de ativação e ocorre facilmente. Já na reação da etapa (3), ocorre nova quebra de ligação (carbono-

hidrogênio), representando alta energia de ativação. Na maioria dos polímeros, sob pressão normal de oxigênio, a velocidade desta etapa determina a velocidade total da reação de oxidação [7]. A cada seqüência cíclica de reações (2) e (3), uma molécula de oxigênio é absorvida e leva à formação de um hidroperóxido. Nas etapas de propagação novas cadeias poliméricas são atacadas, formando-se finalmente um grande número de macromoléculas oxidadas em cada ciclo.

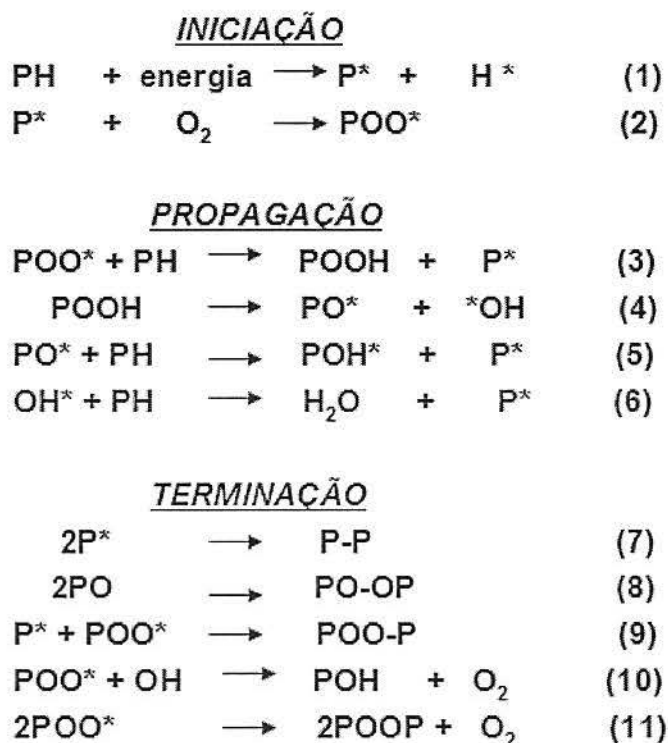


Figura 2: Esquema de reações ocorridas no processo de auto-oxidação dos polímeros. PH representa uma cadeia polimérica [3].

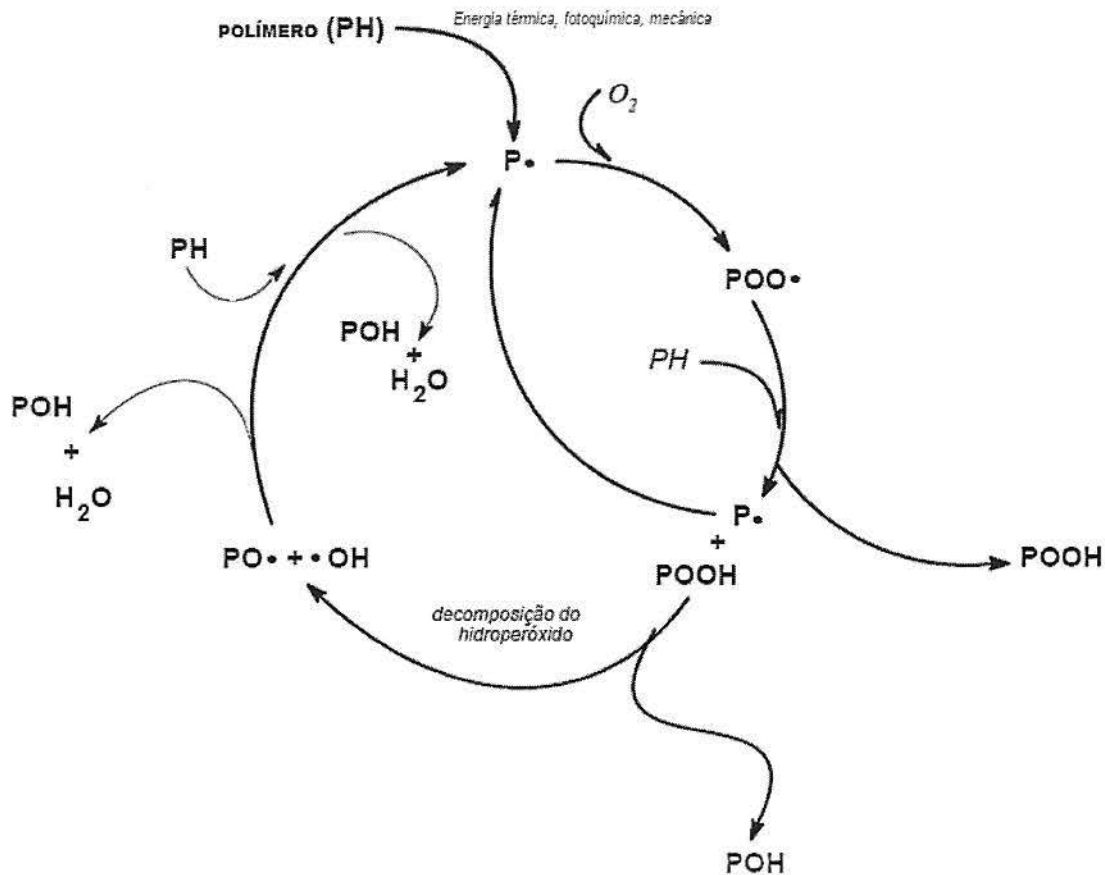


Figura 3: Ciclo auto-catalítico representando o processo de auto-oxidação de polímeros. PH representa uma cadeia polimérica [9].

Com relação às mudanças nas propriedades dos polímeros, pode-se dividir o processo de degradação em três estágios, sendo o inicial chamado de período de indução, conforme demonstrado na Figura 4 [5]. Durante o período de indução as propriedades mecânicas não sofrem alterações, de modo que o material suporta satisfatoriamente as tensões impostas enquanto está sendo utilizado. Nesta etapa, os aditivos antioxidantes estão atuando e sendo consumidos. Além disso, nestas condições, não há ataque biológico, pois as ligações covalentes são de alta energia e a cadeia polimérica ainda é muito resistente. No segundo estágio, com a ocorrência da oxidação, o polímero sofre desintegração física até tornar-se muito frágil, com perda significativa das propriedades, tendo sua função comprometida. Finalmente, no terceiro estágio, com a ocorrência da oxidação e diminuição da massa molar, dá-se a assimilação biológica dos fragmentos gerados. Segundo Scott [5], um polímero degradável deve apresentar um comportamento previsível e de acordo com tempos pré-determinados para cada uma dessas etapas.

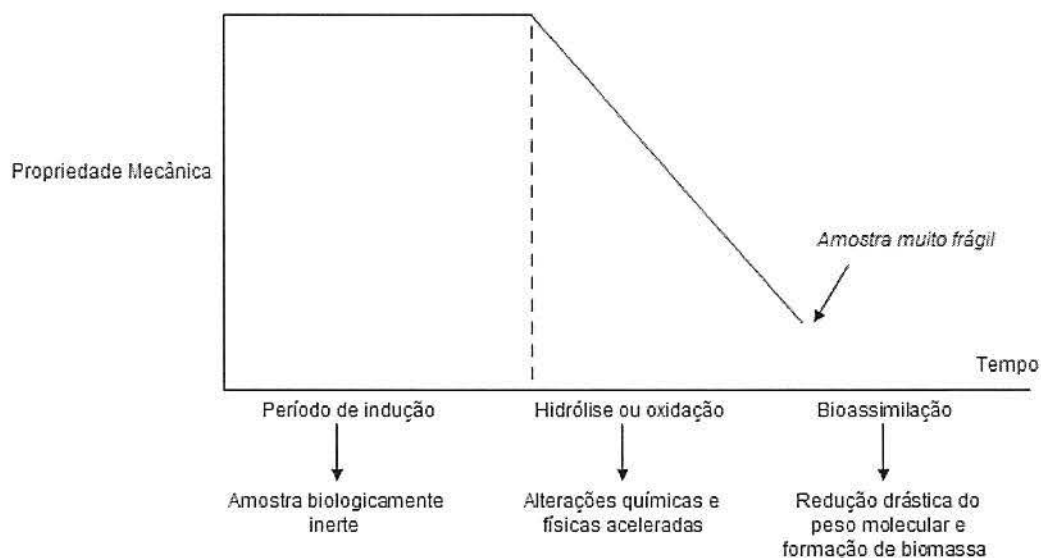


Figura 4 – Variação das propriedades mecânicas de um material plástico degradável com o passar do tempo [5].

3.1.2. Biodegradação

Biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microorganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados [27].

É geralmente reconhecido que poliolefinas são “bioinertes”, ou seja, elas são altamente resistentes à assimilação por microorganismos tais como fungos, bactérias e outros. Isto não é uma surpresa visto que as superfícies dos materiais constituídos por poliolefinas são hidrofóbicas e inibem o crescimento de microorganismos. Particularmente, a resistência do polietileno ao ataque biológico ou degradação biótica é relacionada ao fato de ele ser hidrofóbico, ter repelência à água, alta massa molar e carência de grupos funcionais reconhecidos pelos sistemas microbiológicos e enzimáticos. Todas estas propriedades limitam as aplicações nas quais o atributo da biodegradação é desejado [15,6]. Entretanto tem sido observado que produtos da oxidação de poliolefinas e particularmente de polietileno são biodegradáveis [6,15,16,18,19]. Tais produtos têm valores de massa molar que são significativamente reduzidos e a presença de grupos polares contendo oxigênio, tais como ácidos, alcoóis e cetonas. Em resumo a oxidação leva à rápida perda de massa molar e ao desenvolvimento de superfícies hidrofílicas. A redução dos valores de massa molar

combinada com a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio leva à biodegradação [22].

3.1.3. Mecanismo de biodegradação

No mecanismo de biodegradação de poliolefinas, a massa molar representa um sério problema. Devido ao tamanho das moléculas elas não podem entrar na célula, tornando-se assim inacessíveis às enzimas intracelulares. Para outros substratos macromoleculares, como o amido, por exemplo, em geral, os microorganismos encontram uma solução na produção de enzimas extracelulares, as quais cortam as macromoléculas em pequenos fragmentos que podem finalmente atravessar a parede celular e uma membrana citoplasmática [17].

A hidrofobicidade do polietileno é o maior obstáculo para sua biodegradação. Tem sido estudado que as bactérias durante o processo biótico produzem alguns surfactantes extracelulares no meio, em suas mediações de crescimento, resultando em uma diminuição da tensão superficial do meio [18,21], o objetivo disso é aumentar a biodisponibilidade do carbono do polietileno para ajudar na degradação.

De uma forma resumida o processo bioquímico de degradação biológica envolve a seqüência de eventos mostrados na Figura 5 [3,20]. Os hidrocarbonetos podem ser metabolizados pelas enzimas mono e dioxigenases. O processo de degradação biótica de parafinas, após sua oxidação a ácidos carboxílicos, envolve a coenzima A, com ocorrência de β -oxidação de ácidos carboxílicos e posterior ingresso no ciclo de Krebs e fosforilação oxidativa [23]. No entanto esse processo degradativo natural é normalmente muito lento, requerendo varias décadas para sua conclusão.

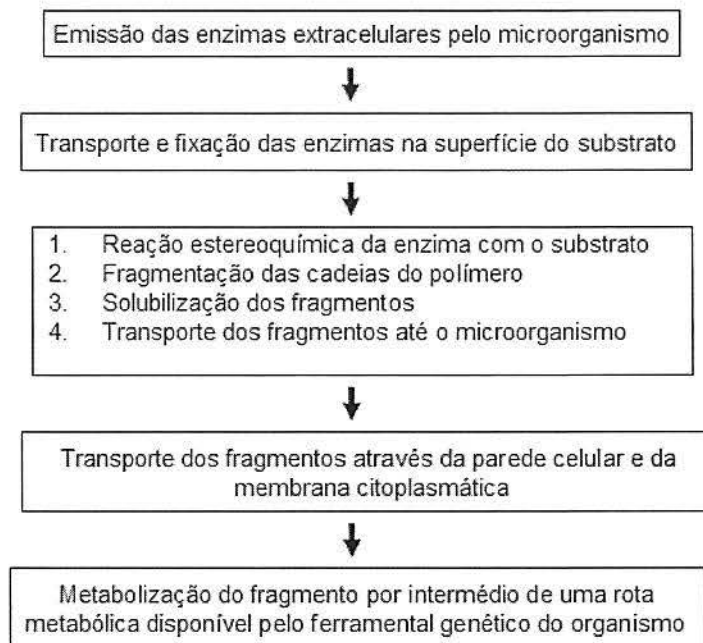


Figura 5- Etapas do processo bioquímico de degradação de polímeros ^[3,20].

Na figura abaixo um possível esquema do funcionamento do processo bioquímico de degradação.

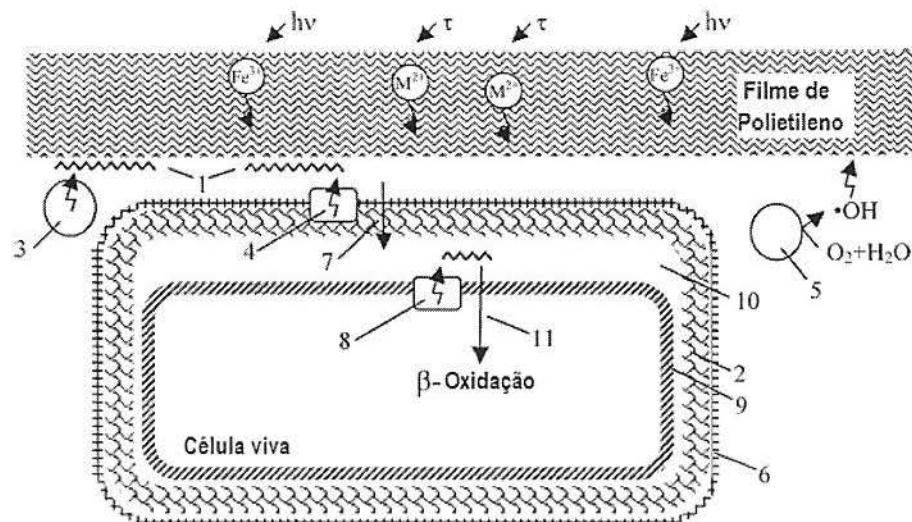
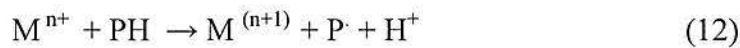


Figura 6- Possibilidades do mecanismo de biodegradação do Polietileno (PE):

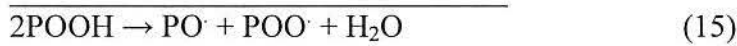
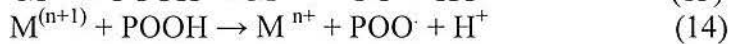
Moléculas com alta massa molecular terminadas com grupos carboxílicos são produzidas por oxidação abiótica(1) As moléculas ainda podem ser muito grandes para atravessar a parede celular(2) então apenas as enzimas extracelulares solúveis (3) ou paredes celulares associadas com essas enzimas (4) podem migrar para oxidação. Algumas enzimas podem agir indiretamente através da produção de radicais difusos. (5) Biosurfactantes (6) na parede celular garantem adesão de células do material e movem pequenos produtos de PE insolúveis em água que podem passar através da parede celular (7); podendo assim ser transformado por enzimas (8) na membrana citoplasmática (9) e ou no espaço periplasmático (10) eventualmente. Moléculas com provavelmente um tamanho ainda menor podem ser transportados (11) através da membrana citoplasmática e serem completamente assimiladas no processo β -oxidação. ^[17].

3.1.4. Mecanismo da Degradação Catalisada por Metais

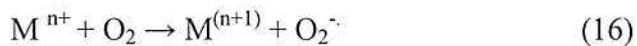
Metais de transição, particularmente cobalto, ferro, manganês e cobre, atuam como catalisadores do processo oxidativo de cadeias poliméricas, de modo que os produtos da reação entre o metal e o substrato entram nas etapas de iniciação e propagação. As principais reações que ocorrem são primeiramente a reação direta do íon metálico nos primeiros estágios do processo de auto-oxidação de um polímero formando macrorradicais, que podem atacar a cadeia novamente e formar ramificações^[3,11], conforme a reação (12):



Outra reação na qual os íons metálicos atuam como catalisadores é na decomposição de hidroperóxidos, produzindo radicais alcóxi e peróxi, conforme seqüência das reações:



Também na interação direta do íon metálico com o oxigênio, oxidando o metal, reação (16), que pode decompor hidroperóxidos conforme reação (13), ou, formação de um radical ânion de oxigênio reativo capaz de romper novas ligações PH, o que está mostrado nas reações (17) e (18):



3.2. ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES

3.2.1. Descrição dos produtos

Os aditivos pró-degradantes são compostos que, quando adicionados a um polímero ou resina, provocam sua degradação oxidativa acelerada, sob ação da radiação UV, do calor e das tensões mecânicas. Tais substâncias provocam a quebra da cadeia em fragmentos menores e “ricos” em grupos oxigenados, os quais podem ser biodegradados por um grande número de enzimas. Os aditivos pró-degradantes contém sais de metais de transição, sob forma de complexos de estearato ou de outros ligantes orgânicos [2,3,12,13,14,17]. Na maioria das vezes são estearatos de Fe^{3+} , Mn^{2+} ou Co^{2+} [17]. Os aditivos são adicionados na forma de concentrados ou *masterbatches* durante o processamento das resinas poliolefinicas. Esses concentrados utilizam tipicamente matrizes de PE, PP ou PS e se encontram na forma de “pellets”. A recomendação dos fabricantes é de que sejam adicionados em um teor de 1 a 3% da massa do polímero final, sendo compatíveis com todos os processos de fabricação: extrusão, sopro, injeção [12,13]. Os aditivos pró-degradantes não são fabricados no Brasil, são importados dos Estados Unidos e da Inglaterra e existem três empresas fabricantes. Produtos que utilizam esses aditivos estão no mercado desde o final dos anos 1980. O maior fabricante desse aditivo, no ano de 2005, possuía em torno de 200 clientes no Brasil e a produção anual desses clientes, em 2005, foi de 2000 toneladas de plásticos aditivados [37].

3.2.2. Mecanismo de ação dos aditivos pró-degradantes

A aplicação de aditivos pró-degradantes no processo de transformação dos polímeros gera o plástico oxidegradável. Os plásticos oxidegradáveis pertencem a uma categoria de polímeros degradáveis baseados em poliolefinas tradicionais (polietileno, polipropileno e poliestireno), cujos produtos da oxidegradação possuem oxigênio incorporado às suas moléculas na forma de grupos ácidos, cetonas e álcoois. A oxidação é, também, iniciada pela ação da luz solar (UVA/UVB), calor e tensão mecânica. As moléculas menores formadas, diferentemente do polímero base, têm afinidade com a água, podendo ser umedecidas por ela. Esses fragmentos da cadeia original podem ser degradados pelos microorganismos presentes na natureza, conforme melhor descrito no item 3.1.2 desse trabalho. A oxidegradação envolve dois estágios, a degradação oxidativa e a biodegradação dos produtos da oxidação. Na degradação oxidativa, como já foi mencionado, o polímero é convertido em fragmentos

moleculares passíveis de serem umedecidos por água, os quais são convertidos em dióxido de carbono, água e biomassa, por microorganismos, na etapa de biodegradação ^{[13][14]}. Estudos relacionados à aplicação dos aditivos pró-degradantes em poliolefinas têm mostrado que sua eficiência está relacionada com a etapa da degradação oxidativa ^[6, 15, 16, 18,19].

A fabricação de plásticos oxidegradáveis segue as diretrizes da Norma ASTM6954. O termo original utilizado pelos fabricantes para denominar os plásticos que utilizam os aditivos pró-degradantes era de plásticos “oxibiodegradáveis”, ou “OBP’s”. Entretanto, esse nome não é mais aceito conforme as bases normativas. Na Norma ABNT-NBR 15448-1 é estabelecido que o termo biodegradação não possa ser utilizado para esses materiais, conforme será discutido adiante (item 3.4), sendo assim os plásticos são chamados de oxidegradáveis.

Pelo menos duas categorias de enzimas estão envolvidas no processo de biodegradação: a depolimerase intracelular e a extracelular, conforme sua atuação ocorra interna ou externamente à célula ^[24].

3.2.3. Degradação programada do polímero aditivado.

Uma das maneiras de evitar ou retardar a degradação da cadeia polimérica é a inserção de aditivos antioxidantes. Em polímeros aditivados com catalisadores pró-degradantes dois fatores antagônicos se somam no processo de oxidegradação: o primeiro é a presença dos aditivos pró-degradantes, a qual é antagonizada por uma variedade de antioxidantes e estabilizantes presentes nas resinas. Com uma combinação das quantidades e tipos de ambos aditivos, pró-degradante e antioxidante, o polímero pode manter todas as suas propriedades mecânicas durante um período e então, quando a capacidade do antioxidante se esgotar, ocorre rapidamente a perda das propriedades intrínsecas do polímero, devido à fragmentação e posterior biodegradação. Tais fatores cumprem com a definição também conhecida dos aditivos pró-degradantes, que são chamados de “materiais com degradação programada” ^[17].

Embora não haja dados científicos sobre o tempo de indução, tempo que o polímero aditivado com o catalisador pró-degradante pode permanecer com propriedades mecânicas inalteradas, espera-se que, quanto maior a quantidade de aditivo pró-degradante e menor a de antioxidantes no polímero, menores serão os tempos de duração do primeiro e segundo estágios ^[3].

3.3. PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS - UMA VISÃO GERAL

Polímeros biodegradáveis *naturais* são polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro de células por processos metabólicos complexos. Alguns dos principais polímeros biodegradáveis naturais são os polissacarídeos, polipeptídeos, poliésteres bacterianos (poli(hidroxicarboxilatos)), entre outros^[27].

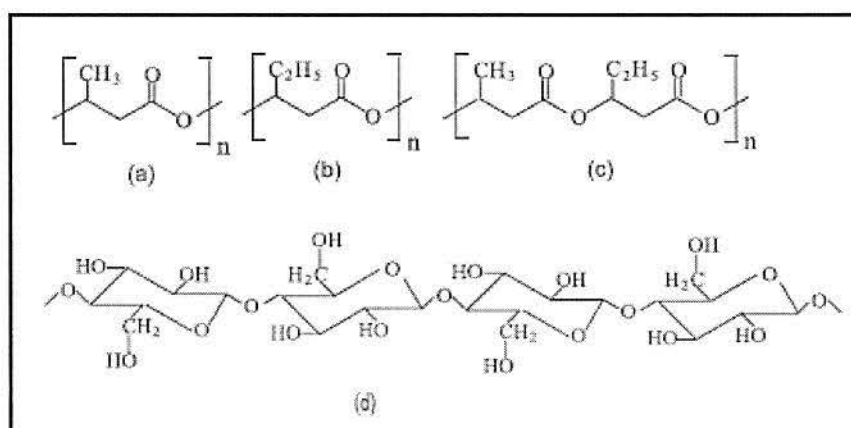


Figura 7: Estrutura química de alguns polímeros biodegradáveis naturais : a) poli (hidroxibutirato) (PHB); b) poli (2-hidroxicarboxilato) (PHV); c) poli (2-hidroxibutirato-covalerato) (PHB-V); d) celulose^[27].

Polímeros biodegradáveis *sintéticos* têm sido muito empregados em aplicações biomédicas, tais como em cápsulas para liberação controlada de drogas em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, pinos...). Os polímeros biodegradáveis sintéticos mais usados tem sido o poli(ácido lático) (PLA), poli(ácido glicólico)(PGA), copoli(ácido glicólico-ácido lático) (PGLA) e a poli(ε-caprolactona) (PCL)^[30]. Esses polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Na degradação enzimática a cadeia polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos.

3.4. NORMAS EXISTENTES PARA PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS

O gerenciamento dos resíduos sólidos é um assunto de interesse crescente no mundo. Entre os diversos tipos de resíduos sólidos gerados, a sociedade vem tentando reduzir a quantidade de embalagens plásticas descartadas em aterros e outros locais inapropriados. Com o crescente interesse na compostagem (principal tipo de revalorização biológica ou orgânica), torna-se necessário caracterizar e identificar corretamente as embalagens plásticas, que devem

se desintegrar e biodegradar satisfatoriamente sob condições de compostagem [32]. Para evitar o uso indiscriminado das tecnologias dessa classe de materiais e estabelecer definições e esclarecimentos é necessária a utilização de padrões e especificações. A ASTM 6400 "Especificação padrão para plásticos compostáveis" define alguns conceitos:

Plástico biodegradável: Um plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.

Plástico compostável: Um plástico que experimenta degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico.

Plástico Degradável: Um plástico projetado para experimentar uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando perda de algumas propriedades, que podem ser medidas por métodos de teste padrão apropriados ao plástico e sua aplicação, em período de tempo que determina a sua classificação.

A especificação da ASTM e o correspondente padrão europeu EN 13432:2000 "Exigências para embalagens recuperáveis através de compostagem e biodegradação" fornecem os parâmetros de desempenho específicos que o plástico e as embalagens plásticas devem atender para serem considerados compostáveis.

A ASTM 6954-04 "Guia padrão para exposição e testes de plásticos que degradam no ambiente pela combinação de oxidação e biodegradação" é outro padrão que, por ser um guia, não é considerado uma especificação. Este padrão reconhece plásticos que degradam no ambiente pela combinação de oxidação e biodegradação (oxibiodegradação), em um processo de dois estágios, e fornece um guia para medir a eficácia relativa dos produtos que utilizam essa tecnologia.

Todos os padrões acima contêm os requisitos abaixo listados, porém na ASTM6954, estes requisitos não são quantificados, por isso esse guia não pode substituir a ASTM6400 [2,33]. Requisitos para classificação dos plásticos como oxibiodegradáveis:

- Devem degradar ou desintegrar em fragmentos visualmente imperceptíveis em um período de tempo especificado.
- Devem biodegradar, em uma determinada taxa mínima, em CO₂, água, material inorgânico e biomassa.
- Os produtos resultantes da biodegradação não devem ser ecotóxicos ou danosos ao meio ambiente, e, no caso da compostagem não devem impactar negativamente na qualidade do composto obtido.

Em janeiro de 2008 entrou em vigor a norma brasileira: – ABNT NBR 15448 – “Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fonte renováveis”, “Parte 1-Terminologia” e “Parte 2 - Biodegradação e compostagem - Requisitos e método de ensaio”. A norma brasileira é baseada na norma europeia EN 13432:2000. Dentro desse contexto a norma brasileira contém os mesmos requisitos, descritos resumidamente abaixo:

Primeiramente são exigidas informações quanto à composição e constituintes das embalagens. Para cada substância presente na embalagem é necessário que essas não excedam as quantidades especificadas pela norma, apresentadas na Tabela 1. Quanto à biodegradação aeróbia, o limite de biodegradação aeróbia na norma brasileira diz que todos os materiais de embalagens e seus constituintes devem ter no mínimo 90% do carbono orgânico convertido a dióxido de carbono no prazo de 6 meses. Na parte de desintegração e impacto pelo processo de compostagem é determinado que após no máximo 12 semanas no processo de compostagem, não mais de 10% da massa seca original da embalagem em ensaio deve ficar retida em um peneira de malha de 2 mm. Outro requisito da norma é para a qualidade do composto orgânico resultante, para fins de uso no solo, que deve atender aos regulamentos nacionais pertinentes.

Tabela 1: Teor máximo de elementos químicos permitidos nas embalagens ^[32].

Elementos	Teor máximo (mg/kg)
As	5,00
Cd	0,50
Co	10,00
Cr	50,00
Cu	50,00
F	100,00
Hg	0,50
Mo	1,00
Ni	25,00
Pb	50,00
Se	0,750
Zn	150,00

NOTA1: Os elementos e seus limites, com exceção do cobalto (Co), foram obtidos da EN13432.
 NOTA2: O limite para o cobalto foi obtido da Instrução Normativa nº10 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, assumindo-se que até 10% da massa original da embalagem permanecerá no composto orgânico após a biodegradação

3.5. DESTINOS DO LIXO PLÁSTICO

Até meados do Séc. XVIII, o lixo produzido em pequena quantidade e constituído essencialmente de sobras de alimentos, era queimado próximo às residências. Daí a origem da palavra lixo, derivada do termo latino “lix”, que significa cinzas. Com o advento da Revolução Industrial, as fábricas iniciaram a produção em larga escala de objetos de consumo

para a população, aumentando assim, consideravelmente o volume e a diversidade do lixo gerado nas cidades, que levaram ao surgimento das questões de manejo do resíduo sólido.

De acordo com dados apurados na Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) referente ao ano de 2000, divulgada pelo Instituto Brasileiro de Economia e Estatística (IBGE), os brasileiros já produziam naquela época cerca de 125 mil toneladas de lixo por dia. A destinação inadequada desse material ajuda a explicar por que ainda o Brasil está às voltas com males do século XIX como a febre amarela, a hepatite, a diarreia e até mesmo a dengue. A pesquisa também mostrou que 99,4% dos municípios brasileiros tinham serviço de coleta de lixo. O gráfico da figura 8 revela o destino do lixo domiciliar no Brasil conforme PNSB 2000. O resultado apresenta melhorias em relação às pesquisas PNSB anteriores, porém ainda existem grandes quantidades de lixo com destino inadequado. Conforme os dados da pesquisa o resultado abaixo é alterado quando considerada a disposição do lixo em relação a quantidade de habitantes dos municípios, sendo que em municípios com menos habitantes as quantidades de lixo descartado em céu aberto (lixão) é maior do que representado na média geral do Brasil^[26].

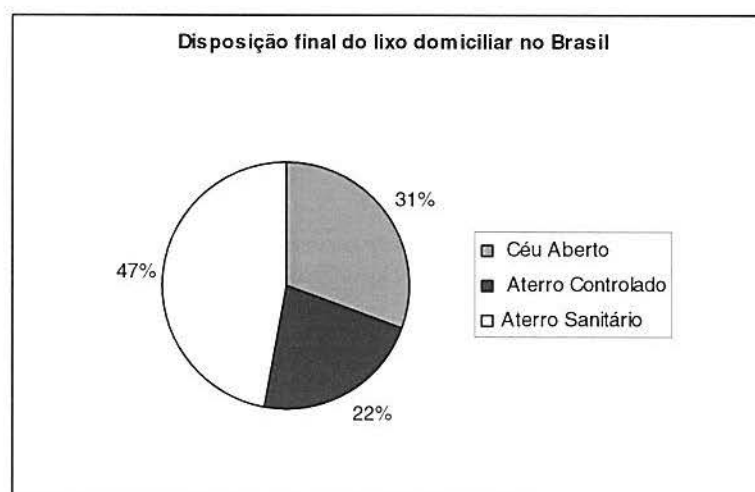


Figura 8 - Disposição final do lixo no Brasil - Fonte: IBGE 2000^[26]

A utilização do plástico vem aumentando muito no mundo todo (mais de 100 milhões de t/ano de plásticos produzidos), conseqüentemente é grande a quantidade de lixos plásticos descartados no meio ambiente^[27].

Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos apenas cinco deles, ou seja, o PE, o PP, o PET, o PVC e o PS representam cerca de 90% do consumo nacional^[28]. A utilização desses materiais gera dois grandes problemas: o uso de fonte não-renovável para a obtenção de das matérias-primas, o petróleo, e a grande quantidade de resíduos gerada para

descarte. Além disso, é sabido que muitos plásticos exigem mais de 100 anos para degradação total, tendo em vista sua alta massa molecular média e hidrofobicidade que dificultam a ação dos microorganismos e de suas enzimas na superfície do polímero^[27]. Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos, no ano de 2005, em porcentagem, estão mostrados na Figura 9^[28].

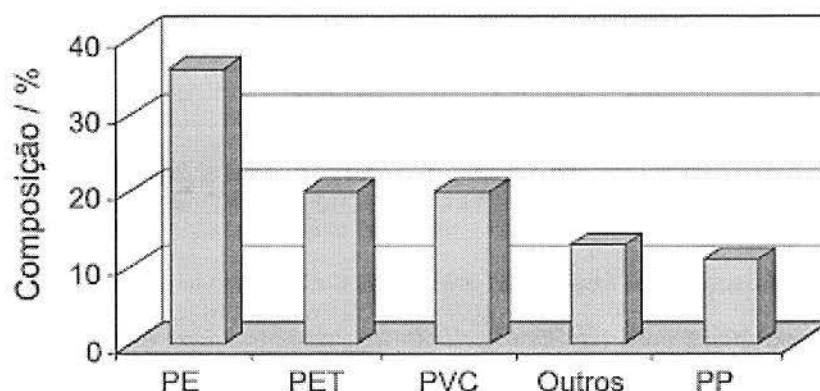


Figura 9: Termoplásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano brasileiro (2005)^[28]

O resíduo sólido urbano é coletado pelas prefeituras ou por uma companhia particular e levado a um depósito. Nesse local pode haver certa seleção - sobras de metal, por exemplo, são separadas e reaproveitadas. O lixo restante é comumente enterrado em aterros apropriados. Além dos aterros existem outros processos na destinação do lixo, como, por exemplo, as usinas de compostagem, os incineradores e a reciclagem^[29]. Os diferentes destinos para o resíduo sólido urbano e o método de funcionamento de cada destino mencionado estão escritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Diferentes destinos do resíduo sólido urbano e método de funcionamento ^[29].

DESTINO		FUNCIONAMENTO
“Lixão”		Caracteriza-se pela simples descarga do lixo sobre o solo sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública.
Aterros	Sanitários	Aterro é a disposição ou aterramento do lixo sob o solo. É fundamentado em critérios de engenharia que visam à confinação segura do lixo em termos de controle de poluição ambiental. Existe controle das quantidades de lixo por camadas, impermeabilização do solo, análises dos fluxos de água próximos para verificar possível contaminação, e controle da distância mínima a água de lençóis freáticos.
	Controlados	Têm os mesmos princípios dos aterros sanitários, porém, geralmente não dispõe de impermeabilização de base (comprometendo a qualidade das águas subterrâneas), nem sistemas de tratamento de “chorume” ou de dispersão dos gases gerados.
Reciclagem		A reciclagem é um processo industrial que converte o lixo descartado (matéria-prima secundária) em produto semelhante ao inicial ou outro. Os processos existentes de reciclagem para os plásticos são: reciclagem química, mecânica e energética.
Compostagem		É o principal tipo de revalorização biológica ou orgânica. A compostagem é o processo de reciclagem da matéria orgânica formando um composto para adubação. Propicia um destino útil para os resíduos orgânicos, evitando sua acumulação em aterros e melhorando a estrutura dos solos.

Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica consiste na conversão dos descartes plásticos pós-industriais ou pós-consumo em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, embalagens não-alimentícias e outros. Este tipo de processo passa pelas seguintes etapas: separação, moagem, lavagem, aglutinação, extrusão. Os produtos da reciclagem mecânica fornecem as matérias primas de polietileno reciclado para a fabricação de sacos plásticos, utilizados nos estudos desse trabalho. O esquema de reciclagem mecânica está descrito na Figura 10.

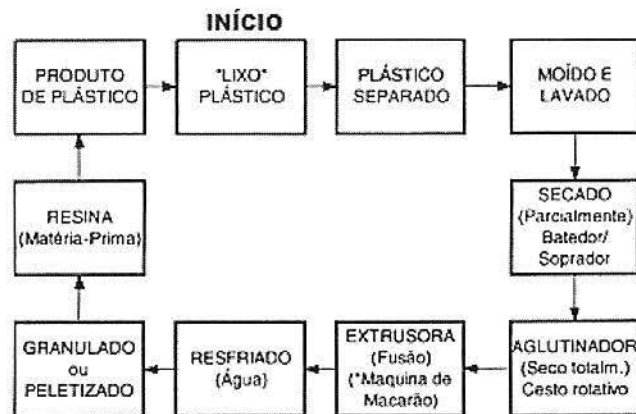


Figura 10- Esquema do processo de reciclagem mecânica de plásticos [28].

Na Tabela 3 são discutidos os aspectos positivos e negativos em relação a cada destino do resíduo sólido urbano.

Tabela 3- Discussão sobre os aspectos positivos e negativos dos diferentes descartes para o lixo.

DESTINO		ASPECTOS POSITIVOS	ASPECTOS NEGATIVOS
“Lixão”		Destinação de baixo custo e facilidade de operação	Disposição que não leva em consideração os seguintes fatores: área em que está sendo feita a descarga; escoamento de líquidos formados, que percolados, podem contaminar as águas superficiais e subterrâneas; liberação de gases, principalmente gás metano que é combustível; espalhamento de lixo, como papéis e plásticos, pela redondeza, por ação do vento; possibilidade de criação de animais como porcos, galinhas, etc. nas proximidades ou no local.
Aterros	Sanitários	Baixo impacto ambiental devido ao isolamento total.	Ocupação de grande área, possibilidades de explosão devido à formação de gás metano, desperdício de matérias-primas (materiais que se perdem definitivamente os quais, se reciclados, poderiam produzir outros produtos secundários).
	Controlados	Isolamento parcial	Os mesmos do aterro sanitário porém incluindo os problemas ambientais de falta de isolamento do solo, tratamento do “chorume” e de dispersão dos gases gerados.
Reciclagem		Economia de energia e de fontes de matéria-prima.	Custo dos processos de coleta seletiva e de mão de obra para reciclagem. Durante a combustão, na reciclagem energética, pode ocorrer liberação de HCl e HF, podendo também ser uma fonte de emissão de dioxinas [7,28,29].
Compostagem		Melhor destino para resíduos orgânicos, propicia o aproveitamento para compostos de adubação do solo.	Exige o cumprimento de certos requisitos de temperatura, exposição e microorganismos para a produção de composto de alta qualidade.

4. METODOLOGIA

Foram estudadas amostras de aditivo pró-degradante à base de cobalto e filmes de polietileno contendo esse aditivo, fornecidos pela Lugiplast - Indústria e Comércio de Produtos Plásticos, localizada na região metropolitana de Porto Alegre. O aditivo utilizado, chamado de PDQ-H[®], é fabricado pelo Willow Ridge Plastics. Os filmes de polietileno utilizados para a pesquisa foram sacos para lixo de capacidade 30L, medidas 59 cm de largura, 68 cm de altura por 0,0030cm de espessura, produzidos pela Lugiplast e comercializados como “sacos para lixo biodegradáveis”.

Análises do aditivo:

Foi determinado o teor de cobalto por fluorescência de RX e análise instrumental de absorção atômica. As análises foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia-CIENTEC, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku, modelo RIX3100 e um Espectrômetro *VARIAN*, 55-AA adaptado para 110-AA.

Propriedades de filmes envelhecidos:

Amostras de filmes de PE contendo diferentes quantidades do aditivo pró-degradante foram expostas à luz solar, visando comprovar a eficiência do aditivo na promoção da degradação. Foi também estudado o comportamento de amostras envelhecidas por exposição ao ar, sem contato direto com a luz solar. O material originado das amostras, após os tempos de exposição, foi testado quanto à sua resistência em um teste de resistência à perfuração estática, requisito de aprovação para fabricação e comercialização de sacos para lixo conforme a ABNT NBR 9191 (“Sacos plásticos para acondicionamento de lixo - requisitos e métodos de ensaio”). O teste consiste em verificar se o saco plástico suporta por 2 minutos a força de 7N exercida por uma barra de ferro disposta sobre uma parede do filme plástico, gerando uma pressão de 44,585kPa.

Também foram feitos testes visuais nos filmes envelhecidos, através da obtenção de imagens e por imersão em água, visando avaliar mudanças no caráter hidrofílico dos filmes.

Efeito da presença do filme aditivado no solo:

Foi avaliado o desenvolvimento de uma variedade de rabanete (Crimson Gigante), plantada em diferentes ambientes, os quais continham terra com o filme oxidegradável (um filme que não sofreu exposição ao sol antes de entrar em contato com a terra) e o aditivo concentrado. Esses experimentos foram realizados a fim de se estudar um possível tipo de influência no crescimento e desenvolvimento da planta, devido à presença de cobalto. As quantidades de terra e os respectivos materiais acrescentados como interferentes para o

crescimento das plantas foram adicionados três meses antes da plantação das mudas. No terceiro mês foram enterradas as sementes que permaneceram em desenvolvimento pelo período de dois meses. Tempo total de contato dos filmes aditivados e do aditivo com a terra: 5 meses. Tempo de desenvolvimento das plantas: 2 meses.

Simulação de processo de reciclagem

Foram preparadas blendas de PE com filmes de PE aditivado e não aditivado. As composições foram preparadas no estado fundido, utilizando câmara de mistura Haake, modelo Rheomix 600p, fornecendo uma informação reológica desse processamento. A câmara de mistura possui um sistema de resfriamento por ar comprimido, com controle de temperatura, e sistema de medição de torque. O equipamento possui rotores contra-rotatórios do tipo *roller* e as reações foram realizadas utilizando 50rpm como velocidade de rotação dos rotores, a uma temperatura de 170°C. Foram preparados corpos de prova na forma de gravata com 1 mm de espessura, 10 mm de largura e 57 mm de comprimento, utilizando uma prensa hidráulica Carver modelo Monarch, para a determinação das propriedades mecânicas. A temperatura utilizada foi de 190°C. Para a modelagem dos corpos de prova o material foi prensado por 5 minutos para ocorrer a fusão completa do material no molde, com as medidas certas para o corpo de prova. Após o tempo estabelecido a pressão foi aumentada gradativamente durante 1 minuto até chegar ao valor de 407,44 psi. Após a chegada a esse valor as amostras permaneceram por 1 minuto sob essa pressão. Para os testes de tração foi utilizado um dinamômetro Emic. A velocidade de separação das garras foi de 10 mm/s. Foram determinados os valores médios do módulo elástico e da tensão máxima suportada de um conjunto de 5 corpos de prova para cada amostra.

Estudo da literatura

Foi feito um estudo na literatura científica e geral sobre o efeito da disposição de materiais contendo cobalto no solo, com a finalidade de embasar a discussão final sobre as vantagens e desvantagens do uso dos aditivos pró-degradantes à base de cobalto em matrizes poliméricas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES DO ADITIVO:

A Figura 11 mostra uma imagem do aditivo pró-degradante PDQ-H[®], utilizado neste trabalho.



Figura 11: Aditivo pró-degradante PDQ-H

Através da análise química qualitativa de fluorescência de raios X detectou-se a presença dos seguintes elementos no aditivo pró-degradante analisado:

Tabela 4: Resultados da análise de Fluorescência de Raios X

Teores	Elementos
Elemento em maior quantidade	Cobalto (Co)
Elementos em menor quantidade	Nenhum
Elementos em quantidade de traço	Sódio (Na), Magnésio (Mg), Alumínio(Al), Silício(Si), Enxofre(S), Cloro(Cl), Potássio(K), Cálcio(Ca), Níquel(Ni) e Zinco(Zn).

Através da análise química quantitativa feita por espectrometria de absorção atômica com chama, segundo a norma ASTM D 3335-85^a, foi determinado que o teor de cobalto no aditivo é de 0,7g/100g.

Sabendo a porcentagem de aditivo utilizado na formulação de resinas envolvidas na fabricação do saco plástico, juntamente com os dados de quantidade de

cobalto detectado na amostra de aditivo é possível calcular quanto de cobalto está presente em um saco plástico oxidegradável. Na Tabela 5 é mostrada a composição básica desse material, conforme produzido na empresa Lugiplast.

Tabela 5: Formulação de resinas na fabricação do saco plástico

Matéria-Prima	%
Polietileno virgem	26,2
Polietileno reciclado	70,0
Pigmentos	3,0
Aditivo pró-degradante	0,8

O cálculo de massa de um saco plástico é feito de acordo com as suas medidas através do cálculo de gramatura linear ^[36].

Massa = Largura x Altura x Espessura x Densidade do polietileno reciclado
Considerando a densidade do material igual a $\sigma = 0,92\text{g/cm}^3$ (dado fornecido pelo fabricante da resina reciclada), a massa de um saco plástico com capacidade de 30L é de 11g. Dessas, 88mg correspondem à quantidade de aditivo e, portanto, estão presentes 0,616mg de Co por saco plástico. A cada 1 kg de sacos plásticos descartados teremos uma massa de 56mg de cobalto.

De acordo com a Tabela 1 da norma ABNT NBR 15448-2, o limite máximo de cobalto permitido no item de embalagem ou em uma embalagem inteira é de 10mg/kg, os valores encontrados no aditivo analisado superam esse limite, pois as embalagens fabricadas com esse aditivo terão uma quantidade de cobalto de 56mg/kg.

5.2. PROPRIEDADES DOS FILMES ENVELHECIDOS:

Os filmes aditivados foram expostos à ação da luz solar e do ar para verificar a eficiência do aditivo em promover a degradação oxidativa acelerada do polietileno. Foram utilizadas duas amostras de filmes contendo quantidades diferentes de aditivo a fim de se investigar as diferenças nas propriedades do material final.

Tabela 6: Amostras aditivadas com aditivo pró-degradante

FILME	QUANTIDADE DE ADITIVO	TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO SOL	DATA DE FABRICAÇÃO
1	0,80%	8 MESES	Jan/07
2	4,80%	3 MESES	Jul/07

Os filmes foram submetidos às condições de envelhecimento descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições de envelhecimento dos filmes

	Material	Condições de exposição
A	Filme não aditivado (Padrão)	Filme não envelhecido
B	Filme com 0,8% de aditivo pró-degradante	Filme exposto ao contato com ar e com sol
C	Filme com 0,8% de aditivo pró-degradante	Filme em contato com ar e na sombra
D	Filme com 4,8% de aditivo pró-degradante	Filme exposto ao contato com ar e com sol
E	Filme com 4,8% de aditivo pró-degradante	Filme em contato com ar e na sombra

Nas Figuras 12 e 13 temos a representação das imagens dos materiais obtidos após a realização dos experimentos descritos na Tabela 7. Para fins de comparação foi fotografado também o filme padrão.

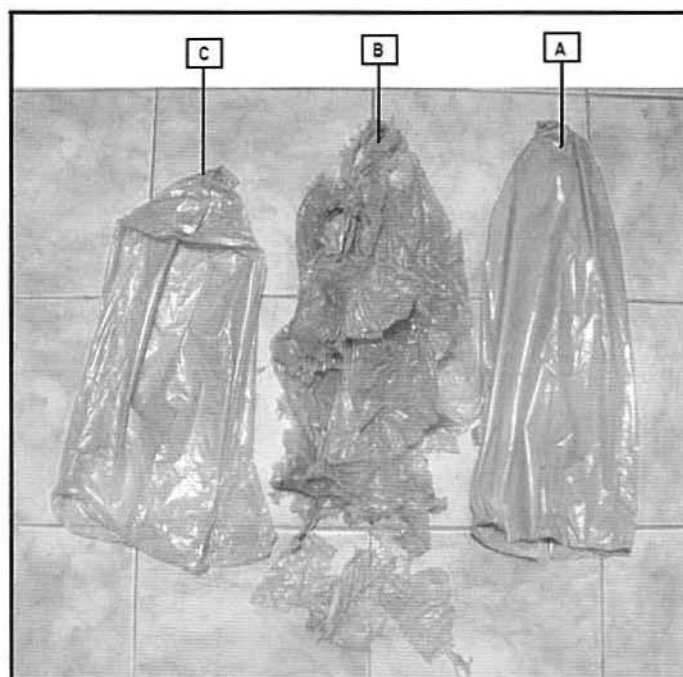


Figura 12: Degradação das amostras de polietileno contendo 0,8% aditivo pró-degradante (Filme 1): A) amostra não aditivada, (B) amostra exposta ao ar e à luz solar, (C) amostra exposta ao ar sem a presença de luz.

Analisando a Figura 12 é possível identificar a fragilidade da amostra “B” em comparação com as demais amostras, tal amostra apresenta um grau de fragilidade onde o stress mecânico é responsável pela quebra do filme em pedaços, como mostrado na imagem. Também é observada que entre as amostras “A” e “C” existe uma diferença de coloração, tal diferença não pode ser unicamente atribuída à presença do aditivo. Como na fabricação dos sacos plásticos trabalha-se com grande variedade de matéria-prima reciclada é comum ocorrerem diferenças na pigmentação.

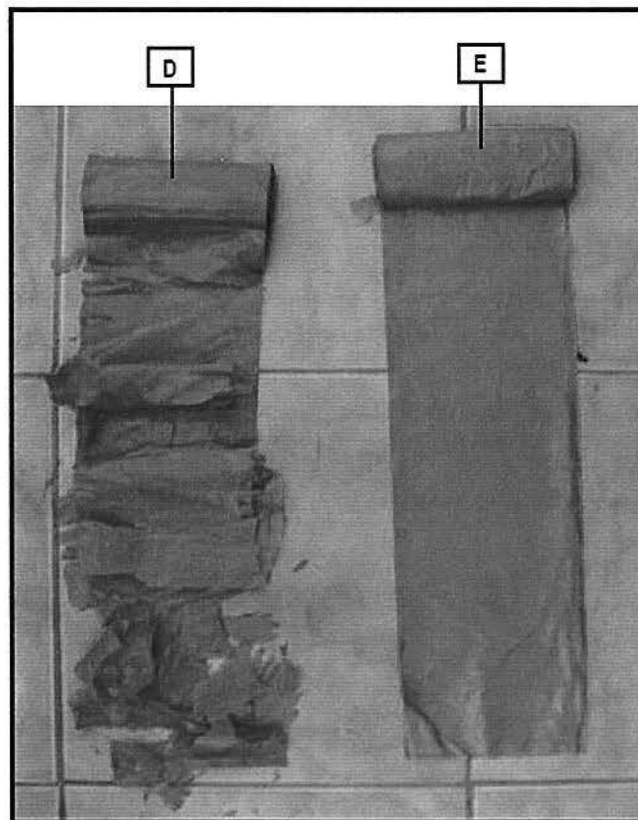


Figura 13: Degradação da amostra de polietileno contendo 4,8% aditivo pró-degradante (Filme 2): D) amostra exposta ao ar e à luz solar; E) amostra exposta ao ar sem a presença de luz.

Na figura 13 foi observada visualmente uma maior degradação na amostra “D” em comparação com a degradação da amostra “B” na figura 12, tal comportamento pode ser explicado devido à maior quantidade de aditivo presente nesse filme.

Para evidenciar a fragilidade dos filmes de maneira mais objetiva, os filmes foram testados quanto à sua resistência no teste de perfuração estática, conforme ABNT NBR 9191.

Tabela 8: Resultados do teste de resistência à perfuração estática

Teste de resistência à perfuração estática - ABNT NBR 9191	
AMOSTRAS TESTADAS	TEMPO DE RESISTÊNCIA *
A	Mais de 120 segundos
B	Menos de 5 segundos
C	Mais de 120 segundos
D	Sem condições de realização do teste filme muito fragilizado.
E	Mais de 120 segundos

* A aprovação ocorre quando o filme resiste por 120 segundos à pressão exercida.

Analisando o resultado dos testes nas amostras de filme foi possível verificar a diferença de resistência entre eles. As amostras “A” e “C” foram aprovadas e a amostra “B” foi reprovada. Esse resultado evidencia não só a capacidade da promoção da degradação do aditivo, mas também revela que sem a presença de luz as amostras contendo tal aditivo não apresentam grande diferença em suas propriedades mecânicas, “A” e “C” apresentaram os mesmos resultados de resistência, estando em condições de consumo. Dessa forma verifica-se a grande influência e necessidade da exposição dos polímeros aditivados com catalisadores pró-degradantes ao sol.

No caso do filme 2 (“D” e “E”), as amostras continham uma quantidade 6 vezes maior de aditivo, a degradação observada foi muito maior e impossibilitou qualquer tipo de manuseio com o material. A degradação desse material, amostra “D”, em relação ao material aditivado com 0,8%, amostra “B”, foi extremamente superior, fato comprovado na impossibilidade de realização do teste de resistência à perfuração estática em “D” devido ao filme não suportar nem um toque sem se deteriorar. Conforme observado na Figura 13 fica novamente evidenciado a necessidade de luz solar para a degradação do plástico, sendo que sem luz solar, amostra “E”, mesmo com mais de um ano de fabricação, a degradação é muito lenta. O mesmo plástico envelhecido que não suporta qualquer stress mecânico (amostra D), no caso de não ser exposto à luz solar (amostra E) suporta até o teste de resistência à perfuração estática, que exige bastante da elasticidade do filme.

A fim de investigar o comportamento do plástico oxidegradado que, conforme informações do fabricante, é convertido através da degradação oxidativa em fragmentos moleculares passíveis de serem umedecidos por água foi realizado um teste visual de imersão em água de fragmentos dos plásticos envelhecidos. Nesse experimento foi observada certa diferença de comportamento comparando o filme não aditivado com o

filme aditivado. Os fragmentos do filme aditivado apresentaram maior afinidade com a água, o que ficou evidenciado pela dispersão de alguns desses fragmentos no meio, fato que não foi observado no filme não aditivado. Essa observação pode estar relacionada à formação de grupos polares nas terminações das cadeias do polímero, como por exemplo grupos carboxílicos ou hidroxilas, após a quebra oxidativa dessas cadeias, aceleradas pela presença do aditivo pró-degradante outro fator que pode explicar esse comportamento é a densidade do filme, pode ter ocorrido alguma modificação no grau de reticulação das cadeias diminuindo a densidade em comparação com o filme não aditivado.

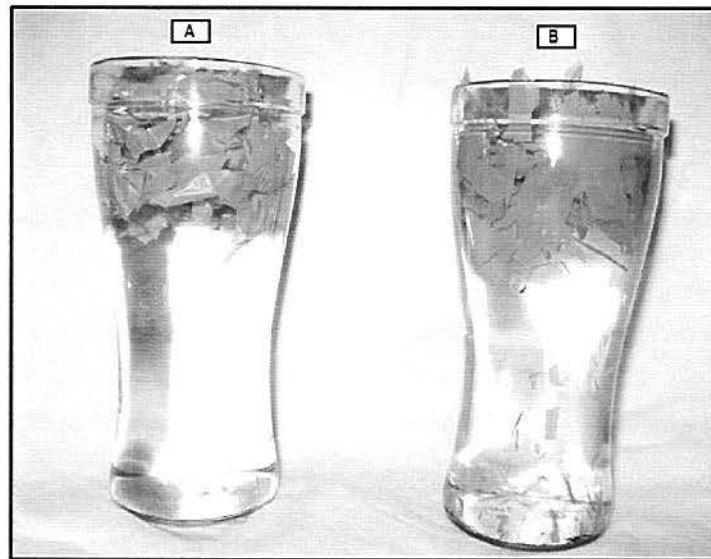


Figura 14: Teste visual da interação dos filmes de polietileno com a água: A) Filme de polietileno não aditivado; B) Filme de polietileno aditivado.

5.3. EFEITO DA PRESENÇA DO FILME ADITIVADO NO SOLO

Conforme discutido no item 5.1 desse trabalho a quantidade de cobalto presente no filme oxidegradável está acima dos limites permitidos pela Norma ABNT NBR 15448-2. Para avaliar a qualidade do solo resultante da aplicação de cobalto foram preparadas diferentes amostras de solo, conforme as quantidades descritas na Tabela 9:

Tabela 9: Amostras de solo utilizados para o desenvolvimento de uma planta

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Terra	1000g	1000g	1000g	1000g
Filme aditivado com 0,8%	-	22g	-	-
Filme aditivado com 4,8%	-	-	22g	-
Aditivo puro	-	-	-	50g
Quantidade de cobalto adicionada	-	1,2mg	7,4mg	35mg

Conforme descrito anteriormente, após 3 meses em repouso foram introduzidas em cada amostra de solo 5 sementes de rabanete, as quais foram germinadas durante 2 meses. A Figura 15 mostra a aparência das plantas após esse período de germinação.

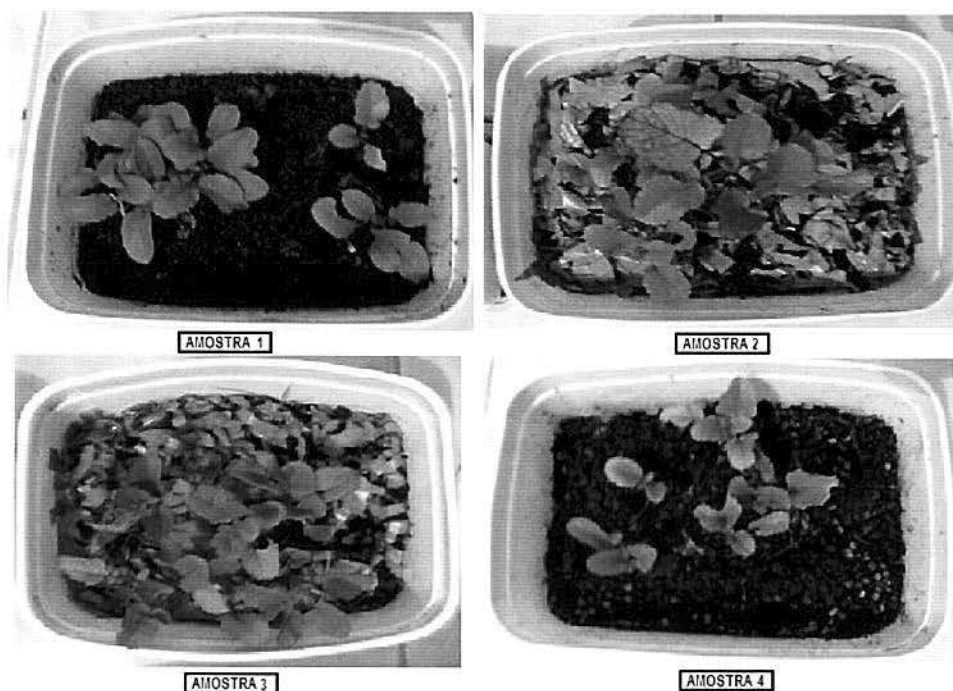


Figura 15: Aparência das plantas nos diferentes ambientes de teste – fotos tiradas após os cinco meses de experimento (2 meses de germinação).

Conforme demonstrado na Figura 15, as quatro amostras apresentaram brotos de rabanete e mudas de aproximadamente 15 cm (desde a raiz até a ponta da folha mais alta). Durante o período de observação foi verificado o desenvolvimento normal das plantas. Uma característica encontrada foi a presença de folhas amareladas, mais presentes nas amostras contendo cobalto. Conforme pesquisado na literatura tais colorações são chamadas de cloroses, que é o termo atribuído à condição de uma planta em que suas folhas não produzem quantidade suficiente de clorofila ^[34]. As folhas apresentam uma coloração diferente da normal, verde pálido ou amarelada.

De acordo com Chatterje ^[34] tem sido estabelecido que Co, Cr, e Cu assim como outros elementos são relativamente tóxicos para plantas quando administrados em

doses acima do normal. É dito que a inibição do crescimento acompanhada pela clorose de folhas jovens é muitas vezes aparente quando Co, Cr e Cu são administrados em doses tóxicas para as plantas. A clorose, nesse caso, é considerada primeiramente devido a efeitos tóxicos nas raízes das plantas. Esses efeitos indiretos são causados principalmente por alterações nas concentrações de nutrientes minerais essenciais. O mesmo artigo revelou informações sobre o metabolismo anormal de plantas devido ao excesso de fornecimento de Co, Cr e Cu, em estudos de fitotoxicidade. Através das evidências mostradas no artigo foi possível concluir que a acumulação desses metais a partir do campo de produção de hortaliças contaminadas pode causar efeitos nocivos e prejudiciais aos seres humanos, bem como aos ruminantes. Marcondes et al ^[35] em estudo de aplicação de Mo e Co em sementes de soja concluíram que a aplicação de cobalto na forma de sulfato de cobalto não alterou a absorção de nitrogênio, mas foi tóxico para a soja em doses acima de 3,4g/hectare porque ocasionou redução superior a 5% no rendimento de grãos.

Considerando as quantidades de cobalto mencionadas no item 5.1, para chegar à quantidade de 3,4g/hectare de cobalto dispersando os filmes com aditivo pró-degradante comerciais, são necessários 60,7 kg de plásticos oxidegradáveis, em um hectare (10.000m²). A quantidade de cobalto presente no aditivo não é elevada, porém essa quantidade, quando descartada no ambiente irá se acumular, sendo que o problema gerado pode não aparecer imediatamente, mas após algumas gerações.

5.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE RECICLAGEM

Um dos argumentos dos grupos contrários à utilização do plástico oxidegradável é a possibilidade de formação de fragmentos pequenos após a degradação, que inviabilizaria os processos de reciclagem. Os experimentos discutidos nas primeiras etapas deste trabalho mostraram que os filmes aditivados somente se decompõem significativamente ao contato com o ar e a luz solar após um certo período de tempo. Considerando que a reciclagem de plásticos em geral é feita pouco tempo após o seu descarte e visando avaliar o efeito da presença do aditivo pró-degradante em novos processamentos do material, foram realizados experimentos simulados de reciclagem através da preparação de blendas de PE utilizando os filmes aditivados e filmes não aditivados.

A reciclagem mecânica tradicional submete os resíduos plásticos a processos de aquecimento em uma extrusora, condições nas quais os polímeros fundem formando

uma massa plástica e podem ser novamente transformados em sua forma original, os pellets. É através dessa matéria-prima de polietileno reciclado, proveniente do reaproveitamento das aparas do processo de fabricação dos sacos plásticos da indústria, que são fabricados os sacos para lixo. Uma questão discutida é que os plásticos oxidizáveis podem contaminar o fluxo original de reciclagem, e que por isso não podem ser reciclados. Os testes realizados em câmara de mistura procuraram simular um processo de reciclagem para identificar se a mistura dos plásticos aditivados afeta o processamento dos plásticos usuais ou modifica as propriedades do produto da reciclagem. Fica definido nesse trabalho que as amostras testadas serão chamadas conforme as legendas abaixo descritas.

Tabela 10: Condições do reprocessamento (reciclagem).

<i>Amostra</i>	PE* %	Filme PE sem aditivo %	Filme PE aditivado %
PE	100	-	-
PE05SC	95	5	-
PE10SC	90	10	-
PE20SC	80	20	-
PE05CC	95	-	5
PE10CC	90	-	10
PE20CC	80	-	20

*O PE utilizado nesse trabalho foi obtido após o processamento de aparas da indústria de filmes de PE.

Durante o processamento na câmara de mistura o equipamento fornece o torque do sistema, uma informação reológica do processamento que indica a força necessária para fazer os rotores girarem na velocidade ajustada. Essa força é proporcional à viscosidade do material. O gráfico abaixo apresenta as curvas de torque geradas no processamento das misturas listadas na Tabela 10.

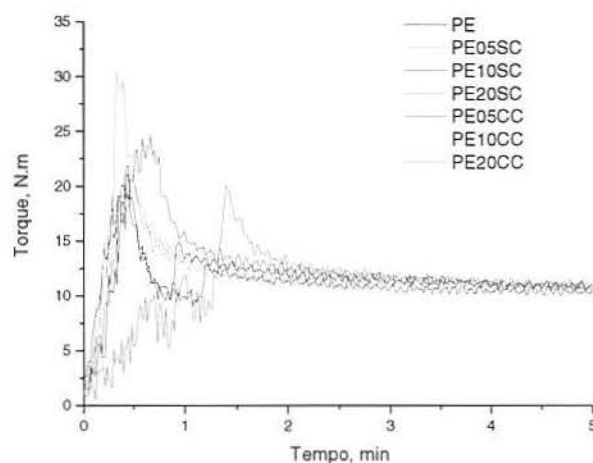


Figura 16- Curvas de torques de processamento das blendas

Através da análise das curvas de torque verificou-se que todos os sistemas apresentaram torque final semelhante entre si, mostrando que a adição dos filmes de PE,

tanto aditivados quanto não aditivados não exerceram influências significativas na viscosidade dos produtos obtidos. Pode-se perceber que o PE puro apresentou o torque final um pouco mais baixo que as demais composições (Figura 17), provavelmente por ter sido processado menos vezes que os filmes.

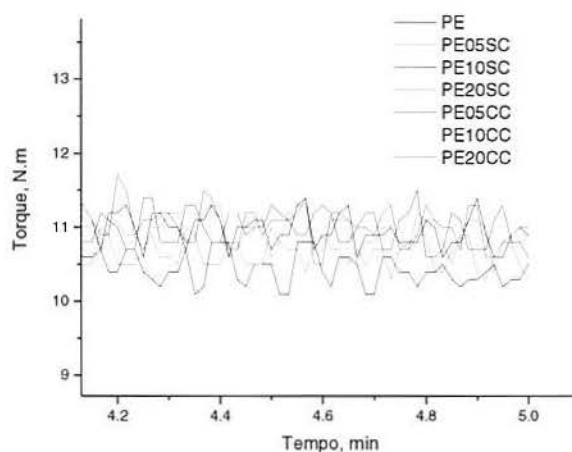


Figura 17: Comportamento do torque final do processamento das blendas

Outra observação obtida das curvas de torque é que as blendas preparadas com os filmes aditivados apresentaram os picos de torque máximo em tempos crescentes, em função do teor de filme aditivado, conforme mostrado em detalhes na Figura 18. Isso se deve à maior dificuldade de manuseio desses filmes, que tornou mais lento o processo de introdução dos mesmos na câmara de mistura. Entretanto, pode-se verificar que essa característica não alterou os resultados do processamento, já que ao final os torques de todos os sistemas ficaram semelhantes.

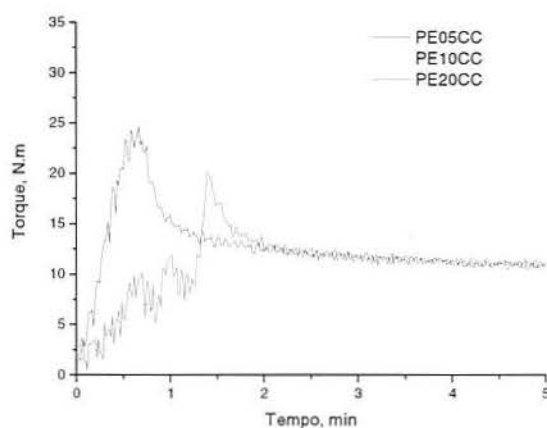


Figura 18: Curvas de torque das blendas com filmes aditivados

Propriedades mecânicas dos materiais reciclados

Os dados obtidos dos ensaios de tração forneceram informações com relação à tensão máxima suportada pelos corpos de prova e o módulo elástico, também chamado de módulo Young. A tensão máxima corresponde ao ponto de máxima força exercida no ensaio. Já o módulo elástico mede a força aplicada sobre a área transversal do corpo de prova dividido pela medida de deformação do material.

Tabela 11: Valores obtidos nos ensaios de tração dos corpos de prova obtidos no dinamômetro

	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PE	9,4 ± 0,2	198 ± 11
PE05SC	8,7 ± 0,5	281 ± 36
PE10SC	10,0 ± 0,2	214 ± 67
PE20SC	10,1 ± 0,6	153 ± 12
PE05CC	9,5 ± 0,3	168 ± 68
PE10CC	9,6 ± 0,5	203 ± 9
PE20CC	9,3 ± 0,2	152 ± 38

A Figura 19 mostra os resultados das tensões máximas dos materiais reprocessados representados graficamente.

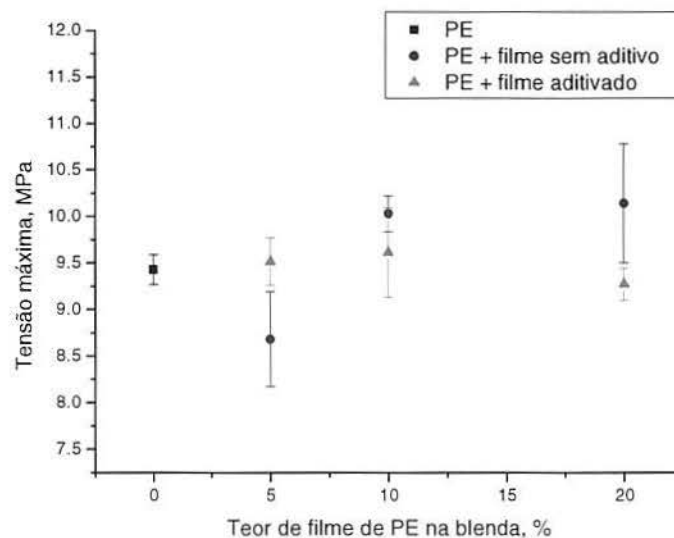


Figura 19- Tensão máxima dos materiais reciclados

No caso de influência do aditivo nas propriedades do material poderia ser esperada uma tensão máxima menor para materiais aditivados, em comparação a materiais tradicionais, devido à sua degradação mais acelerada. Esse resultado foi

alcançado no caso da composição contendo 20% de filme aditivado. Entretanto, a diferença apresentada foi muito pequena para se chegar a conclusões de que o material interfere negativamente no processamento. Considerando o cálculo do desvio padrão pode-se perceber que os valores se aproximam bastante entre si.

Outro fator a considerar é a sensibilidade das medidas, capaz de interferir nos resultados. Por exemplo, a amostra PE05SC, devido a problemas de imperfeições nos corpos de prova obtidos por prensagem a quente, apresentou um resultado de tensão máxima abaixo dos polímeros aditivados.

Assim, pode-se dizer que o emprego dos filmes aditivados nos processos de reciclagem de PE não diminui significativamente suas propriedades mecânicas.

O módulo elástico indica a rigidez do material estudado. Mede a força aplicada sobre a área transversal do corpo de prova dividido pela medida de deformação do material. A Figura 20 mostra graficamente os valores de módulo elástico determinados para as diferentes blendas. Pode-se verificar uma grande dispersão nos valores determinados. Considerando os desvios padrão não existe diferença de comportamento entre o filme aditivado e o filme não aditivado nos módulos dos materiais, especialmente se forem consideradas as blendas que contém 10 e 20% de filme.

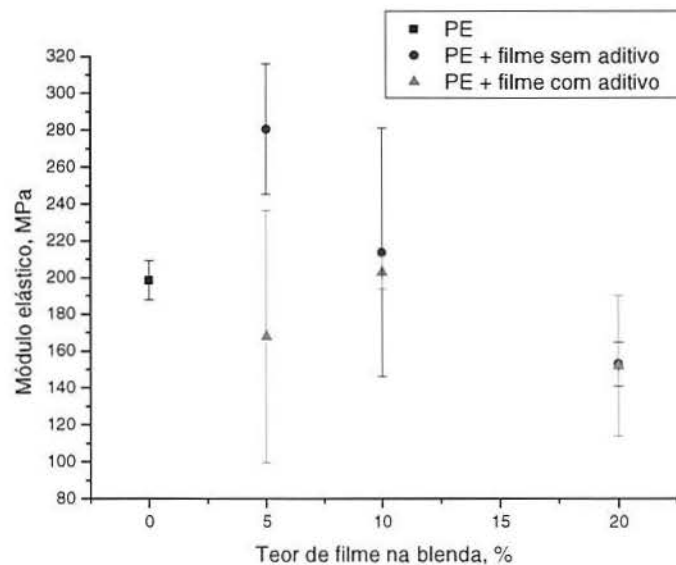


Figura 20: Módulo elástico dos materiais reciclados

5.5. DISCUSSÃO SOBRE A DISPOSIÇÃO FINAL DOS POLÍMEROS ADITIVADOS

De acordo com as características do plástico oxidegradável discutidas e, de acordo com as diferentes possibilidades de destinos do lixo, é possível discutir sobre a disposição final dos polímeros aditivados com os catalisadores pró-degradantes.

Disposição do lixo em céu aberto ou “Lixão”- Após degradação dos plásticos oxidegradáveis são gerados fragmentos desse plástico, os produtos da degradação oxidativa geram uma poeira de plástico. Para ocorrer a biodegradação são necessários ambientes que tenham microorganismos e certo tempo para que o processo ocorra. Sendo assim essa poeira, presente em um “lixão” pode ser levada pelo vento. No caso desse material (poeira plástica) biodegradar nessas condições, pode ocorrer a contaminação do solo e de lençóis freáticos com cobalto, com efeito cumulativo.

Aterros – É sabido que em um aterro a exposição à luz solar é pequena e pode não ocorrer degradação oxidativa do plástico. Além disso, a exposição ao oxigênio é por tempo limitado podendo ocorrer biodegradação anaeróbia, gerando gás CH_4 , um gás mais danoso ao meio ambiente que o CO_2 . No caso de aterros controlados (sem isolamento do solo), a biodegradação também pode contaminar os lençóis freáticos com cobalto, com efeito cumulativo.

Reciclagem – Pode ocorrer algum tipo de contaminação do fluxo original da reciclagem com os materiais aditivados, sendo impossível separar os diferentes tipos de plástico.

Compostagem- Material deve estar degradado para entrar em contato com os microorganismos para ocorrer biodegradação. Ocorre a influência na qualidade do solo para adubação devido a efeito cumulativo da presença de Cobalto.

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho adotaram-se diferentes procedimentos para tentar esclarecer de maneira geral o uso e destino dos polímeros contendo aditivos pró-degradantes.

Através das análises químicas realizadas foi encontrada uma quantidade de 0,7% de cobalto presente no aditivo pró-degradante utilizado nos sacos plásticos testados. As embalagens fabricadas e vendidas com essa tecnologia terão uma quantidade de 56mg/kg de embalagem, quantidade que não está em conformidade com a norma brasileira ABNT NBR 15448 que diz que os materiais presentes nas embalagens não podem conter quantidade de cobalto acima de 10mg/Kg. Se considerarmos o uso do aditivo nos teores máximos permitidos por lei, poderíamos imaginar um processo de degradação muito lento. Além disso, considerando que esses materiais venham a ser depositados em aterros é de se esperar que a degradação não seja muito mais rápida que os materiais não aditivados, resultando em uma contaminação desnecessária do meio ambiente com cobalto.

Nos testes de degradação realizados foi observado que a degradação das cadeias contendo esse aditivo é efetiva quando na presença de ar e luz solar e que quanto maior a quantidade de aditivo presente no polímero, mais rapidamente ocorrerá a degradação. Polímeros aditivados que não foram expostos a luz solar foram aprovados nos testes de resistência pertinentes, sendo aptos ao consumo mesmo com maiores quantidades do aditivo e tempo de fabricação de mais de um ano.

Em simulação de processo de reciclagem de blendas de materiais aditivados e não aditivados, não foram observadas diferenças nos dados de torque do sistema do processamento da reciclagem. Isso indica que a adição do aditivo pró-degradante não interfere no processo de reciclagem, que ocorre de maneira igual à dos padrões de comparação. Nos testes de tração realizados posteriormente ao processamento, não se chegou a resultados conclusivos quanto à influência dos aditivos nas propriedades dos materiais reciclados, entretanto foi observada uma pequena diferença que mostrou que os materiais aditivados parecem suportar menor tensão quando submetidos a testes de tração. Um maior número de experimentos seria necessário para confirmar que a presença dos aditivos diminui a resistência mecânica dos filmes.

O uso de polímeros aditivados com catalisadores pró-degradantes permanece com incertezas referentes à qualidade desse produto e existe a necessidade de mais

estudos nessa área. A existência de cobalto residual é um fator determinante para a restrição de utilização do produto, por poder colocar em risco o ambiente de gerações futuras. O maior problema causador das paisagens repletas de lixo é a educação ecológica de cada indivíduo. A falta de investimentos nessa área, de idéias simples, de programas de incentivo a coleta seletiva e educação ambiental é o maior problema para o lixo plástico descartado incorretamente na sociedade.

Conforme os experimentos e discussões realizados nesse trabalho, foi possível concluir que a utilização dos aditivos pró-degradantes não é uma solução para diminuir o excesso de lixo plástico descartado no meio ambiente. O objetivo da utilização desse produto visa ser uma alternativa para o descarte indevido do lixo plástico, porém, quando levada em conta a possibilidade de contaminação dos ambientes de seu destino final com cobalto, torna-se um problema. A utilização desse aditivo não oferece segurança ao meio ambiente para um futuro próximo, além de não se mostrar uma alternativa eficaz quando esse material chega ao seu destino final.

TRABALHOS FUTUROS:

- Acompanhar o desenvolvimento de uma planta em um solo no qual tenham sido colocados os fragmentos de polímeros aditivados, previamente degradados por um período mais longo, para estudar o desenvolvimento da planta.
- Realização de estudo de ecotoxicidade de ambientes contaminados com esse aditivo.
- Utilização de técnicas espectroscópicas (infravermelho, ressonância magnética nuclear) para determinar os grupos funcionais gerados na degradação dos filmes aditivados e não aditivados.
- Realização de análises termogravimétricas dos filmes para avaliar o efeito da temperatura na sua degradação.
- Análise de filmes aditivados de outros fornecedores, para avaliação de teores de cobalto e demais propriedades.

7. REFERÊNCIAS

- 1- Scott, G. *Green polymers*, Polymer Degradation and Stability **68**, 1-7 (2000).
- 2- L.F.Doty, *Estudo: Uma breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis*, OPI-Oxobiodegradable Plastics Institute, 1-11(2005).
- 3- Dalmolin, E. *Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante*, Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS, 1-59 (2007).
- 4- Scott, G. Polymers and the Environment, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1999).
- 5- Scott, G. *Abiotic control of polymer biodegradation*, Trends in Polymer Science **5**, 361 – 368 (1997).
- 6- Wiles, D. W., Scott, G. *Polyolefins controlled environmental degradability*, Polymer Degradation and Stability **91**,1581-1592 (2006).
- 7- Grassie, N. Scott, G. Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge university press, Cambridge (1988).
- 8- Stevens, M. P. Polymer chemistry - an introduction, 2a. edição, Oxford University Press, Inglaterra (1990).
- 9- De Paoli, M. P., Degradação e estabilização de polímeros, 2ª.versão online - revisada, <<http://www.chemkeys.com/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>, (2008). Acesso em 18 de Outubro de 2008.
- 10- Rabello, M. S. Aditivação de Polímeros, Artiber Editora, São Paulo (2000).
- 11- Osawa, Z. *Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation*, Polymer Degradation and Stability, **20**, 203-236 (1998).
- 12- Willow Ridge Plastics, *Tecnologia para biodegradação de polimeros plásticos*, Informações técnicas do fornecedor-documento interno da Lugiplast.
- 13- GMCJ - Soluções para degradação de plásticos, Distribuidor do aditivo pró-degradante no Brasil. http://www.gmcjsolucoes.com.br/index_arquivos/Page295.htm Acesso em 21 de Outubro de 2008.
- 14- Fernandes, G. A. *Projeto Oxo-biodegradável*, UFSC - Departamento de Engenharia Química e Alimentos (2006).
- 15- Chiellini, E. Corti, A. Swift, G. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*, Polymer Degradation and Stability **81**, 341-351 (2003).
- 16- Jokubowicz, I. *Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)*, Polymer Degradation and Stability **80**, 39-43 (2003).
- 17- Kountney, M. Lemaire, J. Delort, A. M. *Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives*, Chemosphere **64**, 1243-1252 (2006).
- 18- P.K. Titus, S. Surekha, P. Tulsi, E. Deshmukh, C. Rajagopal, C. *Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium*, Polymer Degradation and Stability **93**, 1917-1922 (2008).
- 19- Bonhomme, S. Cuer, A. Delort, A-M. Lemaire, J. Sancelme, M. Scott, G. *Environmental biodegradation of polyethylene*, Polymer Degradation and Stability **81**, 441-452 (2003).
- 20- Atlas, R.M. Bartha, R. Microbial Ecology: Fundamentals and Applications, Benjamin/Cummings Publish company, Canadá (1997).
- 21- Karlsson, S. Ljungquist, O. Albertsson, AC. *Biodegradation of polyethylene and the influence of surfactants*. Polymer Degradation and Stability **21**, 237-250 (1988).

- 22- Billingham, N. C. Chiellini, E. Corti, A. Baciú, R. Wiles, D.M, *Environmentally degradable plastics based on oxo-degradation of conventional polyolefins*, Biodegradable polymers and plastics Kluwer academic pub, 313-327 (2003).
- 23- Albertsson, A.C.Karlsson, S.O. *The mechanism of biodegradation of Polyethylene*, Polymer Degradation and Stability **18**, 73-87 (1987).
- 24- Brune, A. Frenzel, P. Cipyonka, H. *Life at the oxic-anoxic interface: microbial activities and adaptations*. Microbiological Reviews **24**, 691-710 (2000).
- 25- <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/res13.html> > em Agosto 2008
- 26- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2000).
- 27- Franchetti, S. M. Marconato, J. C. *Polímeros biodegradáveis- Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos*, Química Nova **29**, N°4, 811-816 (2006).
- 28- Spinacé, M. A. Paoli, M. A. *A tecnologia da reciclagem de polímeros*, Química Nova **28**, N°1, 65-72 (2005).
- 29- Ambiente Brasil-Portal ambiental da América Latina - Disponível em : <<http://www.ambientebrasil.com.br>> Acesso em 7 de Outubro de 2007.
- 30- Chandra, R. Rustgi, R. *Biodegradable Polymers*, Prog. Polym. Sci **23**, 1273-1335 (1998).
- 31- Lehninger, A.L. Nelson, D.L. Cox, M.M . *Principles of biochemistry*, 2nded, Worth Publisher, Inc, New York (1993).
- 32- Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, Instituto Nacional do Plástico INP, *ABNT NBR 15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis- Parte 2- Biodegradação e compostagem-Requisitos e método de ensaio*, 10p (2008).
- 33- Mojo, S. *Biodegradable and "activated" plastics*, Biodegradable products institute, 36p (2003).
- 34- J.Chatterjee, C.Chatterjee. *Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower*, Environmental Pollution **109**, 69-74 (2000).
- 35- Marcondes, J. A. P. Cáires, E. F. *Aplicação de Molibdênio e Cobalto na semente para cultivo da soja*, Departamento de Ciência do Solo - UEPG, (2005).
- 36- Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis - Norma técnica NT- 1.01/00- Filme de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) não impresso, (2000).
- 37- Ojeda, T. *Plásticos aditivados no Brasil- Situação atual*, Cepped-ULBRA, São Paulo-SP (2005).