

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Telmo Ojeda
(Tese de Doutorado)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

TELMO FRANCISCO MANFRON OJEDA
Engenheiro Químico (UFRGS)
Mestre em Engenharia dos Materiais e
Doutor em Ciência dos Materiais (UFRGS)

Tese apresentada como um dos requisitos à obtenção do
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Abril de 2008

TELMO FRANCISCO MANFRON OJEDA
Engenheiro Químico (UFRGS)
Mestre em Engenharia dos Materiais e
Doutor em Ciência dos Materiais (UFRGS)

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para a obtenção do Grau de

DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovada em:
Pela Banca Examinadora

Homologado em:
Por

FLÁVIO ANASTÁCIO DE OLIVEIRA CAMARGO
Orientador - PPG Ciência do Solo/UFRGS

RODRIGO JOSEMAR SEMINOTI JACQUES
Centro de Ciências Rurais /
Universidade Federal do Pampa

RENATO LEVIEN
Coordenador do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo

FÁTIMA MENEZES BENTO
PPG em Microbiologia Agrícola e do Ambiente

PEDRO ALBERTO SELBACH
PPG Ciência do Solo/UFRGS

GILMAR ARDUINO BETTIO MARODIN
Diretor da Faculdade de Agronomia

Organelas, núcleo...
bactérias e cromossomos
Bem-vindo ao mundo da Biologia
onde aprendemos quem somos.

João F. S. Ojeda (2003)

À Beatriz, ao João e à Paula
A meus pais, Francisco e Nair
A meu irmão Flávio

AGRADECIMENTOS

Ao professor Flávio Camargo, pela orientação, estímulo e apoio.

À professora Fátima Bento, por transmitir seus conhecimentos e pela identificação de microrganismos.

Ao professor Rodrigo Jacques, por sua orientação, incentivo e amizade.

À Emilene Dalmolin, bolsista de mestrado do PPGEM, por sua amizade e por seu caráter, e também por seu entusiasmo e dedicação.

À engenheira Ana Paula Freitas, por seu auxílio, pela troca de idéias, e por seu entusiasmo e compenetração.

À Kátia Birck, pela alegre convivência e por sua importante ajuda.

Ao Robson Schüller, pela seriedade e responsabilidade na realização de suas tarefas.

Ao Alexandre Padilha, pela ajuda nas tarefas (com chuva ou sol, dias úteis e fins de semana).

Aos amigos dos Laboratórios de Biorremediação; Química e Fertilidade & Análises Andrea, Andressa, Cátia, Clarissa, Daniel, Daniele, Elisandra, Elisângela, Hélio, Leandro, Lisandra, Marcelo, Patrícia, Robson, Taís, Valdir e Víctor, pelas conversas alegres e criativas e pelo apoio ao trabalho.

Aos meus colegas do PPG em Ciência do Solo, pela troca de idéias, pelos bons momentos e pela constante colaboração. Em especial, Alexandre, Aline, Benjamin, Carla, Christina, Dani Barbosa, Edicarlos, Fabíola, Felipe, Debiasi, Henrique, Jeane, Maçãs, João, José Baptista, Josiléia, Karina, Leandro Bortolon, Luciléia, Luís de França, Marcio Frizzo, Maurizio, Michely, Osmar, Samuel, Sérgio Costa e Veridiana.

Aos meus professores do PPG em Ciência do Solo, por transmitirem todo o seu conhecimento, sua experiência e seu entusiasmo, e pelo apoio constante, em especial Alberto Inda, Carlos Bissani, Carlos Trein, Egon Meurer, Elemar Cassol, Elvio Giasson, Fábio Beck, Marino Tedesco, Paulo Nascimento e Renato Levien.

À professora Débora Dick, por haver mostrado o caminho da Faculdade de Agronomia.

Ao professor Pedro Selbach, por transmitir de forma tão estimulante seus conhecimentos e sua experiência em Microbiologia do Solo, inclusive da técnica de Respirometria, por seu constante apoio e pela troca de idéias.

Ao professor Enilson Saccol de Sá, pela utilização dos microscópios óticos, por seu constante apoio e pela troca de idéias.

Ao professor Homero Bergamaschi (Dep. Plantas Forrageiras Agrometeorologia), por suporte experimental.

Aos funcionários da Faculdade de Agronomia por sua atenção e sua ajuda, em especial Adão Santos, Jader Amaro, Marcio Silveira e Paulo Ricardo.

À professora Madalena Forte, pela oportunidade de co-orientação de Emilene, e pelos convites a bancas de teses e dissertações do PPGEM.

À professora Paula Araújo, bem como às suas alunas Aline e Camila, pela oportunidade de viajar no maravilhoso mundo da Zoologia.

Ao Vinícius Veronese (doutorando Inst. Química), pelas análises realizadas e pelo fornecimento de amostras.

À professora Martha Richter, pela criativa troca de idéias.

Ao professor Gerald Scott, por seu auxílio e pelo livro com dedicatória apresentado.

Ao professor Emo Chiellini, por transmitir sua experiência e por sua disponibilidade.

Ao Dr. Francesco Degli Innocenti, pela troca de informações e pelo fornecimento de amostra.

Aos "rapazes" colegas profissionais Marcus Dal Pizzol, Leonardo Vignol, Vinícius Grassi, Paulo Machado e toda a equipe, pelo apoio dedicado.

Aos colegas profissionais Carlos Wolf e Tamara Dinardi, por sua colaboração e amizade.

À mestra Marcia Pires Ferreira e toda a sua equipe, por sua valiosa colaboração e sua disponibilidade.

À Aline Renz, Eliane Gonçalves e sua equipe, por seu importante suporte bibliográfico.

À professora Lucia Mei, por sua participação no exame de qualificação e por seu apoio.

Ao professor Derval da Rosa, por sua participação na banca de dissertação de Emilene, minha co-orientada, e por transmitir seus conhecimentos.

A Eduardo Van Roost, ao Genivaldo e a sua equipe, por seu apoio, pela troca de informações e pelo fornecimento de amostras.

Ao engenheiro José Melnik, por seu apoio e pelo fornecimento de amostras.

Ao engenheiro Júlio Harada, por transmitir sua experiência e pelo fornecimento de amostra.

Ao engenheiro Sylvio Ortega, por transmitir sua experiência e pelo fornecimento de amostras.

Ao engenheiro Carlos Oliveira, pelo auxílio e pelo fornecimento de materiais e amostras.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a concretização deste trabalho.

E a todas as pessoas que estão colaborando para tornar o nosso planeta o paraíso do futuro, que conseguem enxergar além do "desenvolvimento material", da exploração agressiva da natureza e do enriquecimento a qualquer preço.

BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS¹

Autor: Telmo F. M. Ojeda

Orientador: Flávio A. de Oliveira Camargo

RESUMO

Materiais poliméricos termoplásticos são largamente utilizados pela população devido a suas propriedades mecânicas e baixo custo. Essas propriedades conferem ao material baixa biodegradabilidade, causando persistência e acúmulo no ambiente. Alternativamente, tem sido proposta a utilização de materiais de maior degradabilidade, entre eles os intrinsecamente biodegradáveis, os hidro-biodegradáveis e os oxi-biodegradáveis. O custo mais elevado destes materiais ocasionou o surgimento no mercado de inúmeros polímeros, supostamente biodegradáveis. Assim, este trabalho teve como objetivo identificar as melhores condições metodológicas para expressar o potencial de biodegradação desses polímeros e avaliar o desempenho daqueles três tipos de materiais poliméricos biodegradáveis, com destaque para os oxi-biodegradáveis, que apresentam propriedades e custo muito próximos aos termoplásticos tradicionais. O trabalho constou da avaliação prévia da metodologia e das condições ótimas para a degradação, sendo posteriormente avaliados quatorze polímeros classificados como biodegradáveis, e, por último, da avaliação de dois polímeros oxi-biodegradáveis (polietileno e poliestireno). Verificou-se que o emprego de composto maduro e perlita misturados com o polímero, a 58°C e a 50% de umidade foram as melhores condições encontradas para os testes respirométricos. Entre os polímeros testados, foi observada a maior mineralização nos polissacarídeos de celulose e amido e nos poliésteres lineares poli(ácido láctico), poli(ϵ -caprolactona) e poli(3-hidróxi-butirato). Com mineralização intermediária, destacaram-se os poliésteres alifático-aromáticos poli(butileno-succinato-tereftalato) e poli(butileno-adipato-tereftalato) e sua blenda com amido; poli(álcool vinílico); poli(3-hidróxi-butirato-3-hidróxi-valerato) e a blenda de lignina com fibras vegetais. As mais baixas mineralizações foram observadas, além de um poliuretano, nos polímeros oxi-biodegradáveis polietileno e poliestireno. O polietileno aditivado apresentou mineralização de até 12,5 % em três meses de incubação, ao passo que o poliestireno espumado foi mineralizado em até 5 %. Estas mineralizações foram dependentes das condições prévias de degradação oxidativa e da formulação empregada. Para estes materiais, existem grandes potenciais para melhorar a sua degradação biótica e abiótica. Conclui-se que já existem no mercado polímeros apresentando alta biodegradabilidade, assim como materiais de baixo custo e de propriedades físicas e químicas plenamente satisfatórias, mas de baixa biodegradabilidade.

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (108p.) - Abril, 2008.

BIODEGRADABILITY OF POLYMERIC MATERIALS²

Author: Telmo F. M. Ojeda

Adviser: Flávio A. de Oliveira Camargo

ABSTRACT

Thermoplastic polymeric materials are largely used by the population due to their good mechanical properties and low cost. Those properties confer to the material low biodegradability, causing persistence and accumulation in the environment. Alternatively, the use of materials of higher degradability has been proposed, among them the intrinsically biodegradable, the hydro-biodegradable and the oxo-biodegradable polymers. The higher cost of these materials lead to the uprising of many polymers, supposedly, biodegradable. This work had as objective to identify the best methodological conditions to express the biodegradation potential of these polymers and to evaluate the performance of these three types of biodegradable polymeric materials, with distinction to the oxo-biodegradable ones, which present properties and cost close to the traditional thermoplastic materials. The work consisted of the previous evaluation of the methodology and of the optimal conditions for the degradation, followed by the evaluation of fourteen polymers classified as biodegradable, and at last, of the evaluation of two oxo-biodegradable polymers (polyethylene and polystyrene). It was verified that the use of mature compost and perlite mixed with the polymers, at 58°C and 50% humidity were the best conditions found for the respirometric tests. Among the polymers tested, the largest mineralization was observed in the polysaccharides cellulose and starch and in the aliphatic polyesters poly(ϵ -caprolactone), poly(lactic acid) and poly(3-hydroxy-butyrate). A group showing intermediate mineralization was represented by the aliphatic-aromatic polyesters poly(butylene-succinate-terephthalate), and poly(butylene-adipate-terephthalate) and its blend with starch; by poly(vinyl alcohol); by poly(3-hydroxy-butyrate-3-hydroxy-valerate) and by the blend of lignin and vegetal fibers. The lowest mineralization were observed, apart from polyurethane, for oxo-biodegradable polyethylene and foamed polystyrene. The polyethylene with pro-degrading additives presented mineralization of up to 12,5% in three months of incubation, while the polystyrene was mineralized in up to 5%. These mineralizations were dependent on the previous conditions of oxidative degradation and on the formulation used. For these materials, there are great potentials to improve their abiotic and biotic degradability. It is concluded that there are already in the market polymeric materials showing high biodegradability as well as low cost materials with adequate physical and chemical properties, but with slow biodegradation.

² Doctoral Thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (108 p.) - April, 2008.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	01
2. CAPÍTULO I - DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS.....	03
2.1 Materiais poliméricos termoplásticos.....	03
2.2 Degradação abiótica de materiais poliméricos termoplásticos tradicionais.....	07
2.3 Aditivos pró-oxidantes e polímeros oxi-biodegradáveis.....	12
2.4 Materiais poliméricos plásticos biodegradáveis.....	13
2.5 Degradação de materiais poliméricos biodegradáveis.....	17
2.6 Referências bibliográficas.....	22
3. CAPÍTULO II - BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS AFETADA PELAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E PELA ESTRUTURA DO POLÍMERO.....	27
3.1 RESUMO.....	28
3.2 INTRODUÇÃO.....	29
3.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.3.1 Condições experimentais.....	32
3.3.2 Atividade respirométrica.....	32
3.3.3 Avaliação das condições ambientais.....	34
3.3.4 Avaliação das condições estruturais do polímero.....	34
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.5 CONCLUSÕES.....	43
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
4. CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS.....	46
4.1 RESUMO.....	47
4.2 INTRODUÇÃO.....	48
4.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	50
4.3.1 Condições experimentais.....	50
4.3.2 Atividade respirométrica.....	50
4.3.3 Avaliações preliminares da biodegradação.....	51
4.3.4 Avaliação da degradação dos polímeros biodegradáveis.....	52
4.3.5 Determinação dos parâmetros cinéticos de mineralização....	52
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.5 CONCLUSÕES.....	62
4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

5. CAPÍTULO IV - DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE POLIETILENO OXI-BIODEGRADÁVEL.....	65
5.1 RESUMO.....	66
5.2 INTRODUÇÃO.....	67
5.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	69
5.3.1 Condições experimentais e materiais utilizados.....	69
5.3.2 Degradação abiótica.....	70
5.3.3 Degradação biótica.....	72
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.5. CONCLUSÃO.....	84
5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
6. CAPÍTULO V - DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE POLIESTIRENO ESPUMADO OXI-BIODEGRADÁVEL.....	88
6.1 RESUMO.....	89
6.2 INTRODUÇÃO.....	90
6.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	92
6.3.1 Condições experimentais e materiais utilizados.....	92
6.3.2 Degradação abiótica.....	93
6.3.3 Degradação biótica.....	94
6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
6.5 CONCLUSÃO.....	109
6.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
7. CONCLUSÕES GERAIS.....	112
8. APÊNDICE.....	113

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
TABELA 2-1 Características de alguns materiais poliméricos biodegradáveis e termoplásticos.....	16
TABELA 4-1 Propriedades de alguns materiais poliméricos biodegradáveis.....	53
TABELA 4-2 Cinética de mineralização dos diferentes materiais poliméricos avaliados, com dados dos dois primeiros meses de incubação.....	61
TABELA 5-1 Características estruturais e mecânicas de filmes de polietileno formulados com aditivo pró-oxidante submetidos ao intemperismo por diferentes períodos de tempo.....	76
TABELA 5-2 Massas molares de filmes de polietileno submetidos ao intemperismo por diferentes períodos de tempo, em ambiente de umidade natural e de saturação de umidade.....	78
TABELA 5-3 Mineralização acumulada e cinética de mineralização de amostras de polietileno oxi-biodegradável previamente intemperizadas em ambiente com umidade natural ou saturado de umidade, por períodos de 0, 3, 6, 9 e 12 meses, incubadas em solo/composto/perlita (1:1:2), a 58 °C e 50 % de umidade.....	82
TABELA 6-1 Características das células e densidade de placas preparadas sem e com o aditivo pró-oxidante à base de cobalto. Dados obtidos por pycnometria e microscopia óptica.....	98
TABELA 6-2 Características estruturais de placas de PS, sem ou com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60 °C por diversos períodos de tempo, sem ou com aplicação de spray de água (Mn e Mw: respectivamente, médias numérica e ponderal da massa molar).....	100

TABELA 6-3 Propriedades mecânicas (RTR: resistência à tração no ponto de ruptura; AR: alongamento no ponto de ruptura) de placas de poliestireno espumado, sem ou com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV A + B (60 °C) por diversos períodos de tempo, sem ou com aplicação de spray de água. São indicados os erros padrões de cada medida.....	101
TABELA 6-4 Massas molares médias e índices de carbonilas de partículas oxidadas de placas de poliestireno sem e com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60 °C.....	103

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
FIGURA 2-1 Estrutura básica dos principais polímeros termoplásticos produzidos na atualidade: a) polietileno (PE); b) polipropileno (PP); c) poliestireno (PS); d) poli(cloreto de vinila) (PVC); e e) poli(tereftalato de etileno) (PET).....	03
FIGURA 2-2 Diferenças estruturais entre o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) (adaptado de Peacock, 2000).....	04
FIGURA 2-3 Morfologia de um polímero semicristalino. A: região amorfa; C: região cristalina. As linhas significam moléculas (adaptado de Ojeda, 1996).....	06
FIGURA 2-4 Degradação oxidativa de um hidrocarboneto até a formação de um grupo cetona (adaptado de Scott, 1997).....	10
FIGURA 2-5 Reações químicas de decomposição de uma cetona: a) Norrish I; e b) Norrish II. R e R' são cadeias de hidrocarbonetos (Scott, 1997; Gugumus, 2003).....	11
FIGURA 2-6 Estruturas químicas de alguns dos principais materiais poliméricos biodegradáveis: a) polissacarídeos; b) poli(álcool vinílico); c) poliésteres. PVOH: poli(álcool vinílico); PLA: poli(ácido láctico); PHB: poli(3-hidróxi-butirato); PHBV: poli(3-hidróxi-butirato-3-hidróxi-valerato); PCL: poli(ϵ -caprolactona); PBST: poli(butileno-succinato-tereftalato); PBAT: poli(butileno-adipato-tereftalato).....	15
FIGURA 2-7 Biodegradação oxidativa de alcanos até ingresso no metabolismo intermediário de microrganismos. Enzimas utilizadas nas reações (1), (2) e (3) são, respectivamente, alcano-monooxigenase, álcool-desidrogenase e aldeído-desidrogenase (adaptado de Fritsche & Hofrichter, 2005).....	20
FIGURA 3-1 Mineralização do poli-hidróxi-butirato (PHB) adicionado a composto de lixo urbano estabilizado, a 25 e 58 °C, em frascos de 0,5 e 2 L (C-CO ₂ significando a fração do carbono inicial mineralizado na forma de CO ₂ ; barras representam o erro padrão da amostra).....	37

FIGURA 3-2 Mineralização da celulose adicionada a composto de lixo urbano estabilizado em diferentes condições de umidade, medida pela massa de não-voláteis (NV), após incubação a 58 °C (C-CO ₂ significando a massa de carbono mineralizado na forma de CO ₂ ; barras representam o erro padrão da amostra).....	38
FIGURA 3-3 Mineralização da celulose adicionada a composto de lixo urbano estabilizado, incubado a 58 °C, em diferentes proporções composto:perlita (barras representam o erro padrão da amostra).....	39
FIGURA 3-4 Mineralização de partículas de poli(butileno-succinato-tereftalato) (PBST) com diferentes granulometrias, em composto de lixo urbano estabilizado, incubado a 58 °C (barras representam o erro padrão da amostra).....	40
FIGURA 3-5 Mineralização de poli(butileno-succinato-tereftalato) (PBST) com diferentes graus de cristalinidade, em composto de lixo urbano estabilizado, incubado a 58 °C (barras representam o erro padrão da amostra).....	41
FIGURA 4-1 Mineralização de materiais poliméricos biodegradáveis adicionados a composto de lixo urbano e incubados a 58 °C (barras representam o erro padrão da amostra).....	55
FIGURA 4-2 Mineralização de celulose e polietileno adicionados ao solo e em composto de lixo urbano, sob temperatura de 58 °C (barras representam o erro padrão da amostra).....	56
FIGURA 4-3 Mineralização acumulada de materiais poliméricos biodegradáveis, hidro-biodegradáveis e oxi-biodegradáveis adicionados a composto de lixo urbano a 58°C. PCL: poli(ε-caprolactona); PLA: poli(ácido lático); PHB: poli(3-hidróxi-butirato); PBAT: poli(butileno-adipato-tereftalato); PVOH: poli(álcool vinílico); PE: polietileno de alta densidade aditivado; PU: poliuretano; PHBV: poli(3-hidróxi-butirato-3-hidróxi-valerato); PBST: poli(butileno-succinato-tereftalato); PS: poliestireno.....	59
FIGURA 5-1 Plataformas para exposição de amostras poliméricas (Casa de vegetação do Departamento de Solos da UFRGS).....	72
FIGURA 5-2 Transmitância do filme de polipropileno utilizado para proteger as amostras de polietileno com aditivo pró-oxidante, em função do comprimento de onda, obtida através de espectrofotometria no UV-visível e de colorimetria.....	75
FIGURA 5-3 Distribuição das massas molares (em daltons, obtidas por	

GPC) de amostras de polietileno aditivadas com pró-oxidantes intemperizadas por: A) 0 dias; B) 54 dias; C) 80 dias; D) 136 dias; E) 190 dias; e F) 242 dias.....	77
FIGURA 5-4 Mineralização de amostras de polietileno oxi-biodegradável, previamente intemperizado por um ano, em composto estabilizado, a 25 e 58 °C. Os limites para 95 % de confiança são inferiores ao tamanho dos símbolos dos pontos.....	80
FIGURA 5-5 Mineralização de amostras de polietileno com e sem aditivo pró-oxidante em composto maduro/perlita, incubado a 58 °C e 50 % de umidade, após períodos de exposição à luz solar plena por 7 ou 30 dias. Os limites para 95 % de confiança são inferiores ao tamanho dos símbolos dos pontos.....	81
FIGURA 6-1 Fotomicrografias das amostras (placas) de PS espumado sem aditivo (esquerda) e com aditivo (direita) à base de cobalto. Fotos obtidas por microscopia com luz incidente (acima) e luz transmitida (abaixo). A barra indica 100 µm.....	97
FIGURA 6-2 Espectrograma de FTIR de PS aditivado (linha escura) e não aditivado (linha clara), mostrando uma banda de absorção característica do aditivo de estearato de cobalto (indicada pela seta).....	98
FIGURA 6-3 Escurecimento progressivo das placas de PS espumado, sem e com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV A + B a 60 °C.	99
FIGURA 6-4 Erosão provocada pela aplicação de spray de água sobre placas de poliestireno espumado, sem ou com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60 °C.....	102
FIGURA 6-5 Biodegradação (medida pela mineralização do carbono originalmente presente) de amostras moídas de placas de PS espumado contendo ou não aditivo pró-oxidante à base de cobalto, com 0 e 600 h de irradiação UV a 60 °C, sem e com aplicações de spray de água em composto/perlita (58 °C e 50 % umidade).....	103
FIGURA 6-6 Biodegradação (medida pela mineralização do carbono originalmente presente) de resíduos oxidados de placas de PS, contendo ou não aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à irradiação UV a 60 °C), em composto/perlita (58 °C e 50 % umidade).....	104
FIGURA 6-7 Crescimento de um consórcio microbiano (medido pela densidade óptica) em meio mineral adicionado de resíduos oxidados de placas de PS, contendo ou não aditivo pró-	105

oxidante à base de cobalto, submetidas à irradiação UV a 60 °C. Amido utilizado como controle positivo.....

FIGURA 6-8 Biodegradação (medida pela mineralização do carbono originalmente presente) de resíduos oxidados de PS, contendo ou não aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à irradiação UV a 60 °C. Incubação em meio mineral aquoso, com microrganismos isolados do composto de lixo urbano, a 25 °C..... 106

FIGURA 6-9 Biodegradação (medida pela mineralização do carbono originalmente presente) de resíduos oxidados de PS, contendo ou não aditivo pró-oxidante à base de manganês, submetidas à irradiação UV a 60 °C, em composto/perlita (58 °C e 50 % umidade)..... 107

1. INTRODUÇÃO GERAL

Desde a fabricação da resina fenol-formaldeído (*bakelite*) por Leo Baekeland, em 1907, os materiais poliméricos não pararam de crescer em importância e em produção. Hoje são sintetizados 250 milhões de toneladas por ano, ultrapassando a produção mundial de aço, caracterizando a era do plástico. Estes materiais predominam no mercado, devido ao baixo custo e à grande estabilidade química da molécula. Suas propriedades físicas, como o ponto de fusão, resistência e hidrofobia, têm sido exploradas para a manufatura de inúmeros bens de consumo utilizados no dia-a-dia pela população. Além disso, são leves, fáceis de moldar e requerem menos energia, quando comparados com os outros materiais, tanto para a síntese como para a transformação em artefatos.

Como consequência da estabilidade estrutural dos materiais poliméricos termoplásticos, estes são extremamente resistentes a degradação biótica e abiótica, persistindo e acumulando-se no ambiente após o descarte. Para diminuir a poluição crescente destes materiais, tem sido proposta sua substituição por polímeros mais facilmente degradáveis ou biodegradáveis. Os materiais poliméricos biodegradáveis podem ser utilizados como fonte de carbono e energia por microrganismos heterotróficos e estes podem converter compostos orgânicos a CO_2 e água, no processo de mineralização.

Materiais poliméricos biodegradáveis podem ser divididos em dois tipos: os intrinsecamente biodegradáveis, cuja estrutura química permite a ação direta de enzimas (amido e celulose) e os que se tornam biodegradáveis após sofrerem ação de um ou mais processos físicos e/ou químicos, como hidrólise química, fotólise ou pirólise. Os polímeros que necessitam sofrer hidrólise química prévia antes de se biodegradarem são conhecidos como hidro-

biodegradáveis, sendo exemplificados por poliésteres alifático-aromáticos comumente encontrados no mercado. A este segundo grupo, juntaram-se recentemente os materiais poliméricos aditivados com substâncias pró-oxidantes (ou pró-degradantes), conhecidos também como polímeros oxibiodegradáveis, os quais precisam sofrer degradação oxidativa (com ação de radiação ultravioleta e/ou calor) para formar grupos oxigenados mais facilmente metabolizáveis por microrganismos.

Apesar de os polímeros termoplásticos biodegradáveis obtidos de fontes renováveis (plantas e microrganismos) serem os mais adequados para o descarte, seu custo é de duas a dez vezes mais elevado que o de polímeros convencionais, bem como apresentam propriedades físicas e químicas que restringem seu uso. Os polímeros oxibiodegradáveis custam somente 10% a mais que os convencionais e podem se tornar uma alternativa econômica e ambientalmente aceitável. Entretanto, estes polímeros são pouco conhecidos, o mesmo ocorrendo a respeito da sua biodegradabilidade.

Existem poucas informações no país e poucos profissionais atuando na pesquisa visando à busca de alternativas para a eliminação do acúmulo de materiais plásticos. Além disso, têm surgido uma infinidade de produtos, supostamente biodegradáveis, com custos muito superiores ao dos materiais plásticos convencionais, levando a supervalorização destes polímeros e a pouca aceitação comercial. Para suprir algumas destas informações, este trabalho foi conduzido com o objetivo de validar métodos e condições para expressar o melhor desempenho na degradação de materiais poliméricos, bem como avaliar o potencial de mineralização de polímeros intrinsecamente biodegradáveis, hidro-biodegradáveis e oxo-biodegradáveis

2. CAPÍTULO I

DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS

2.1 Materiais poliméricos termoplásticos

Entre os materiais plásticos, também conhecidos como resinas termoplásticas, mais produzidos na atualidade, destacam-se o polietileno (PE) de alta densidade, o polietileno de baixa densidade, o polietileno linear de baixa densidade, o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET) (Figura 1).

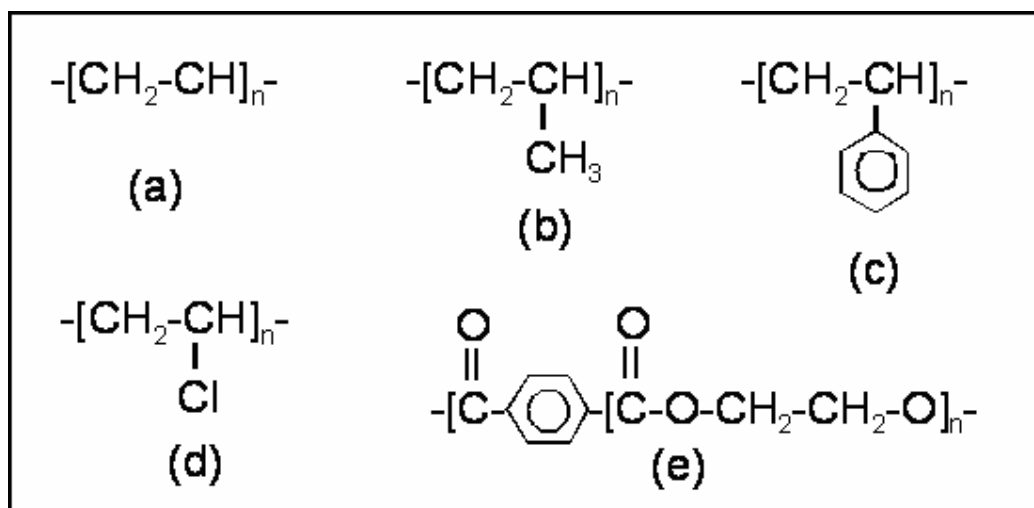


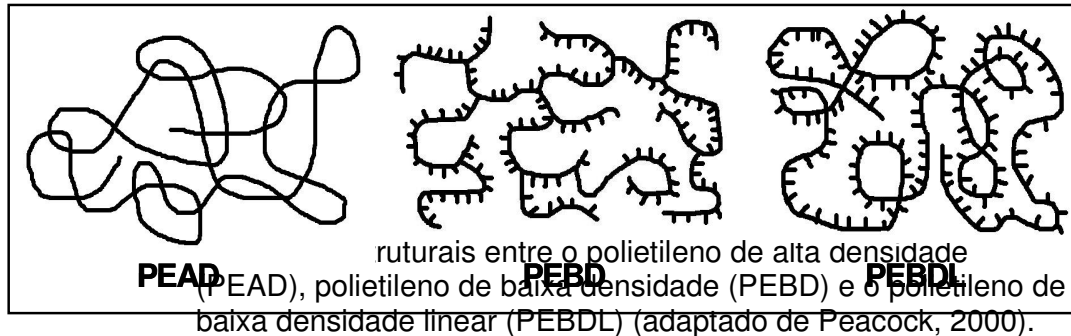
FIGURA 1 – Estrutura básica dos principais polímeros termoplásticos produzidos na atualidade: a) polietileno (PE); b) polipropileno (PP); c) poliestireno (PS); d) poli(cloreto de vinila) (PVC); e e) poli(tereftalato de etileno) (PET).

Todos os materiais poliméricos termoplásticos apresentados na Figura 1 são hidrocarbonetos. Polietileno, polipropileno e poliestireno são formados apenas por átomos de carbono e hidrogênio. O PE pode apresentar molécula linear ou ramificada, ao passo que o PP tem ramificações curtas de metila. O PS tem ramificações relativamente curtas de fenila, enquanto o poli(cloreto de vinila) apresenta átomos de cloro laterais à cadeia. Já o poli(tereftalato de etileno) apresenta oxigênio na forma de éster na cadeia principal (Wnek & Bowlin, 2004).

As massas molares dependem do tipo de polímero e também da sua aplicação. Variam de 10^3 g mol^{-1} a 10^7 g mol^{-1} , ou mais comumente de 10^4 a 10^6 g mol^{-1} , no caso dos termoplásticos de uso comercial. Estes materiais poliméricos

costumam apresentar moléculas com larga distribuição de tamanhos, tecnicamente referido como alta polidispersão.

Conforme a tecnologia empregada na sua produção, as moléculas de polietileno podem apresentar poucas ramificações longas e curtas, muitas ramificações longas e curtas, ou muitas ramificações curtas e poucas longas, originando os materiais conhecidos, respectivamente, por polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), respectivamente (Figura 2).



Também existem nos PEs átomos de carbono primários (nas extremidades de cadeia) e secundários (no interior de cadeia). A facilidade de retirar um átomo de hidrogênio de um carbono de PE ou PP decresce na ordem: C terciário > C secundário > C primário, devido a efeitos indutivos e estéricos. Portanto, o C terciário é aquele mais facilmente atacado por um radical livre (Hofmann, 1985).

Durante o processamento, o polímero costuma ser submetido a elevadas temperaturas e a tensões mecânicas, que provocam ruptura de cadeias, com geração de radicais livres, na presença de oxigênio. No PE, a grande maioria dos átomos de C é do tipo secundário, enquanto que no PP são primários, secundários e terciários. Por decorrência, os comportamentos de degradação são diferentes. O PE agrega preferencialmente ramificações à cadeia principal e também forma reações cruzadas. O PP, no estado fundido, sofre ruptura de cadeias, embora ramificações e reações cruzadas também possam ocorrer em menor grau. Ramificação e reações cruzadas são decorrências de recombinações dos radicais livres gerados em diferentes cadeias.

Radicais livres formados de átomos de carbono terciário provocam ruptura no átomo de carbono situado na posição β em relação aos primeiros, gerando duas cadeias: um macro-radical e uma cadeia com insaturação terminal.

Abaixo de 60 °C predominam as reações de recombinação de radicais sobre as de ruptura da cadeia, favorecendo a ramificação e as reações cruzadas (Ratzsch, 2002). No PS, o sítio mais vulnerável à oxidação é o carbono da cadeia principal que se liga ao grupo fenila, o qual pode perder o hidrogênio, gerando um radical livre. Além disso, o grupo fenila absorve UV, podendo gerar radicais livres. No PET, os pontos mais suscetíveis à oxidação correspondem aos átomos na posição α em relação ao grupo éster (Gugumus, 1992).

Além destas reações, existe a reação de decomposição por hidrólise dos grupos éster. A hidrólise diminui o pH, o que pode acelerar a degradação. A reação de hidrólise é, ainda, acelerada pela temperatura, pela radiação UV e

também por agentes químicos, tais como ácidos, bases e alguns metais de transição.

A presença de ramificações distribuídas irregularmente na cadeia de um polímero atrapalha a sua regularidade espacial, dificultando e diminuindo a sua cristalização, e conseqüentemente, diminuindo a densidade do material. O PE e o PP apresentam cristais, isto é, regiões em que as moléculas se agrupam de maneira ordenada no espaço, formando estruturas chamadas de lamelas, que são formadas por cadeias dobradas sobre si mesmas (Pasquini & Addeo, 2005).

O PEBD, por ter um maior número de ramificações, apresenta teor de cristais mais baixo do que o PEAD. As moléculas de PET cristalizam lentamente. Na aplicação em fibras, o estiramento auxilia na cristalização, a qual confere propriedades mecânicas superiores. Na aplicação em garrafas, o polímero é resfriado rapidamente, para evitar a cristalização, pois a mesma diminui a transparência. As resinas de PS e PVC comuns praticamente não cristalizam, pois os grupos laterais da cadeia (fenila e cloro) estão distribuídos de maneira irregular, o que dificulta às moléculas se agruparem de maneira compacta, como ocorre na cristalização do PP isotático (Azapagic, 2003; Pasquini & Addeo, 2005).

A morfologia típica dos polímeros capazes de cristalizar, referidos como polímeros semicristalinos, é apresentada na Figura 3. Observa-se que as regiões entre as lamelas (cristais) são formadas por moléculas com pouca organização, constituindo a fase amorfa.

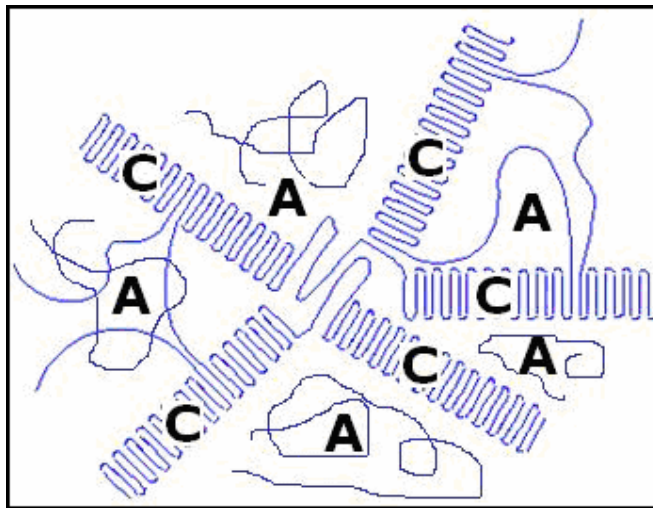


FIGURA 3 - Morfologia de um polímero semicristalino. A: região amorfa; C: região cristalina. As linhas representam moléculas (adaptado de Ojeda, 1996).

2.2 Degradação abiótica de materiais poliméricos termoplásticos tradicionais

Com base na inexistência de materiais poliméricos naturais se acumulando no ambiente, Alexander (1965) formalizou o princípio da infalibilidade microbiana em que previa que, com as devidas condições ambientais, todo composto orgânico poderia ser degradado. Tinha como fundamento a co-evolução dos polímeros com as rotas metabólicas microbianas apropriadas para degradação

dos compostos formados (Atlas & Bartha, 1998). Para polímeros plásticos esta racionalidade não se aplica, uma vez que devido as suas características estruturais, apresentam elevada recalcitrância, em qualquer ambiente de descarte (Alexander, 1973).

PE, PP e PS são polímeros de moléculas longas, com baixa polaridade e pouca solubilidade em água, resultando em elevada resistência à biodegradação. O PE sem antioxidante foi exposto no solo à ação de fungos isolados de madeira e foi observada uma degradação de apenas 0,5% em dois anos (Albertsson, 1995). Tanto PE como PP apresentam moléculas na fase cristalina, as quais estão protegidas das enzimas degradativas, ao contrário das moléculas ou segmentos de moléculas que se encontram na fase amorfa, as quais podem ajustar-se mais facilmente aos sítios ativos, desde que apresentem flexibilidade suficiente. Além disso, a fase cristalina não permite a penetração de O₂ e nem de H₂O, dificultando a degradação por oxidação e hidrólise e pela biodegradação aeróbia.

PS praticamente não apresenta cristalinidade, mas a existência de anéis aromáticos a pequena distância da cadeia principal e a sua localização desordenada aumentam a sua resistência à biodegradação (Kaplan, 1979). Além desses aspectos, o PS apresenta moléculas muito rígidas, apesar de não estarem protegidas na forma de cristais, dificultando a ação enzimática. A mobilidade de cadeia nas regiões amorfas é consequência da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g). Em temperaturas mais baixas que a T_g, há movimentos apenas limitados de cadeia, enquanto que, acima da T_g, ocorrem movimentos de longos segmentos de cadeia.

O PVC, além de apresentar massa molar elevada, ainda apresenta alta concentração de átomos de cloro. Esta estrutura química é recente na natureza, o que o torna muito recalcitrante. Contudo, PVC degrada-se facilmente sob a ação de luz ou de calor, e sua decomposição é autocatalisada pelo HCl liberado. Para aumentar a estabilidade, são comumente empregados aditivos tóxicos à base de metais de transição, tais como Pb, Zn, Cd e Sn (Titow, 1984). Da mesma forma, para tornar mais flexível o PVC, são normalmente utilizados plastificantes à base de ftalatos, muitos dos quais apresentam toxicidade crônica a animais, com prejuízo no desenvolvimento (teratogênicos) e na reprodução de humanos (Titow, 1984).

O PET, além da elevada massa molar, apresenta anéis aromáticos na cadeia principal, o que o torna altamente recalcitrante, apesar de ser um poliéster, suscetível a hidrólise das suas ligações éster (Alexander, 1973).

Adicionalmente, estão presentes no polímero, resíduos de catalisadores empregados na sua síntese, para esterificação ou transesterificação, normalmente à base de metais de transição (Schumann & Thiele, 1996; Valle, 2004).

Nos materiais poliméricos termoplásticos apresentados existem imperfeições moleculares e contaminações que auxiliam a sua degradação abiótica, e que, desta forma, podem possibilitar sua degradação biótica, ainda que parcial. Eventualmente, componentes do polímero, tais como fração de oligômeros, plastificantes, lubrificantes, estabilizadores, cargas e pigmentos, etc., podem ser metabolizados, conferindo o equívoco de que é o polímero que está sendo biodegradado.

Durante os períodos de polimerização, processamento, armazenamento e vida útil do material, podem ocorrer oxidação de moléculas com o surgimento de ligações carbono - oxigênio, ou, ainda, insaturações (Livanova & Zaikov, 1997;

Valle, 2004). Tais sítios são pontos fracos na estrutura, que podem iniciar a degradação abiótica (Scott, 2002). A presença de resíduos catalíticos, freqüentemente contendo metais de transição, também pode acelerar o processo de degradação por oxidação. No caso do PET, pode promover hidrólise. Radiação ultravioleta (foto-degradação) e calor (termo-degradação) também contribuem para a adição de pontos fracos ao polímero. Por isto, são adicionados juntos com os polímeros, aditivos antioxidantes e estabilizantes, normalmente em excesso, para permitir o seu processamento até a formação do produto, o armazenamento e a utilização, sem degradar-se (Stevens, 2003). Sem a presença de aditivos antioxidantes e estabilizantes, bem como de pigmentos protetores, todos os polímeros apresentariam muito baixa resistência à degradação.

A degradação de um polímero ocorre pela mudança da sua estrutura química com o tempo, devido, principalmente, aos efeitos do calor, da luz e da tensão mecânica, acompanhadas de alterações nas propriedades mecânicas e/ou estéticas. (Scott, 1999). A degradação pode ocorrer por pirólise, hidrólise e peroxidação, dependendo das condições do ambiente. No caso da pirólise, a degradação se dá pela adição de calor na ausência de oxigênio, ao passo que a hidrólise ocorre pela reação com a água (Gächter & Müller, 1988).

As reações de peroxidação destacam-se em importância e ocorrem por meio de radicais livres. Estes radicais são muito reativos e podem ser formados através do rompimento de uma ligação covalente, permanecendo um elétron desemparelhado em cada um dos fragmentos formados. As reações de formação dos radicais livres classificam-se em reações de iniciação (quando o radical se forma), de propagação (quando reage com outras espécies, gerando novos radicais) e de terminação (quando dois radicais livres se recombina, terminando a seqüência de reações). As possibilidades de reação entre as espécies químicas presentes são praticamente infinitas, podendo resultar em ruptura de cadeias, formação de insaturações, ramificações e até sofrer reações cruzadas (reticulação).

Materiais poliméricos como hidrocarbonetos podem ser degradados e formarem grupos cetona (Figura 4) (Scott, 2002). A reação de iniciação (reação 1) produz macrorradicais com energia suficiente para romper uma ligação covalente carbono-carbono ou carbono-hidrogênio. Esta energia pode ser produzida pelo atrito mecânico entre as moléculas no estado fundido, durante o processamento, pela temperatura do processamento ou do ambiente e pela radiação ultravioleta da exposição solar.

Na presença de oxigênio forma-se um radical peróxido (reação 2). A reação é extremamente rápida e controlada pela difusão de oxigênio no polímero. O radical peróxido pode, então, retirar um átomo de hidrogênio da mesma molécula ou de uma molécula vizinha, formando um grupo hidroperóxido (reação 3). Este grupo é instável e tende a decompor-se em um radical alcóxi e outro radical hidróxila (reação 4). O radical alcóxi pode sofrer rearranjo a cetona, liberando um radical hidrogênio, que reagindo com um radical hidróxila, poderá gerar uma molécula de água (reação 5). A cetona gerada (ponto fraco da molécula), é instável à radiação UV, e poderá romper a molécula, gerando fragmentos oxigenados, através de diferentes mecanismos, tais como de Norrish I e II (Figura 5).

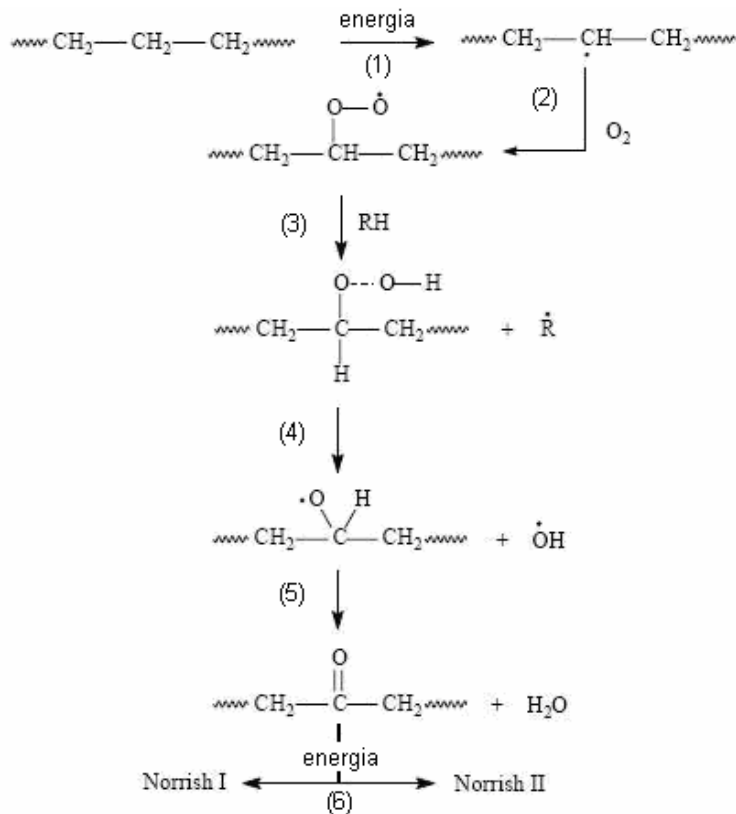


FIGURA 4 - Degradação oxidativa de um hidrocarboneto até a formação de um grupo cetona (adaptado de Scott, 1997).

Os radicais livres formados são importantes e significativos para a degradação de polímeros (Felisberti, 1985), pois, a partir de um radical inicial, normalmente é gerado um número muito elevado de novos radicais. Observa-se que, com a evolução da degradação oxidativa, são gerados fragmentos de cadeia de comprimento cada vez menor, atingindo um tamanho adequado para a passagem pela membrana citoplasmática, podendo ser absorvidos pelos microrganismos. Os fragmentos gerados vão adquirindo polaridade crescente, como decorrência das ligações carbono-oxigênio surgidas, o que aumenta a sua capacidade de emulsificação ou até de solubilização, com conseqüente aumento da biodisponibilidade dessas espécies.

Algumas dessas transformações foram observadas quando o PEBDL foi submetido ao intemperismo natural, bem como ao intemperismo acelerado, com equipamento de emissão de radiação ultravioleta (QUV), a 60 °C. Verificaram-se mudanças na massa molar, na estrutura química, na cristalinidade e nas propriedades mecânicas do polímero (Guadagno et al., 2001; Naddeo et al., 2001; Naddeo et al., 2004). Além disso, observou-se a produção de hidroperóxidos, de carbonila e vinila. Ao final de 150 h de irradiação ao UV (equivalentes a cerca de 6 meses de exposição solar), observou-se um aumento pronunciado da taxa de degradação, até completa degradação do material.

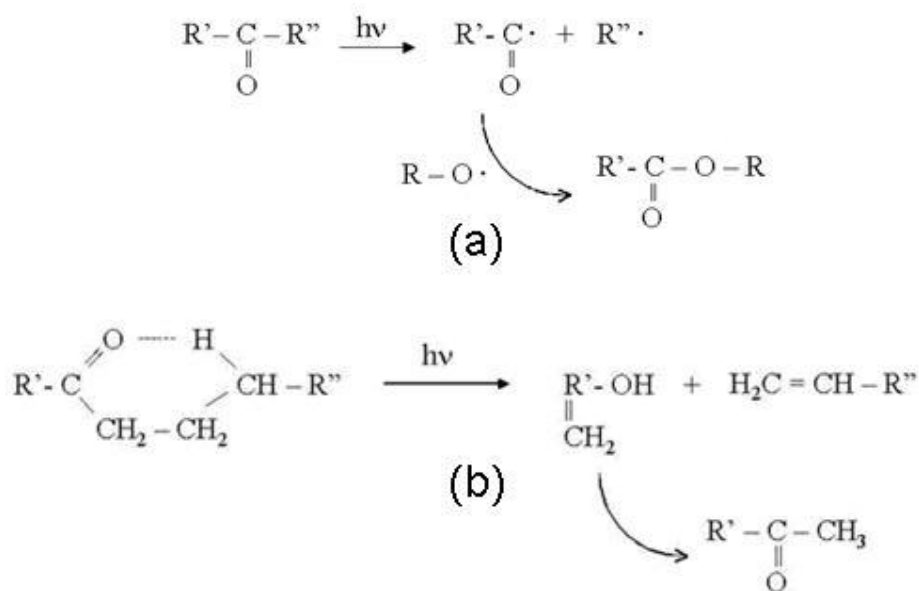


FIGURA 5 – Reações químicas de decomposição de uma cetona: a) Norrish I; e b) Norrish II. R e R' são cadeias de hidrocarbonetos (Scott, 1997; Gugumus, 2003).

Filmes soprados de PEBD com pró-oxidante foram termo-oxidados por 14 dias a 60 e a 100 °C. A presença de amido afetou a degradação, destacando-se os seguintes produtos de degradação: séries homólogas de ácidos carboxílicos, cetonas, hidrocarbonetos e lactonas. Também foram encontrados alguns aldeídos e ésteres lineares, bem como observou-se aumento da cristalinidade com a degradação (Khabbaz et al., 1999).

2.3 Aditivos pró-oxidantes e polímeros oxibiodegradáveis

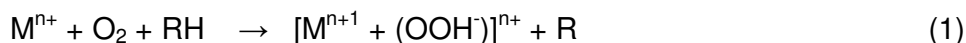
Os aditivos pró-oxidantes são substâncias ou formulações que, misturadas com materiais poliméricos termoplásticos, aceleram a sua degradação oxidativa (Chiellini et al., 2003; Chiellini et al., 2006; Chiellini et al., 2007; Albertsson et al., 1995; Khabbaz et al., 1999; Jakubowicz, 2003; Bonhomme et al., 2003;). Podem ser constituídos por compostos de metais de transição, por compostos insaturados, etc. Garcia & Gho (1998) sugerem, entre outras substâncias, a utilização de estearatos de cobalto e manganês, carbonato de cálcio, ácido cítrico, etc. Também podem ser adicionados copolímeros insaturados, tais como o estireno-butadieno-estireno em blocos (SBS) e borracha de estireno-butadieno (SBR). Esses aditivos são adicionados em baixas concentrações (1 a 5%) na formulação de PE, PP, PS, PET ou até mesmo de resinas hidro-biodegradáveis, praticamente não alterando as suas propriedades mecânicas e óticas. Grande parte desses materiais é utilizada em filmes (*mulching*), na agricultura (Atlas & Bartha, 1998), ou como filmes para sacolas de compras no varejo e de deposição de lixo, além de bandejas de PS espumado para alimentos (May et al., 1991; Botelho et al., 2004).

Na degradação abiótica dos materiais termoplásticos, as cadeias poliméricas sofrem oxigenação e posterior ruptura, resultando em um pó que é constituído por cadeias curtas carboniladas, capazes de sofrer biodegradação (Wiles & Scott, 2006). Com tais aditivos, o custo das resinas aumenta apenas 15%,

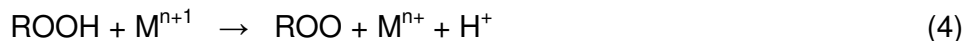
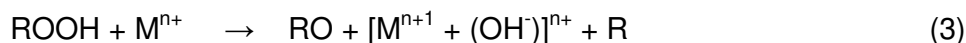
razão da preferência das resinas aditivadas com pró-degradantes sobre outras resinas intrinsecamente biodegradáveis, que são de custo bem mais elevado (Kouthy et al., 2006).

Os aditivos pró-oxidantes atualmente mais utilizados são os metais de transição. Seus cátions podem iniciar as reações de degradação oxidativa de duas formas:

a) por meio da oxidação (Reação 1) ou de redução (Reação 2) da cadeia do polímero.



b) por meio da decomposição de hidroperóxidos, por reações de oxidação ou redução (Reações 3 e 4) (Scott, 2002).



Compostos solúveis de Co, Mn, Fe, Cu e Cr são mais efetivos como promotores de peroxidação, enquanto que sais de Ti, Zn, Ni, Ce e V são menos efetivos (Dalmolin, 2007). Metais de transição também são fotoiniciadores de peroxidação, embora com menor atividade (Minisci et al., 2003). Alguns microrganismos produzem enzimas peroxidases, que atuam similarmente, embora muito mais rápido do que os complexos metálicos acima referidos. Polímeros oxi-biodegradáveis são materiais poliméricos termoplásticos misturados com aditivos pró-degradantes, que se degradam inicialmente por um processo oxidativo, tornando-se subseqüentemente aptos à biodegradação. Também é possível produzir polímeros oxi-biodegradáveis sem misturá-los com aditivos, mas com moléculas contendo estruturas facilmente oxidáveis, tais como carbonilas e insaturações (Kumar et al., 2006).

2.4 Materiais poliméricos plásticos biodegradáveis

Os materiais poliméricos plásticos podem ser sintetizados por processos industriais (sintéticos) ou por plantas e microrganismos (naturais). Os materiais sintéticos podem ser obtidos a partir de fontes renováveis (plantas ou microrganismos) ou de fontes não renováveis (petróleo, gás, carvão) (Stevens, 2003). A característica desejada destes materiais é a degradabilidade em um período de poucos anos.

Os materiais degradáveis podem ser classificados em compostáveis ou não compostáveis, conforme a sua capacidade de biodegradação no período de compostagem (poucos meses). Além do aspecto ambiental, são consideradas as propriedades físicas e químicas, tais como resistência ao calor, rigidez, tenacidade, etc., que definem a destinação do material. O material ideal seria aquele obtido de fontes renováveis (natural ou sintético), degradável e compostável, apresentando propriedades físicas e químicas competitivas e com preço aceitável pelo mercado (Gross & Kalra, 2002).

Basicamente, os grupos de polímeros biodegradáveis mais comercializados no mundo enquadram-se como: a) polímeros oxi-biodegradáveis; b) poliésteres

lineares e alifático-aromáticos; c) polissacarídeos; d) polivinílicos (Figura 6). Os poliésteres e polissacarídeos também são conhecidos como hidro-biodegradáveis. Observa-se que, tanto os polissacarídeos como os poliésteres, possuem ligações hidrolisáveis (respectivamente, éter e éster), que são pontos suscetíveis a ataques químicos e/ou biológicos, desdobrando as moléculas iniciais em fragmentos menores, capazes de atravessar a parede e a membrana celular de organismos. O poli(álcool vinílico), é o único polímero prontamente biodegradável (desde que dissolvido em água) com cadeia principal constituída apenas por átomos de carbono.

Os poliésteres apresentam diversidade estrutural, diferenciando-se pelas ramificações e pelo caráter alifático-aromático. Assim, poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero linear (sem ramificações), enquanto que poli(ácido láctico) (PLA) e poli(3-hidróxi-butirato) (PHB) apresentam ramificações curtas (metílicas) laterais, e o poli(3-hidróxi-butirato-3-valerato) (PHBV) apresenta dois tipos de ramificações, metílicas e etílicas, distribuídas ao longo da cadeia, que reduz a cristalinidade deste último. O poli(butileno-succinato-tereftalato) (PBST) e o poli(butileno-adipato-tereftalato) (PBAT) apresentam cadeias lineares, porém os anéis aromáticos presentes em um de seus monômeros, o ácido tereftálico, reduzem a sua biodegradabilidade.

Quanto à facilidade de processamento, destacam-se alguns poliésteres e os polivinílicos que permitem a sua transformação em filmes soprados para a produção de sacolas plásticas. Os polímeros biodegradáveis são mais hidrofílicos e higroscópicos que os materiais poliméricos termoplásticos tradicionais. No extremo, está o poli(álcool vinílico) (PVOH), que é solúvel em água. Alguns destes polímeros são suscetíveis à degradação térmica e mecânica durante o seu processamento em produtos finais, caso de PHB, PHBV e PVOH (Scott, 2002).

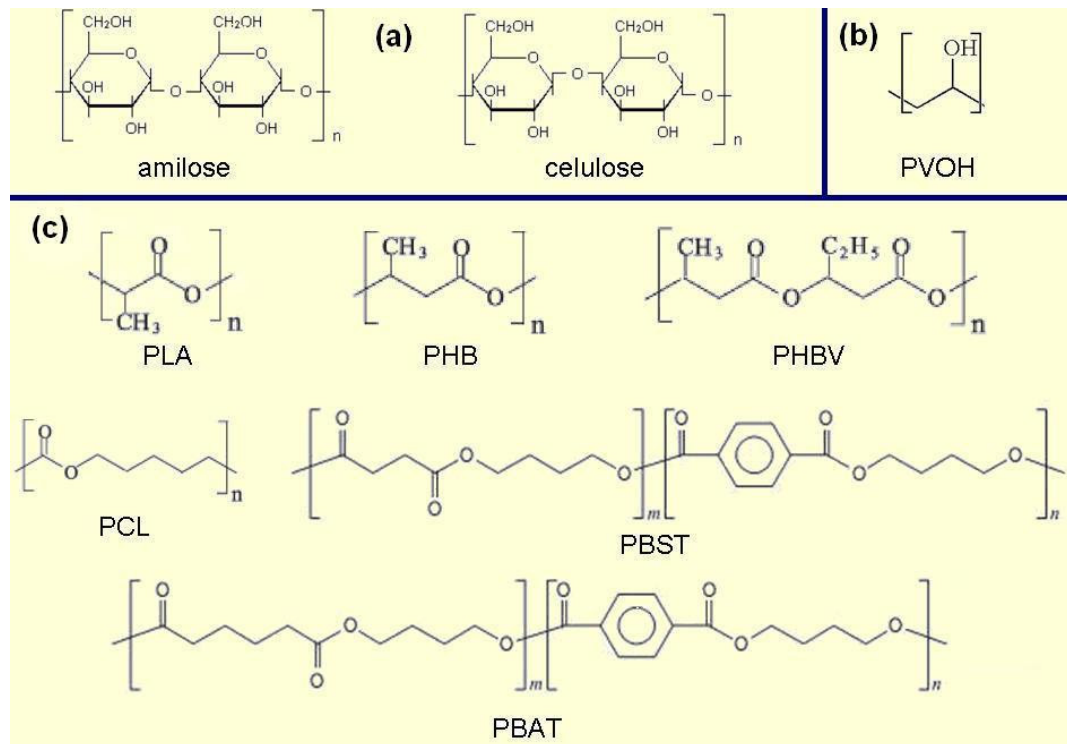


FIGURA 6 - Estruturas químicas de alguns dos principais materiais poliméricos biodegradáveis: a) polissacarídeos; b) poli(álcool vinílico); c) poliésteres. PVOH: poli(álcool vinílico); PLA: poli(ácido láctico); PHB: poli(3-hidróxi-butilato); PHBV: poli(3-hidróxi-butilato-3-hidróxi-valerato); PCL: poli(ϵ -caprolactona); PBST: poli(butileno-succinato-tereftalato); PBAT: poli(butileno-adipato-tereftalato).

Para avaliar as características degradativas dos materiais biodegradáveis deve-se levar em consideração algumas propriedades físicas e mecânicas, comparada aos materiais termoplásticos. Algumas dessas características foram reunidas na Tabela 1. Com relação aos materiais poliméricos termoplásticos, observa-se que PE, PP e, eventualmente, PET (usado como fibras) apresentam elevadas frações cristalinas, que podem aumentar a recalcitrância desses polímeros. PS e PVC (não plastificado), apesar de apresentarem cristalinidade negligenciável, apresentam suas moléculas no estado vítreo (T_g s elevadas), isto é, rígidas, com baixa mobilidade, dificultando o ataque enzimático. Os polímeros biodegradáveis também podem apresentar altos graus de cristalinidade e/ou moléculas das regiões amorfas no estado vítreo. PBAT, PCL e PVOH apresentam rigidez (módulo) muito baixa(o) para certas aplicações, enquanto que PGA, PLA e PHB são muito frágeis para outros tipos de aplicações. A tendência atual é a preparação de misturas (blendas) de polímeros rígidos com polímeros tenazes, obtendo-se propriedades intermediárias entre os dois componentes, satisfatórias para as aplicações desejadas (Shimao, 2001).

Ainda existe uma grande diferença nos preços dos materiais biodegradáveis em relação aos termoplásticos, com exceções do PLA e do PVOH. Outra exceção significativa são os materiais oxi-biodegradáveis que custam cerca de 15% a mais do que os seus respectivos polímeros não aditivados com pró-oxidantes.

TABELA 1 - Características de alguns materiais poliméricos biodegradáveis e termoplásticos.

Material	Cristalinidade (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	Densidade	Módulo Elástico (MPa)	Ponto de Ruptura		Preço (US \$)
						Alongamento (%)	Tensão (MPa)	
Materiais poliméricos biodegradáveis								
Acetilulose	n.d.	68	170-250	1,22-1,34	2000	35	32	4,0

e											
• PH B	• ~60	• 0- 5	• 170	• 1,25	• 2500- 3500	• 2-8	• 30-40	• 5,0			
• PH BV	• 0-60	• 3. .. + 5	• 80- 160	• 1,25	• 800- 2500	• 15-50	• 20-30	• 10, 0			
• PV OH	• 40- 50	• 8 5	• 180- 230	• 1,25- 1,32	• 37-45	• 150- 400	• 44-64	• 2-3			
• PC L	• 55	• - 6 0 5	• 57- 61	• 1,15	• 200- 500	• 700- 1000	• 16-54	• 10, 0			
• PL A	• 0-42	• 0- 6 0	• 175	• 1,24- 1,26	• 1200- 3000	• 5-10	• 30-60	• 2,5			
• PB AT	• 20- 35	• - 3 0	• 110- 120	• 1,25- 1,27	• 80	• 560- 710	• 10-45	• 7,0			
• PB ST	• 20- 35	• 4 5	• 195	• 1,25	• 3000	• 40- 500	• 40-65	• 7,0			
•			Materiais poliméricos convencionais						•		
• PE AD	• 60- 80	• - 3 0	• 135	• 0,94- 0,97	• 500- 1500	• 10- 1000	• 14-42	• 1,0			
• PS	• 0	• 9 0	• ---	• 1,03- 1,09	• 2800- 3500	• 5	• 40	• 1,3			
• PP	• 40- 60	• 0	• 163	• 0,90- 0,91	• 1200- 2400	• 50- 300	• 30-41	• 1,0			
• PV C	• 0	• 8 0	• ---	• 1,35- 1,45	• 2500	• 30	• 55	• 0,9 -			
• PE T	• 0-50	• 7 0	• 250	• 1,35	• 3000	• 100- 300	• 55	• 1,5			

Ac.Celulose: acetato de celulose; PHB: poli(3-hidróxi-butarato); PHBV: poli(3-hidróxi-butarato-3-hidróxi-valerato); PVOH: poli(álcool vinílico); PCL: poli(epsilon-caprolactona); PLA: poli(ácido láctico); PBAT: poli(butileno-adipato-tereftalato); PBST: poli(butileno-succinato-tereftalato); PEAD: polietileno de alta densidade; PS: poliestireno; PP: polipropileno; PVC: poli(cloreto de vinila); PET: poli(tereftalato de etileno).

Na degradação dos polímeros biodegradáveis estão envolvidas as reações oxidativas, enzimáticas e hidrolíticas. As reações oxidativas seguem as rotas descritas anteriormente e as enzimáticas serão descritas a seguir. A degradação por hidrólise consiste na quebra de ligações químicas (do tipo éster, éter e amida) pela reação com a água. Este processo pode ser catalisado tanto por ácidos como por bases (saponificação). No caso da ligação éster, é produzido um ácido carboxílico (ou seu sal) e um álcool. A ligação éter é muito mais resistente à hidrólise do que a éster, gerando dois alcoóis com a reação. A hidrólise do grupo amida resulta em uma amina e um ácido carboxílico (Stroud et al., 2007).

A biodegradação de polímeros biodegradáveis, em geral, ocorre com a colonização de sua superfície por microrganismos, com formação de biofilme.

Nos casos de poliésteres, polissacarídeos e poli(álcool vinílico), são sintetizadas enzimas extracelulares, específicas (amilases e celulasas) ou não (hidrolases e lipases), que quebram as cadeias em segmentos menores, capazes de atravessar a parede e a membrana celulares (Gross & Kalra, 2002).

2.5 Degradação de materiais poliméricos biodegradáveis

Materiais poliméricos naturais existem no ambiente e não há relatos de acúmulos significativos, indicando que os microrganismos têm-se adaptado a esses substratos, induzindo a produção de enzimas para degradá-los (Alexander, 1973). Os fatores que afetam a biodegradação de materiais poliméricos são amplos e diretamente relacionados às condições ótimas para a expressão da degradação. De modo geral, a biodegradação é afetada pelas condições ambientais, pelas características do polímero e pelo potencial metabólico dos microrganismos.

O ambiente pode afetar a degradação abiótica e biótica de materiais poliméricos em função das condições para que ocorram as reações químicas e bioquímicas. Entre estas condições ambientais destacam-se: a) a presença de nutrientes; b) temperatura adequada; c) umidade; d) aeração; e) pH neutro; f) pressão osmótica não muito elevada; h) potencial redox positivo; i) disponibilidade do polímero.

A estrutura do polímero afeta a capacidade de degradação. Entre as características estruturais, destacam-se: a) massa molar; b) ramificações laterais; c) polaridade e regularidade espacial; d) cristalinidade. Em relação à massa molar, verifica-se que, à medida que esta aumenta, diminui a biodegradação do polímero. A massa molar muito elevada reduz a solubilidade do polímero, impede a sua absorção pelos microrganismos e dificulta as reações de oxidação via mono-oxigenases. A presença de ramificações no polímero diminui a sua degradação e os grupamentos laterais também podem aumentar a recalcitrância (Atlas & Bartha, 1998).

Os termoplásticos comuns são praticamente apolares e apresentam solubilidade em água extremamente baixa. O caráter hidrofóbico dificulta o contato dos organismos com o substrato, dificultando a sua adesão ao mesmo. Os polímeros que contêm átomos de carbono quirais (i. e., ligados a quatro grupos diferentes) podem apresentar algum tipo de regularidade espacial, ou estereorregularidade, que pode afetar a atividade de enzimas (Mathews & Van Holde, 1990). A cristalinidade presente nos polímeros orgânicos comuns, com exceção do PS e do PVC, constitui outro fator de redução da biodisponibilidade, o que também dificulta a biodegradação (Chiellini et al., 2003).

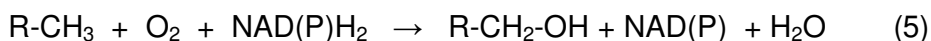
As condições ambientais e as características do polímero influenciam diretamente a expressão do potencial microbiano em degradar materiais poliméricos. O conhecimento da diversidade e da função dos microrganismos no ambiente é importante para a compreensão das rotas metabólicas utilizadas. O mesmo pode ser utilizado para traçar uma estratégia de biorremediação destes polímeros em ambientes contaminados.

Os principais microrganismos envolvidos na degradação de materiais poliméricos são as bactérias e os fungos, embora algumas algas e alguns protozoários também possam metabolizá-los. Alguns gêneros de bactérias mencionados como degradadores de hidrocarbonetos poliméricos são

Acinetobacter, Alcanivorax, Arthrobacter, Bacillus, Brevibacillus, Desulfatibacillum, Mycobacterium, Nocardia, Nocardioidea, Prauserella, Pseudomonas, Rhodococcus e Streptomyces. Alguns gêneros de fungos são Aspergillus, Cladosporium, Curvularia, Fusarium, Gliocladium, Mucor, Paecilomyces, Penicillium e Phanerochaete (Agamuthu & Faizura, 2005; Albertsson et al., 2003; Albertsson et al., 1998; Arnaud et al., 1994; Bonhomme et al., 2003; Gilan et al., 2004; Hadad et al., 2005; Koutny et al., 2006a; Koutny et al., 2006b; Motta et al., 2008; Sudhakar et al., 2008; Watkinson & Morgan, 1990; Weiland et al., 1995; Yamada-Onodera et al., 2001).

As bactérias apresentam grande diversidade genética, o que permite também diversidade metabólica de rotas de degradação, conforme a disponibilidade de substratos. Podem mineralizar metabólitos produzidos pelos fungos a espécies químicas simples, tais como CO₂, H₂O, NH₃, Cl⁻, PO₄⁼, SO₄⁼, etc., e biomassa. Os fungos (pluricelulares e filamentosos) distribuem-se no solo, envolvendo a superfície do substrato com suas hifas. Tanto fungos como bactérias podem sintetizar enzimas extracelulares para degradar metabólitos oxigenados derivados de hidrocarbonetos, tais como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Após reduzir o polímero em seus monômeros ou oligômeros, o microrganismo pode absorver o composto, que será degradado no citoplasma (Scott, 1999). Devido à diversidade estrutural dos polímeros e de seus produtos de degradação, é desejável que se tenha diversidade metabólica para a degradação dos mesmos. Neste caso, a formação de consórcios microbianos pode levar a uma maior eficiência na degradação de materiais recalcitrantes (Jacques, 2005).

Os microrganismos apresentam estratégias diferenciadas de degradação dos materiais poliméricos em função do tipo de cadeia do composto. Em relação aos polímeros acíclicos, a maioria dos microrganismos converte um n-alcano ao correspondente n-álcool por meio de oxigenases, como a monooxigenase (Van Hamme et al., 2003; Atlas & Bartha, 1998), que introduz uma hidroxila no carbono terminal ou semi-terminal do polímero (Equação 5):



As oxigenases são enzimas capazes de oxidar um substrato, transferindo-lhe um ou dois átomos da molécula de oxigênio. São enzimas oxireductases e dividem-se em dois tipos principais: as mono-oxigenases, que transferem um átomo de oxigênio ao substrato; e as dioxigenases, que transferem dois átomos de oxigênio ao substrato. Entre as monooxigenases mais importantes, estão as do grupo citocromo P-450 (presentes em *Candida spp.*), e as do grupo das rubredoxinas (presentes em *Pseudomonas putida*) (Watkinson & Morgan, 1990). As dioxigenases são mais comumente utilizadas em polímeros aromáticos (Shimao, 2001).

O ataque enzimático ocorre no grupo metílico terminal, com formação de álcool primário (Atlas & Bartha, 1998). Podem também ocorrer oxidações subterminais de n-alcenos a álcoois secundários, como em certas espécies de *Aspergillus*, *Fusarium* e *Bacillus* (Fritsche & Hofrichter, 2005) (Figura 7).

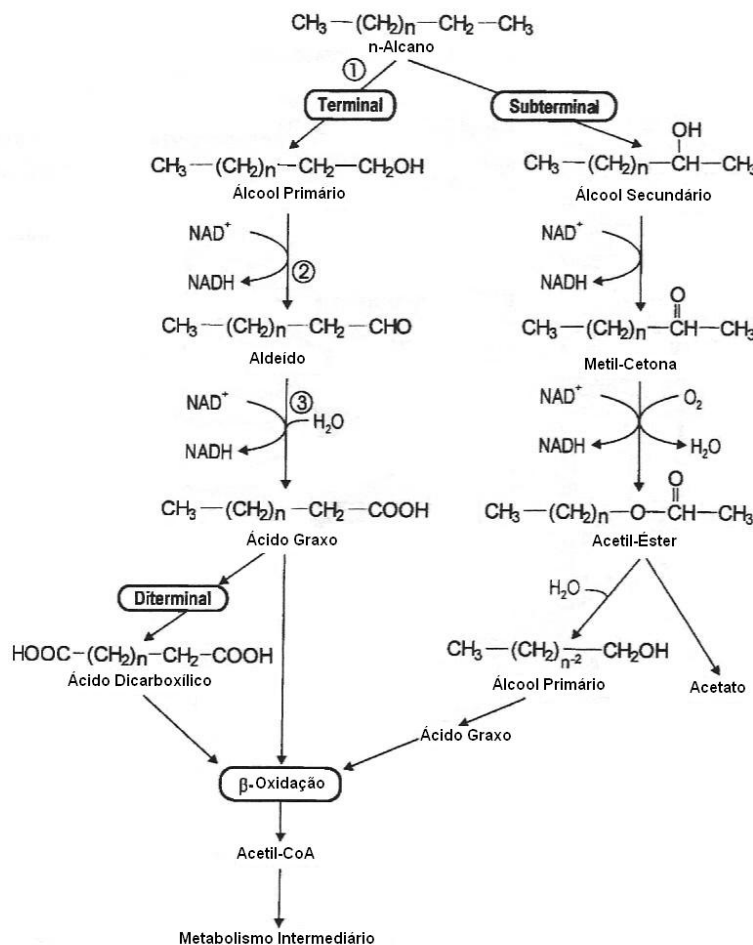


FIGURA 7 – Biodegradação oxidativa de alcanos até ingresso no metabolismo intermediário de microrganismos. Enzimas utilizadas nas reações (1), (2) e (3) são, respectivamente, alcano-monooxigenase, álcool-desidrogenase e aldeído-desidrogenase (adaptado de Fritsche & Hofrichter, 2005).

Seguindo a rota da oxidação terminal, o álcool produzido é normalmente oxidado a aldeído e ao ácido carboxílico (graxo) correspondente, por meio de desidrogenases. Em algumas *Candida spp.* foi observada a presença de álcool-oxidase no lugar de álcool-desidrogenase (Watkinson & Morgan, 1990). Se ocorrer oxidação subterminal, os álcoois subterminais resultantes serão oxidados à metil-cetona e ao éster correspondentes, e clivados hidroliticamente, produzindo ácido acético e álcool primário (Figura 7), este posteriormente oxidado a ácido graxo.

Os ácidos graxos formados no processo de oxidação dos alcanos podem ser metabolizados pela β-oxidação (Yamada-Onodera et al., 2001). A β-oxidação é um processo de degradação de ácidos graxos a acetato (ou acetil-CoA), constituído de uma seqüência cíclica de reações químicas, em que dois átomos de carbono, na posição beta, são retirados a cada ciclo. As moléculas de acetil-CoA produzidas entram no ciclo dos ácidos tricarbóxicos (ciclo de Krebs) para produzir energia na forma de ATP.

Os polímeros cíclicos e aromáticos são biodegradados por um mecanismo similar ao da oxidação subterminal (Fritsche & Hofrichter, 2005). No caso do ciclo-hexano, a hidroxilação por uma monooxigenase produz um álcool alicíclico. Sua desidrogenação conduz a uma cetona cíclica, que, quando oxidada, produz uma lactona. A abertura da lactona produz ácido hidróxi-hexanóico, cuja hidroxila pode ser oxidada a aldeído e a ácido carboxílico, resultando em ácido dicarboxílico. Este pode ser metabolizado pela beta oxidação. Alguns microrganismos possuem as enzimas necessárias para a completa degradação de hexano até acetato, porém, normalmente, organismos capazes de degradar ciclo-hexano até ciclo-hexanona não conseguem produzir ϵ -caprolactona e nem romper o anel a ácido 6-hidróxi-hexanóico. Da mesma forma, organismos capazes de degradar ciclo-hexanona normalmente não conseguem degradar ciclo-hexano a ciclo-hexanona (Atlas & Bartha, 1998). Como consequência, estes intermediários são excretados da célula, sendo mineralizados por outros microrganismos do ambiente.

2.6 Referências bibliográficas

- AGAMUTHU, P. & FAIZURA, P. N. Biodegradability of degradable plastic waste. **Waste management & research**, Copenhage, v. 23, n. 2, p. 95-100, 2005.
- ALBERTSSON, A.C. et al. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. **Polymer**, Kidlington Oxford, v.36, p.3075-3083, 1995.
- ALBERTSSON, A.-C. et al. Biodegradation of synthetic polymers. III the liberation of $^{14}\text{CO}_2$ by molds like *fusarium redolens* from ^{14}C labeled pulverized high-density polyethylene. **Journal of applied polymer science**, Hoboken/NJ, v. 22, n. 12, p.3435-3447, 2003.
- ALEXANDER, M. Biodegradation: problems of molecular recalcitrance and microbial fallibility. **Advances in applied microbiology**, Oxford, v.7, p.35-80, 1965.
- ALEXANDER, M. Nondegradable and recalcitrant molecules. **Biotechnology and Bioengineering**, Berkeley, CA, v.15, p.611-647, 1973.
- ARNAUD, R. et al. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.46, n.2, p. 211-224, 1994.
- ATLAS, R.M. & BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**, 4th. ed. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1998. 694p.
- AZAPAGIC, A. et al. **Polymers, the environment and sustainable development**, Chichester: John Wiley, 2003. 219p.

- BONHOMME, S. et al. Environmental biodegradation of polyethylene. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.81, n.3, p.441-452, 2003.
- BOTELHO, G. et al. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.86, n.3, p. 493-497, 2004.
- CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.81, n.2, p.341-351, 2003.
- CHIELLINI, E. et al. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers - oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, n.11, p.2739-2747, 2006.
- CHIELLINI, E. et al. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers - biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v. 92, n. 7, p. 1378-1383, 2007.
- DALMOLIN, E. **Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante**. 2007. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- EPI ENVIRONMENTAL PRODUCTS INC. **Degradable/compostable concentrates, process for making degradable/compostable packaging materials and the products thereof**. Cl. Int. 523/124. US 5.854.304. 24 jul 1997, 29 dez 1998. Disponível em: Google Patent Search, www.google.com.br/patents.
- FELISBERTI, M.I. et al. Photoinitiation - preparation of low-density polyethylene composites by UV irradiation. **Polymer bulletin**, Berlin, v.13, p.163-169, 1985.
- FRITSCH, W. & HOFRICHTER, M. Aerobic degradation of recalcitrant organic compounds by microorganisms. In: JÖRDENING, H.-J. & WINTER, J. **Environmental biotechnology**. Hoboken/NJ: Wiley Interscience, 2005, 488p.
- GÄCHTER, H.; MÜLLER, F. **Plastics additives handbook**, 2nd. ed. Munich: Hanser Publishers. 1992. 790p.
- GILAN, I et al. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. **Applied microbiology and biotechnology**, New York, n. 65, p.97-104, 2004.
- GROSS, R.A. & KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, Baltimore, v.297, p.803-807, 2002.

- GUADAGNO, L. et al. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer degradation and stability**. Oxford, v.72, p.175-186, 2001.
- GUGUMUS, F. Stabilization of plastics against thermal oxidation. In: GÄCHTER H.; MULLER, F. **Plastics additives handbook**, 3rd ed. Munich: Hanser Publishers, 1992.
- GUGUMUS, F. Photooxidation of polyethylene films, 2. Mechanisms and kinetics of functional group formation. **Angewandte Makromolekulare Chemie**. Basel, v.182, p.111-134, 2003.
- HADAD, D. et al. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. **Journal of applied microbiology**, Bedford/UK, n. 98, p.1093-1100, 2005.
- HOFMANN, W. Crosslinking agents in ethylene-propylene rubbers. **Progress in rubber and plastics technology**, Shawbury/Shrewsbury/Shropshire-UK, v. 1, n. 2, p. 18-50, 1985.
- JACQUES, R. **Biorremediação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no solo**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.80, n.1, p.39-43, 2003.
- KAPLAN, D.L. et al. Biodegradation of polystyrene, poly(methyl methacrylate) and phenol formaldehyde. **Applied and environmental microbiology**, Washington, v. 38, n. 3, p.551-553, 1979.
- KHABBAZ, F. et al. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.63, n.1, p.127-138, 1999.
- KOUTNY, M. et al. Acquired biodegradability of polyethylenes containing prooxidant additives. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v. 91, n.7, p. 1495-1503, 2006a.
- KOUTNY, M. et al. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. **Chemosphere**, Amsterdam, v.64, n.8, p. 1243-1252, 2006b.
- KUMAR, A.P. et al. Photo/bio-degradability of agro waste and ethylene-propylene copolymers composites under abiotic and biotic environments. **Journal of polymers and the environment**, New York, v.14, p.203-212, 2006.
- LIVANOVA, N.M.; ZAIKOV, G.E. The initiation of polypropylene oxidation. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.57, n.1, p.1-5, 1997.

- MATHEWS, C.K. & VAN HOLDE, K. E. **Biochemistry**. Redwood City/CA: Benjamin/Cummings, 1990, 1129p.
- MAY, S.A. et al. The weathering characteristics of Ecolyte polystyrene: part 1 - a photo-degradable copolymer masterbatch and blends with polystyrene. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.32, p.357-368, 1991.
- MINISCI, F. et al. Transition metal salts catalysis in the aerobic oxidation of organic compounds. Thermochemical and kinetic aspects and new synthetic developments in the presence of N-hydroxy-derivative catalysts. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, New York, v.204-205, p.63-90, 2003.
- MOTTA, O. et al. Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi. **International journal of hygiene and environmental health**, Jena (Alemanha), 2008, (no prelo), doi 10.1016/j.ijheh.2007.09.014.
- NADDEO, C. et al. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.72, n.2, p.239-247, 2001.
- NADDEO, C. et al. Photooxidation of spherilene linear low-density polyethylene films subjected to environmental weathering. 1. Changes in mechanical properties. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.85, n.3, p.1009-1013, 2004.
- OJEDA, T. F. M. **Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno: estrutura, morfologia e propriedades**. 1996. 178 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Escola de Engenharia/Instituto de Física/Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- PASQUINI, N.; ADDEO, A. **Polypropylene handbook**, 2nd. ed. Portland, OR: Hanser Gardner, 2005. 584p.
- PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**. New York/Basel: Marcel Dekker, 2000. 534p.
- RATZSCH, M. et al. Radical reactions on polypropylene in the solid state, **Progress in polymer science**, Kidlington Oxford, v. 27, p.1195-1282, 2002.
- SCHUMANN, H.-D.; THIELE, U. K. **Polyester producing plants - principles and technology**. Landsberg/Lech, Deutschland: Moderne Industrie, 1996. 72 p.
- SCOTT, G. Abiotic control of polymer biodegradation. **TRIP**, New York, v. 5, n. 11, p. 361-368, 1997.
- SCOTT, G. **Polymers and the environment**. Cambridge, UK: RSC Paperbacks, 1999. 132p.

- SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**, 2nd. ed. Dordrecht/Boston/London: Kluwer, 2002. 493 p.
- SHIMAO, M. Biodegradation of plastics, **Current opinion in biotechnology**, New York, v 12, n. 3 , p.242-247, 2001.
- STEVENS, E.S. What makes green plastics green? **Biocycle**, Emmaus, PA, December, p.24-27, 2003.
- STROUD, J.L. et al. Microbe - aliphatic hydrocarbon interactions in soil: implications for biodegradation and bioremediation. **Journal of applied microbiology**, Bedford/UK, v. 102, p.1239-1253, 2007.
- SUDHAKAR, M. et al. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 61, p.203-213, 2008.
- TITOW, W.V. **PVC technology**, 4th. ed. Montreal: Elsevier, 1984. 1264 p.
- VALLE, M.L.M. et al. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos/SP, v.14, p.17-21, 2004.
- VAN HAMME, J.D. et al. Recent advances in petroleum microbiology. **Microbiology and molecular biology reviews**, Washington, v.67, p.503-549, 2003.
- WATKINSON, R.J.; MORGAN, P. Physiology of aliphatic hydrocarbon-degrading microorganisms. **Biodegradation**, Dordrecht, v.1, p.79-92, 1990.
- WEILAND, M. et al. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.48, n.2, p.275-289, 1995.
- WILES, D.M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, n.7, p.1581-1592, 2006.
- WNEK, G.; BOWLIN, G.L. **Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering**. New York: Marcel Dekker, 2004. 1600p.
- YAMADA-ONODERA, K. et al. Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.72, p.323-327, 2001.

CAPÍTULO II

BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS AFETADA PELAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E PELA ESTRUTURA DO POLÍMERO

3.1 RESUMO

A biodegradação de um polímero é influenciada por vários fatores, o que dificulta a obtenção de resultados reprodutíveis para testes de biodegradação aplicáveis a todos os polímeros. Desta forma, o objetivo do estudo foi avaliar a biodegradação de diferentes materiais poliméricos em função das condições ambientais e da estrutura do polímero. Os materiais

avaliados foram a celulose, o poli(3-hidróxi-butilato) (PHB) e o poli(butileno-succinato-tereftalato) (PBST). A celulose foi escolhida por ser um padrão de uso internacional, enquanto que o PHB foi utilizado por sua reconhecida rápida biodegradabilidade (superior à da celulose). O PBST foi selecionado por causa de sua facilidade em ser fragmentado (moído) e também por apresentar lenta cristalização, permitindo a sua preparação com diferentes teores cristalinos. A biodegradação destes materiais foi quantificada pela respirometria e avaliou-se o efeito da umidade (50, 35, 20 e 15% de umidade), da aeração (adição de perlita nas proporções composto:perlita de 4:1, 1:1 e 1:4), da temperaturas (25 e 58°C), da granulometria (83 a 2000 µm) e da cristalinidade (0 e 38%). A biodegradação da celulose foi maior em condições de saturação de água no composto, sendo que o excesso aparente de água não reduziu a mineralização. A adição de perlita aumentou a aeração e a biodisponibilidade da celulose aos microrganismos, o que resultou em maior mineralização do polímero. A mineralização do PHB foi maior na temperatura de 58°C. A redução do tamanho das partículas do PBST aumentou a biodegradação, principalmente nos primeiros dias de incubação. A biodegradação do PBST ocorreu de maneira inversamente proporcional a sua cristalinidade. A metodologia utilizada neste estudo é de baixo custo e simplificada, produzindo resultados satisfatórios para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos.

3.2 INTRODUÇÃO

Com a crescente poluição causada pelos materiais plásticos, surgiram nas décadas de 1980 e 1990 diversos produtos poliméricos biodegradáveis, sem que se pudesse avaliar adequadamente a sua biodegradabilidade. Diante deste problema, foram propostas várias normas para testes de biodegradação de polímeros. A adoção destas normas

uniformizou os testes para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos, o que tem permitido a reprodução das condições em qualquer situação desejada. Entretanto, estas normas não são ainda completamente aceitas e aplicáveis para todos os polímeros existentes e para as diferentes condições de avaliação. Além disso, muitas destas normas incluem equipamentos e procedimento de custo relativamente elevado, dificultando sua adoção.

Na busca por metodologias eficientes e simples para a avaliação da biodegradação de materiais poliméricos, Chiellini et al. (2003) desenvolveram uma metodologia que utiliza pequenas quantidades de amostra e de composto ou solo, em frascos herméticos, que são abertos periodicamente. Também foi proposta a adição de perlita ao sistema, com o objetivo de aumentar a porosidade e melhorar a sensibilidade do método de detecção de CO₂ (Solaro et al., 1998).

As dificuldades no desenvolvimento de novas metodologias devem-se principalmente às muitas variáveis que influenciam a biodegradação de um material polimérico. Entre estas variáveis podemos destacar: a duração do teste, as características da população microbiana introduzida como inóculo (número e diversidade de organismos, adaptação prévia para degradação de um polímero específico, etc), as condições ambientais do teste (umidade, temperatura, disponibilidade de oxigênio, pH, potencial redox, nutrientes, substâncias tóxicas, etc.) e as características do próprio polímero (estrutura química, hidrofília, estereo-regularidade, granulometria, massa molar, cristalinidade, mobilidade de cadeia, presença de substâncias pró-oxidantes e antioxidantes, etc.) (Scott, 2003).

A escolha de composto de resíduos orgânicos domésticos como inóculo e meio de cultura para os testes de biodegradação justifica-se por ser este o meio preferido de descarte dos resíduos orgânicos sólidos domiciliares nos países desenvolvidos, e que parece ser o caminho também dos países em desenvolvimento. Nas unidades de triagem e compostagem, não é prático e nem econômico retirar, limpar e reciclar embalagens pequenas e leves, bem como pedaços de embalagem, que acabam permanecendo juntos com os resíduos orgânicos, que são encaminhados para as leiras de compostagem. Portanto, seria interessante que tais materiais poliméricos pudessem degradar-se significativamente durante a compostagem, sem prejudicar a qualidade do

composto. Outra boa razão para a escolha de composto de lixo domiciliar é a riqueza apresentada pelo mesmo em populações microbianas capazes de formar consórcios e co-metabolismos, sendo muito eficiente na biodegradação de resíduos. A grande biodiversidade existente aumenta a probabilidade de existência de organismos ou *pools* geneticamente capacitados para a degradação. Devido às elevadas temperaturas alcançadas na compostagem (60°C ou mais), organismos patogênicos (mesofílicos) são praticamente eliminados. Embora existam apenas células de bactérias e arqueobactérias fisiologicamente ativas acima de 65°C, alguns gêneros de fungos sobrevivem até cerca de 60°C (Kutzner, 1999). Portanto, a população microbiana em atividade é inicialmente constituída por organismos mesofílicos, mas, à medida que a temperatura se eleva, passa a predominar a população termofílica. Quando a temperatura volta a baixar, retorna a população mesofílica, que resistiu à temperatura ou que ingressou posteriormente na leira de compostagem.

Entre as variáveis ambientais que mais influenciam na biodegradação de compostos orgânicos, a disponibilidade de água é considerada por Haider (1999) como a mais crítica, pois uma alta atividade microbiana somente ocorrerá se houver grande disponibilidade de água aos microrganismos. Por outro lado, o excesso de água pode resultar em condições anaeróbicas ou microaerofílicas no ambiente de degradação, que reduzem significativamente a mineralização do composto orgânico. Desta forma, o equilíbrio entre os conteúdos de água e de ar deve ser buscado, visando maximizar a taxa de biodegradação dos polímeros.

A temperatura no qual o teste será conduzido irá determinar a predominância de organismos psicrófilos, mesofílicos ou termofílicos na biodegradação. O processo de compostagem pode contar com a participação desses três tipos, embora os termofílicos apresentem maior taxa de biodegradação (Yu et al., 2008). A temperatura também pode alterar a biodisponibilidade do polímero aos microrganismos degradadores, tanto modificando a sua solubilidade em água, quanto alterando a flexibilidade das cadeias, cristalinas ou não (Iovino et al., 2008). As condições ambientais determinam a taxa de degradação oxidativa e hidrolítica, respectivamente, dos

polímeros oxi- e hidro-biodegradáveis, definindo sua biodisponibilidade à microbiota.

Além das condições ambientais e da atividade metabólica dos microrganismos, a estrutura do polímero afeta a sua biodegradação (Gross & Kalra, 2002). Em geral, polímeros com altos teores de cristais são degradados mais lentamente do que polímeros com maior proporção de regiões não cristalinas (Scott, 2003), enquanto que as cadeias de regiões não cristalinas apresentam-se menos disponíveis à biodegradação em temperaturas abaixo de sua temperatura de transição vítrea. Embora o tamanho médio da partícula de um polímero pouco interfira na fração total do material que sofre biodegradação em longo prazo, o mesmo influencia a taxa de biodegradação nos primeiros dias, por estarem relacionadas com a biodisponibilidade ao ataque microbiano (Starnecker & Menner, 1996).

Em vista do grande número de variáveis que influenciam a biodegradação dos polímeros e, por conseqüência, da dificuldade de estabelecimento de testes de biodegradação de baixo custo aplicáveis a todas as condições, este estudo buscou avaliar o efeito das condições ambientais e das características estruturais na biodegradabilidade de materiais poliméricos com diferentes propriedades físicas e químicas.

3.3 MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1 Condições experimentais

Em frascos herméticos de 0,5 dm³ (Fido Vaso, Bormioli Rocco & Figlio) foi adicionado composto estabilizado (descrito a seguir) como inóculo, o

polímero a ser biodegradado, água deionizada e perlita. O composto estabilizado foi adquirido da Unidade de Triagem e Compostagem da Lomba do Pinheiro (Porto Alegre, RS, Brasil), obtido de resíduos orgânicos domiciliares, com a seguinte composição: pH (composto:água - 1:1) = 7,8; argila = 130 g kg⁻¹; C org. (combustão seca) = 230 g kg⁻¹; N (combustão seca) = 17,5 g kg⁻¹; H (combustão seca) = 33,2 g kg⁻¹; P (Mehlich) = 4,2 g kg⁻¹; K trocável = 4,8 g dm⁻³; Ca trocável = 2,16 g dm⁻³; Mg trocável = 0,77 g dm⁻³; CTC = 29,6 cmol_C dm⁻³; saturação de bases = 97 %. A perlita expandida era do tipo fina, com tamanho médio de partículas de aproximadamente 2 mm, sendo lavada cinco vezes com água destilada e seca por 24 horas a 110 °C. A perlita foi adicionada ao sistema devido a suas características de alta porosidade, permitindo a retenção de ar e umidade, bem como por apresentar uma superfície sobre a qual se forma rapidamente biofilme, permitindo a utilização de menor quantidade de composto, que fica espalhado sobre a sua superfície (Chiellini et al., 2003). Com isto, diminui a quantidade de CO₂ gerado pelo consumo da matéria orgânica presente no composto.

3.3.2 Atividade respirométrica

A metodologia utilizada para a biodegradação dos polímeros foi baseada em Chiellini et al. (2003) e Solaro et al. (1998), tendo sido experimentada com êxito no trabalho de Dalmolin (2007). Optou-se por não colocar as amostras de polímero na camada do meio com solo ou composto, formando um "sanduíche" entre duas camadas de perlita, conforme sugestão de Solaro e Chiellini. As amostras foram misturadas com composto e perlita, sem as camadas externas de perlita, o que permitiu sua homogeneização semanal. A solução de NaOH (Merck) 0,25 mol_C dm⁻³, para captura de CO₂, foi acondicionada em copos de poliestireno (20,00 mL de solução por copo), suspensos por uma estrutura de ferro galvanizado, dentro dos frascos herméticos. A solução de HCl (Merck, mín. 37%) 0,25 mol_C dm⁻³ foi padronizada com tris(hidróximetil)-amino-metano com pureza de 99,96% (Merck), sendo utilizada para titular as soluções de NaOH dos copos. Os frascos herméticos foram mantidos em estufa com ventilação interna e controle eletrônico de temperatura (De Leo, Brasil). A cada dois ou três dias, os frascos

foram abertos para aeração e titulação da solução de NaOH em bureta digital automática (modelo III, Brand). Previamente à titulação, eram adicionados 2 mL de solução 35% (m/v) de BaCl₂, a solução de NaOH para precipitar o Na₂CO₃ formado. Fenolftaleína foi utilizada como indicador. Uma vez por semana, os materiais dispostos no frasco eram homogeneizados com ajuda de uma espátula e era repostada a água evaporada. O teor de CO₂ obtido para as amostras a partir da titulação foi diminuído do teor de CO₂ médio encontrado para os três frascos com composto, perlita e água, mas sem amostra de polímero (também conhecidos como "branco" ou "testemunho"). Como padrão positivo, de uso normal para validar o teste com polímeros biodegradáveis, foi empregada a celulose micronizada.

A mineralização do C do polímero em CO₂ foi calculada pela fórmula: C mineralizado, % = massa de C transformado em CO₂ (abreviada para C-CO₂) / massa de C presente na amostra no início do experimento × 100. O teor de carbono inicial do polímero foi determinado por combustão seca (Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer, com detector de condutividade térmica). Todos os testes foram realizados com três repetições para cada tratamento, calculando-se os desvios padrões e os erros padrões dessas três medidas.

3.3.3 Avaliação das condições ambientais

Inicialmente avaliou-se o efeito da temperatura de incubação e volume dos frascos respirométricos. Nos frascos de 0,5 dm³ adicionaram-se 5,00 g de composto (massa seca); 5,00 g de perlita; 0,830 g de poli(3-hidróxi-butirato) (PHB) e 10,83 g de água deionizada. Nos frascos de 2 dm³ adicionaram-se 20,00 g de composto; 20,00 g de perlita; 3,32 g de PHB e 43,32 g de água deionizada. Os frascos dos dois volumes foram incubados nas temperaturas de 25±2 e 58±2°C. Para o estudo de biodegradação de celulose sob diferentes teores de umidade foram adicionados aos frascos herméticos 3,00 g de celulose (Macherey-Nagel, MN301); 103,00 g de composto estabilizado e água deionizada nas quantidades de 18,7 mL (85% de não

voláteis); 26,5 mL (80% de não voláteis); 57,1 mL (65% de não voláteis) e 106 mL (50% de não voláteis). Foram empregados frascos herméticos de 2,0 dm³ incubados à temperatura de 58±2°C. Para avaliar o efeito da aeração na biodegradação da celulose adicionaram-se aos frascos de 0,5 dm³ diferentes quantidades de perlita (1,25; 5,00; ou 20,00 g), 5,00 g de composto; 0,350 g de celulose e água deionizada até não voláteis de 50%. Os frascos foram incubados a 58 ± 2°C.

3.3.4 Avaliação das condições estruturais do polímero

Poli(butileno-succinato-tereftalato) (PBST) BioMax 4024 da DuPont foi utilizado. Este polímero foi prensado a 200°C por 15 s (prensa Luxor G-403.3), formando placas com aproximadamente 0,7 mm de espessura. As placas foram moídas criogenicamente em moinho de facas De Leo G-225 modificado para operar com nitrogênio líquido. Os fragmentos obtidos foram separados conforme sua granulometria em um agitador de peneiras Endecotts Octagon 2000, com malhas de 2000, 1000, 850, 212 e 83 µm, em 10 minutos de agitação. A biodegradação das frações obtidas foi realizada com 5,00 g de composto (massa seca); 5,00 g de perlita; 0,830 g de PBST de cada fração granulométrica e 10,83 g de água deionizada, em frascos de 0,5 dm³ e a 58± 2°C.

O polímero biodegradável PBST utilizado para o estudo de cristalinidade foi o mesmo descrito acima. A amostra com 0% de cristalinidade foi obtida por resfriamento rápido de uma placa fina fundida do polímero a 220°C, rapidamente mergulhada em nitrogênio líquido. Uma amostra com 38% de cristalinidade foi obtida por resfriamento lento (não controlado) de placas fundidas, ainda dentro da prensa, após o seu desligamento. As análises do grau de cristalinidade foram realizadas em difratômetro de raios X Rigaku, D/MAX-2100, a 20-40 kV e 20-40 mA, com filtro monocromador de grafite, em ângulos (2θ) de 3 a 60°, por meio da razão entre a área dos picos cristalinos e a área total do difratograma. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram recortadas em partículas de aproximadamente 1 mm na sua maior dimensão. A respirometria foi realizada em frascos de 0,5 dm³ (incubados em 58±2°C), onde

se adicionaram 5,00 g de composto (massa seca); 5,00 g de perlita; 10,83 g de água deionizada e 0,830 g de PBST de 0 ou 38% de cristalinidade.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre as condições ambientais que mais afetaram a biodegradação de materiais poliméricos, destacaram-se a temperatura, a umidade e a aeração. A mineralização do PHB aumentou em aproximadamente cinco vezes

com o aumento da temperatura de 25 para 58°C, indicando que a população de microrganismos termofílicos possui maior atividade degradativa do que a população mesofílica, lembrando-se aqui o efeito da temperatura sobre a taxa de hidrólise do polímero (Figura 1). Assim, do ponto de vista prático, a compostagem é um processo interessante para degradar estes polímeros no ambiente, por gerar temperaturas elevadas, nas quais organismos termofílicos podem-se desenvolver. De forma semelhante, Itavara et al. (2002) observaram que a biodegradação de poli(ácido láctico) foi acelerada quando a temperatura foi elevada até 60°C, sendo o fator mais importante para a degradação deste polímero, novamente associada à taxa de hidrólise.

O volume do frasco respirométrico influenciou a mineralização do PHB, tendo os frascos de 0,5 dm³ resultado em valores 30 a 40% maiores do que os frascos de 2 dm³ (Figura 1). Além da maior mineralização, os frascos de 0,5 dm³ foram utilizados nos testes posteriores por demandarem menores quantidades de amostras e serem de mais fácil manuseio no laboratório.

Observou-se que a mineralização da celulose foi influenciada pelas diferentes condições de umidade (Figura 2). A amostra com 80% de não voláteis corresponde à condição de capacidade de campo (CC) do composto, enquanto que 85% de não voláteis correspondem a 75% da CC. Observou-se que estes tratamentos apresentaram taxas de biodegradação muito semelhantes. A condição de 50% de umidade em massa é sugerida em normas para biodegradação de polímeros da ASTM, ISO, entre outras. Nesta condição, formou-se dentro dos frascos uma camada de água de alguns milímetros sobre a mistura composto-celulose. Deste modo, a condição de 65% foi uma tentativa de reduzir a camada de água sobre a mistura, embora acima da CC do composto.

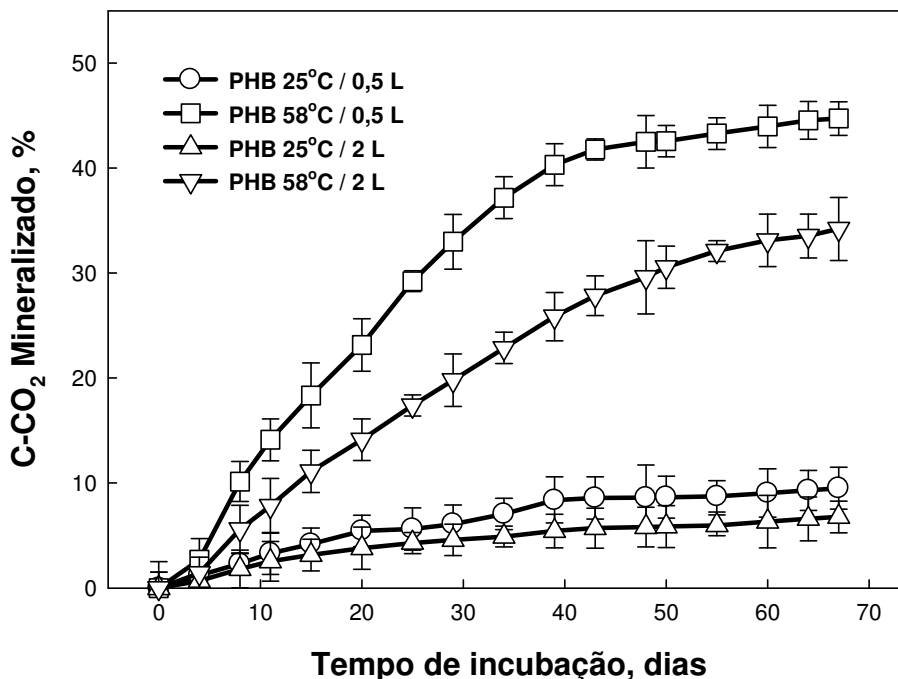


FIGURA 1 - Mineralização do poli-hidróxi-butarato (PHB) adicionado a composto de lixo urbano estabilizado, a 25 e 58 °C, em frascos de 0,5 e 2 L (C-CO₂ significando a fração do carbono inicial mineralizado na forma de CO₂).

Os dois tratamentos com maior conteúdo de água apresentaram maior taxa de biodegradação (Figura 2). O aparente excesso de água não tornou o ambiente completamente anaeróbico e provavelmente aumentou a biodisponibilidade do polímero aos microrganismos.

O tratamento com 65% de não voláteis apresentou a mais alta taxa de biodegradação, embora nas primeiras três semanas o tratamento com maior conteúdo de água (50% de não voláteis) tenha apresentado maior biodegradação. Porém, observou-se nos tratamentos com 50 e 65% de não-voláteis a produção de odores, indicando a ocorrência de biodegradação anaeróbica, provavelmente devido a geração de compostos derivados de enxofre, tais como H₂S e mercaptanos. A produção do gás CH₄, típica de condições anaeróbicas, não é quantificada pelo método respirométrico.

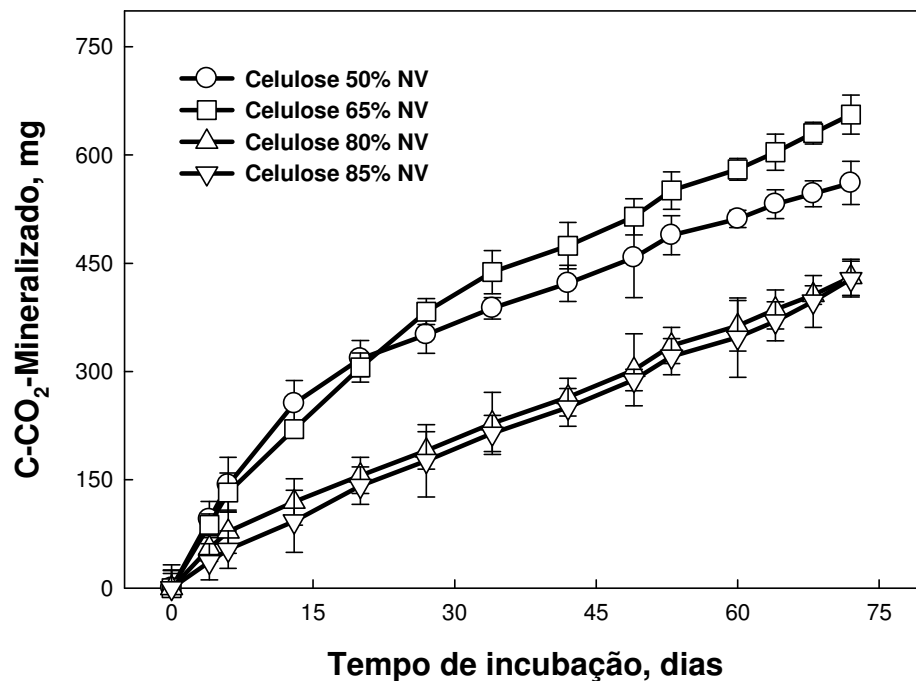


FIGURA 2 - Mineralização da celulose adicionada a composto de lixo urbano estabilizado em diferentes condições de umidade, medida pela massa de não-voláteis (NV), após incubação a 58°C (C-CO₂ significando a massa de carbono mineralizado na forma de CO₂).

Ishigaki et al. (2004) observaram que a aeração de aterros sanitários contendo acetato de celulose não aumentou significativamente a degradação deste polímero. Estes autores atribuíram o baixo desempenho da degradação da celulose à presença de substituição acetílica. Esta substituição não é uniformemente distribuída na celulose e neste caso, a preferência pela degradação se deu nas frações de baixa substituição.

A partir da constatação de anaerobiose parcial nos tratamentos com maior umidade, realizou-se um novo teste em que foram adicionadas diferentes quantidades de perlita à mistura composto:celulose, visando a aumentar a aeração da mistura no interior do frasco (Figura 3). A adição da perlita reduziu significativamente a produção de odores no tratamento com 50% de massa de não-voláteis, indicando que os sítios anaeróbicos na mistura foram significativamente reduzidos. Além do aumento da aeração, deve-se considerar que a adição da perlita, em todas as proporções testadas, resultou na formação de uma camada muito fina de composto sobre a superfície das partículas de perlita. Isto provavelmente aumentou o contato composto-celulose e, por

conseqüência, o contato microrganismo-celulose, resultando em maior atividade degradativa.

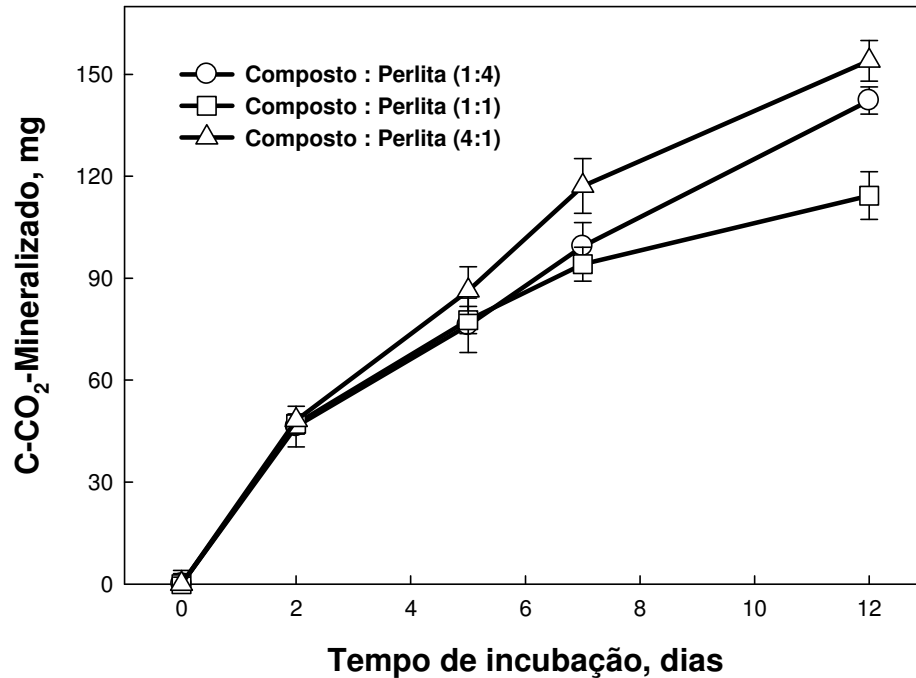


FIGURA 3 - Mineralização da celulose adicionada a composto de lixo urbano estabilizado, incubado a 58°C, em diferentes proporções composto:perlita.

Solaro (1998) e Chiellini (2003) sugeriram proporções composto:perlita de 1:4 e até maior quantidade de perlita. Apesar da grande aeração proporcionada, a proporção composto:perlita 1:4 resultou em um volume muito grande da mistura no frasco respirométrico, reduzindo o espaço livre aerado ("head space"), o qual também serve para facilitar as homogeneizações periódicas. Por outro lado, a proporção de 4:1, apesar do bom resultado de mineralização, não proporcionou a melhor dispersão de composto sobre os grânulos de perlita, gerando, ainda, sítios anaeróbicos, reconhecidos pelo cheiro de compostos sulfurados, devido à insuficiente aeração. Com base nestes resultados adotou-se para os testes posteriores a proporção composto:perlita 1:1, apesar de haver resultado mineralização ligeiramente mais baixa no teste preliminar realizado.

Em relação às características estruturais, avaliou-se a influência da granulometria e da cristalinidade na biodegradação do polímero. O efeito da

granulometria na mineralização do poli(butileno-succinato-tereftalato) é apresentado na Figura 4. As partículas mais finas de PBST (83-212 μm) apresentaram degradação mais rápida, porém entre as demais frações não foi possível determinar uma relação entre tamanho e biodegradação. Somente nos sete primeiros dias as taxas de biodegradação seguiram rigorosamente a ordem inversa de tamanho das partículas.

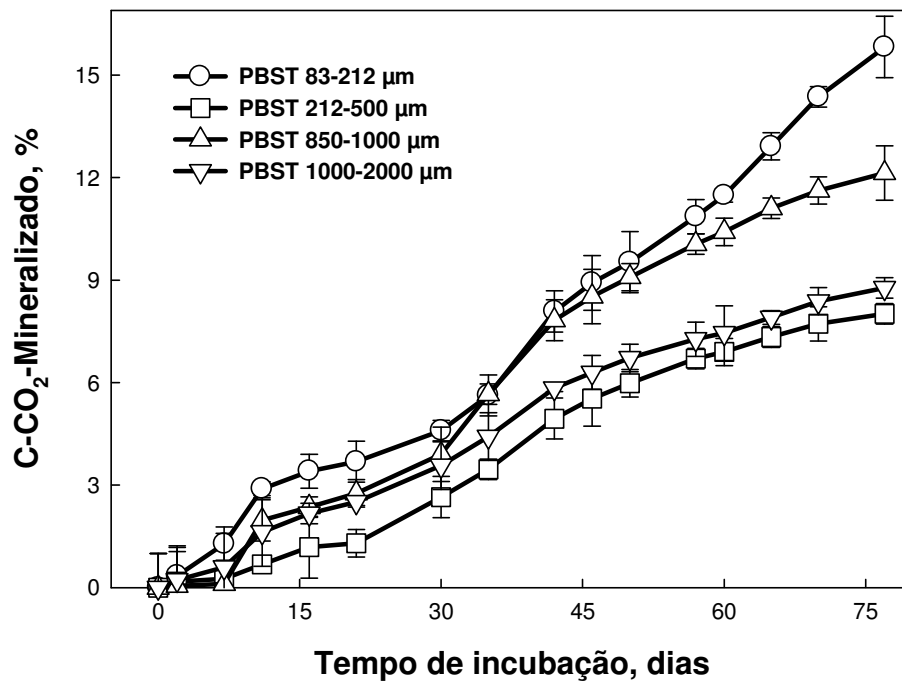


FIGURA 4 - Mineralização de partículas de poli(butileno-succinato-tereftalato) (PBST) com diferentes granulometrias, em composto de lixo urbano estabilizado, incubado a 58 °C (barras representam o erro padrão da amostra).

Starnecker & Menner (1996) também observaram que as taxas de biodegradação de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) em composto inoculado em meio aquoso seguiram a ordem inversa do tamanho de partículas nos primeiros 9 dias de incubação, sendo que após este período, todas as taxas de biodegradação apresentaram valores semelhantes, resultando em porcentagens finais de mineralização semelhantes para todas as frações.

Verificou-se que a mineralização do PBST foi afetada pela cristalinidade do polímero (Figura 5), sendo a maior porcentagem de mineralização observada na fração com zero de cristalinidade. Observou-se

ainda que a degradação foi proporcional à fração não cristalina (“amorfa”) da amostra, uma vez que a mineralização da amostra com 38% de fração cristalina foi, em média, 40% menor que a mineralização da amostra não cristalina. Isto indica que as frações cristalinas não foram ou foram pouco metabolizadas e que a biodegradação estava ocorrendo principalmente na fração não cristalina, a qual provavelmente se encontrava vulnerável à hidrólise química e posterior ataque enzimático dos segmentos já hidrolisados.

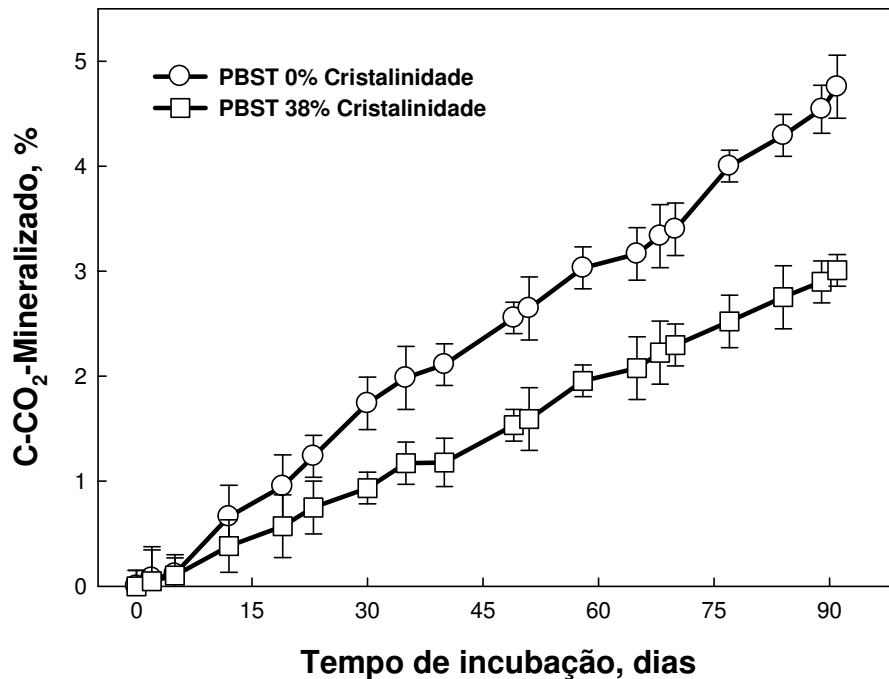


FIGURA 5 - Mineralização de poli(butileno-succinato-tereftalato (PBST) com diferentes graus de cristalinidade, em composto de lixo urbano estabilizado, incubado a 58°C.

Na temperatura de biodegradação (58°C), o polímero estava acima da sua temperatura de transição vítrea (45°C). Deste modo, é provável que os segmentos de cadeia que tenham sido hidrolisados (hidrólise predominantemente química) apresentaram flexibilidade suficiente para serem incorporados nos sítios ativos de enzimas extracelulares, permitindo a sua mineralização.

Os resultados observados neste trabalho demonstram que o método respirométrico apresentou porcentagens de degradação de materiais poliméricos semelhantes aos obtidos por Solaro et al. (1998), que empregava

solo e perlita aerados em períodos alternados de 12 h. Este método, apesar de simples e de baixo custo, produziu resultados de biodegradação da celulose próximo aos exigidos pela norma ASTM 6400. Além dos experimentos com celulose, também apresentou resultados reprodutíveis em vários testes conduzidos nos últimos 3 anos, utilizando-se mais de 14 diferentes polímeros (dados não apresentados). Deste modo, este método e os ajustes propostos com base nos resultados obtidos, constituem-se numa alternativa confiável e prática para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos.

3.5 CONCLUSÕES

1. A biodegradação da celulose é maior em condições de saturação de água no composto, sendo que o aparente excesso de água não reduz a mineralização, nas condições utilizadas no teste;

2. A adição de perlita aumenta a aeração e a biodisponibilidade da celulose aos microrganismos, o que resulta em maior mineralização do polímero;

3. A mineralização de PHB é maior na temperatura termofílica que na mesofílica;

4. A redução do tamanho das partículas do PBST aumenta a biodegradação, principalmente nos primeiros dias de incubação;

5. A biodegradação do PBST é inversamente proporcional a sua cristalinidade.

6. A metodologia utilizada neste estudo é simples, de baixo custo e produz resultados reprodutíveis, podendo ser utilizada em qualquer laboratório do mundo, ainda que não disponha de muitos recursos.

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6400-99**: standard specification for compostable plastics. West Conshohocken, PA, 1999. 3 p.
- CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of thermally-oxidized fragmented low-density polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.81, p.341-351, 2003.
- DALMOLIN, E. **Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante**. 2007. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- GROSS, R.A.; KALRA, B. Biodegradable polymer for the environment. **Science**, Washington, v.297, p.803-807, 2002.
- HAIDER, K. Microbe-soil-organic contaminant interactions. In: ADRIANO, D. C. et al. (Ed.) **Bioremediation of contaminated soils**. Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999. p. 33-51.
- IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.93, p.147-157, 2008.
- ISHIGAKI, T. et al. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. **Chemosphere**, Oxford, v.54, p.225-233, 2004.
- KUTZNER, H. J. Microbiology of composting. In: REHM, H.-J. & REED, G. **Biotechnology**. New York: Wiley-VCH, 2nd. ed., 1999.
- SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**. Dordrecht: Kluwer Pub., 2003. 481p.
- SOLARO, R. et al. A new respirometric test simulating soil burial conditions for the evaluation of polymer biodegradation. **Journal of environmental polymer degradation**, Dordrecht, v.6, p.203-208, 1998.

- STARNECKER, A.; MENNER, M. Assessment of biodegradability of plastics under simulated composting conditions in a laboratory test system. **International biodeterioration & biodegradation**, Oxford, v.31, p.85-92, 1996.
- TAVARA, M. et al. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. **Chemosphere**, Oxford, v.46, p.879-885, 2002.
- YU, S. et al. A statistical method for the analysis of nonlinear temperature time series from compost. **Bioresource Technology**, Oxford, v.99, p.1886-1895, 2008.

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS

4.1 RESUMO

Materiais poliméricos biodegradáveis apresentam características para serem utilizados em substituição aos materiais termoplásticos convencionais. O custo mais elevado destes materiais tem levado ao surgimento no mercado de inúmeros outros polímeros, supostamente, biodegradáveis. Assim, este trabalho teve como objetivo identificar as melhores condições para expressar o potencial de biodegradação destes polímeros e avaliar o desempenho de 14 diferentes materiais poliméricos considerados biodegradáveis. Para a validação do teste de mineralização foi utilizada a celulose misturada com solo ou composto. A biodegradabilidade dos polímeros foi estimada utilizando-se seis materiais prontamente biodegradáveis [celulose, amido, o composto lignina/fibras, poli(3-hidróxibutirato), poli(3-hidróxibutirato-3-hidróxivalerato) e poli(álcool vinílico)], quatro hidro-biodegradáveis [poli(ácido láctico), poli(butileno-adipato-tereftalato), poli(butileno-succinato-tereftalato) e poliuretano)], dois oxi-biodegradáveis (polietileno e poliestireno aditivados) e dois bio/hidro-biodegradáveis [poli(ϵ -caprolona; e a blenda amido/PBAT). Observou-se que a mineralização da celulose foi suficiente para validar os testes de biodegradação e esta foi maior em presença do composto. Poliésteres, tanto de origem microbiana (PHB), como petroquímica (PCL), ou de origem mista, microbiana e petroquímica (PLA), apresentaram elevada porcentagem de mineralização, ao passo que materiais poliméricos considerados hidro-biodegradáveis apresentaram baixa mineralização, à exceção do PCL. Os polímeros oxi-biodegradáveis sofreram menor porcentagem de degradação. Apesar de todos os materiais poliméricos terem sido mineralizados, as maiores porcentagens de degradação foram dos poliésteres alifáticos.

4.2 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos sintéticos são obtidos a partir do petróleo e representam 90% de todo o plástico utilizado pela sociedade moderna (Keane, 2007). A produção anual destes materiais é estimada atualmente em 250 milhões de toneladas por ano (Dröscher, 2006). Estes materiais termoplásticos predominam no mercado, devido ao baixo custo e à grande estabilidade química da molécula. Suas propriedades físicas, como ponto de fusão, resistência mecânica e hidrofobicidade, têm sido exploradas para a manufatura de inúmeros bens de consumo utilizados no dia-a-dia pela população (Stevens, 2003). Como conseqüência da sua estabilidade estrutural, estes materiais são extremamente resistentes à degradação biótica e abiótica, acumulando-se e persistindo no ambiente após o descarte (Reddy et al., 2003). Para diminuir a poluição crescente destes materiais, tem sido proposta a substituição por polímeros mais facilmente degradáveis, que são suscetíveis a ação enzimática de microrganismos, quando dispostos no ambiente ou em compostagem (Gross & Kalra, 2002). Os materiais poliméricos biodegradáveis podem ser utilizados como fonte de carbono e energia por microrganismos heterotróficos, com a conseqüente conversão dos polímeros a CO₂ e água, no processo de mineralização.

O apelo por tecnologias limpas, como os plásticos biodegradáveis, tem sido significativo, mas sua utilização ainda é restrita, devido ao custo elevado e a falta de comprovação efetiva da biodegradação (Muller et al., 2001). Atualmente, entre os polímeros biodegradáveis produzidos destacam-se os oxi-biodegradáveis, que são poliolefinas misturadas com aditivos pró-oxidantes, os hidro-biodegradáveis, que possuem ligações hidrolisáveis, e os biodegradáveis propriamente ditos, que são passíveis de decomposição

enzimática. Estes últimos são sintetizados ou produzidos naturalmente por microrganismos ou plantas, apresentando propriedades características dos plásticos, mas com potencial elevado de degradar-se no ambiente bioativo (Scott, 2002).

Os polímeros biodegradáveis têm grande aceitação pública, mas seus valores de mercado são cinco a dez vezes superiores ao custo das poliolefinas convencionais. Esta situação tem levado à supervalorização destes materiais e ao aparecimento de inúmeros polímeros, supostamente, biodegradáveis. Deste modo, este trabalho procurou identificar as melhores condições para expressar o potencial de biodegradação destes polímeros e posteriormente, avaliar o desempenho de 14 diferentes materiais poliméricos em relação à mineralização em condições de laboratório.

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1 Condições experimentais

Em frascos herméticos de 0,5 dm³ (Fido Vaso, Bormioli Rocco e Figlio) foi adicionado composto estabilizado ou solo, como inóculo, o polímero a ser biodegradado, água deionizada e a perlita para aeração desta mistura. O composto estabilizado foi adquirido na Unidade de Triagem e Compostagem da Lomba do Pinheiro (Porto Alegre, RS, Brasil), obtido de resíduos orgânicos domiciliares, com a seguinte composição: pH_(composto:água 1:1) = 7,8; argila = 130 g kg⁻¹; C org. (combustão seca) = 230 g kg⁻¹; N (combustão seca) = 17,5 g kg⁻¹; H (combustão seca) = 33,2 g kg⁻¹; P (Mehlich) = 4,2 g kg⁻¹; K trocável = 4,8 g dm⁻³; Ca trocável = 2,16 g dm⁻³; Mg trocável = 0,77 g dm⁻³; CTC = 29,6 cmol_C dm⁻³; saturação de bases = 97 %. O composto apresentava partículas de 2 a 400 μm, com fração predominante (60 % em volume) entre 20 e 200 μm. O solo foi coletado na profundidade de 0-20 cm de uma área rural, com vegetação de gramíneas nativas, sem histórico de recebimento de nenhum tipo de resíduo, sendo classificado como Latossolo Vermelho-Escuro distrófico (soil taxonomy: Haplorthox; FAO: Rhodic Ferralsols). Sua composição era: pH_(composto:água 1:1) = 4,5; argila = 420 g kg⁻¹; silte = 140 g kg⁻¹; areia = 440 g kg⁻¹; C org. (combustão seca) = 22 g kg⁻¹; N (combustão seca) = 1,3 g kg⁻¹; P (Mehlich) = 2,9 mg dm⁻³; K trocável = 42 mg dm⁻³; CTC = 23,4 cmol_C dm⁻³; saturação de bases = 7 %. O pH foi elevado para 8,2 pela adição de Ca(OH)₂/Mg(OH)₂ na proporção 3:1.

4.3.2 Atividade respirométrica

A metodologia utilizada para a biodegradação dos polímeros foi baseada em Chiellini et al. (2003). A solução de NaOH (Merck) $0,25 \text{ mol}_C \text{ dm}^{-3}$, para captura de CO_2 , foi acondicionada em copos de poliestireno (20,00 mL de solução por copo), suspensos por uma estrutura de ferro galvanizado, dentro dos frascos herméticos. A solução de HCl (Merck, mín. 37%) $0,25 \text{ mol}_C \text{ dm}^{-3}$ foi padronizada com tris(hidróximetil)-amino-metano com pureza de 99,96% (Merck), sendo utilizadas para titular as soluções de NaOH dos copos. Os frascos herméticos foram mantidos em estufa com ventilação interna e controle digital de temperatura (De Leo, Brasil). A cada dois ou três dias, os frascos foram abertos para aeração e titulação da solução de NaOH em bureta digital automática (modelo III, Brand). Previamente à titulação, eram adicionados 2 mL de solução 35% (m/v) de BaCl_2 , à solução de NaOH para precipitar o Na_2CO_3 formado. Foi usada fenolftaleína como indicador. Uma vez por semana, a mistura no interior dos frascos era homogeneizada com espátula, sendo corrigido o volume de água. O teor de CO_2 obtido para as amostras a partir da titulação foi diminuído do teor de CO_2 médio encontrado para os três frascos com composto ou solo, perlita e água, mas sem amostra de polímero (também conhecidos como "branco" ou "testemunho"). Como padrão positivo, de uso normal para validar o teste com polímeros biodegradáveis, foi empregada a celulose micronizada.

A mineralização do C do polímero em CO_2 foi calculada pela fórmula: C mineralizado, % = massa de C transformado em CO_2 ($\text{C}-\text{CO}_2$) / massa de C presente na amostra no início do experimento $\times 100$. O teor de carbono inicial do polímero foi determinado por combustão seca (Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer, com detector de condutividade térmica). Todos os testes foram realizados com três repetições para cada tratamento, calculando-se os erros padrões.

4.3.3 Avaliações preliminares da biodegradação

Foi avaliada a mineralização de polímeros considerados como referência positiva para a validação do método: amido e celulose, seu monômero constituinte glicose; e PHB. Posteriormente, foi avaliado o solo e o composto como o substrato mais adequado a biodegradação e ambos foram

testados em relação à degradação da celulose e do polietileno oxidado. Os testes respirométricos foram realizados em frascos herméticos de 0,5 dm³ (incubados a 58±2°C), onde se adicionaram 5,00 g de composto ou solo (massa seca); 5,00 g de perlita; 10,83 g de água deionizada e 0,830 g da amostra dos polímeros.

4.3.4 Avaliação da degradação dos polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis foram obtidos comercialmente, e tratados conforme descrito a seguir. Celulose microcristalina, amido de milho e poli(3-hidróxi-butirato) não precisaram ser moídos, pois foram utilizados na forma de pó (partículas ~10 µm). Poli(ácido lático), poli(3-hidróxi-butirato-3-hidróxi-valerato), poli(ε-caprolactona), poli(butileno-succinato-tereftalato), poli(butileno-adipato-tereftalato) e as misturas poli(butileno-succinato-tereftalato)/amido/platificante e lignina/fibras celulósicas foram moídos criogenicamente, pela imersão em nitrogênio líquido seguida de corte em lâminas de alta rotação. As partículas apresentaram tamanhos da ordem de 10² µm. Poli(álcool vinílico) foi utilizado na forma de filmes de 25 µm de espessura cortados em fragmentos finos de cerca de 1 mm de lado. Polietileno oxi-biodegradável foi utilizado, após exposição a radiação solar durante um ano, na forma de partículas de ~10 µm de tamanho. Poliuretano reticulado com 4,4'-diisocianato de difenil-metileno (MDI) foi micronizado com auxílio de uma grossa de aço. As principais propriedades de alguns dos polímeros avaliados encontram-se na Tabela 1. O teor de carbono inicial das amostras dos polímeros foi determinado por combustão seca (Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer). Os testes respirométricos seguiram o mesmo procedimento descrito no item 4.3.3.

4.4.5 Determinação dos parâmetros cinéticos de mineralização

O potencial máximo de mineralização (C_{max}) dos materiais poliméricos e a constante de mineralização (k) foram obtidos a partir dos valores acumulados de mineralização do carbono (C_m) utilizando-se o programa científico de ajuste de curvas SIGMASTAT (2000) e o algoritmo descrito por Marquardt (1963) para

estimar parâmetros não lineares. Foi utilizada a equação exponencial simples $C_m = C_{max} (1 - \exp(-kt))$ e o ajuste do modelo foi avaliado pelo coeficiente de regressão (r^2) e pela análise de probabilidade ($p \leq 0,01$).

TABELA 1- Propriedades de alguns materiais poliméricos biodegradáveis.

Material	Propriedades						
	Cristalinidade	Tg	Tm	Densidade	Módulo Elástico	Ponto de Ruptura	
	%	°C	°C	23° 4	MPa	Alongamento	Tensão
						%	MPa
biodegradáveis							
Celulose	n.d.	68	170-250	1,22-1,34	2000	35	32
PHB	60	0-5	170	1,25	2500-3500	2-8	30-40
PHBV	0-60	-3-+5	80-160	1,25	800-2500	15-50	20-30
PVOH	40-50	85	180-230	1,25-1,32	37-45	150-400	44-64
biodegradáveis e hidro-biodegradáveis							
PCL	55	-60	57-61	1,15	200-500	700-1000	16-54
hidro-biodegradáveis							
PLA	0-42	50-60	175	1,24-1,26	1200-3000	5-10	30-60
PBAT	20-35	-30	110-120	1,25-1,27	80	560-710	10-45
PBST	20-35	45	195	1,25	3000	40-500	40-65
oxi-biodegradáveis							
PE adit.	70	-30	135	0,94-0,97	500-1500	10-1000	14-42
PS adit.	0	90	-	1,03-1,09	2800-3500	5	40

Tg: temperatura vítrea; Tm: temperatura de fusão; PHB: poli(3-hidróxi-butilato); PHBV: poli(3-hidróxi-butilato-3-hidróxi-valerato); PVOH: poli(álcool vinílico); PCL: poli(epsilon-caprolactona); PLA: poli(ácido láctico); PBAT: poli(butileno-adipato-tereftalato); PBST: poli(butileno-succinato-tereftalato); PE: polietileno de alta densidade aditivado; PS: poliestireno aditivado.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No capítulo anterior foram obtidas as informações iniciais para estabelecimento da rotina de avaliação da degradação de materiais poliméricos, onde definiu-se que 58°C foi a temperatura mais adequada para os testes, assim como a umidade do composto deveria ser correspondente a 50% da massa de não voláteis, com a utilização de perlita na proporção 1:1 com o composto para melhorar a aeração. Nessas condições e com base nos resultados da biodegradação da celulose, próximos aos exigidos pelas normas ASTM 5338-98 (2003) e ISO 14855 (1999), as quais utilizam contínua aeração mecânica das amostras, e exigem o mínimo de 70 % de mineralização em 45 dias, a metodologia utilizada produziu resultados satisfatórios para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos.

As normas ISO 14855 (1999) e ASTM 5338-98 (2003) preconizam a utilização de referências positivas para a calibração e validação do método a ser utilizado para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos. Entre esses materiais, destacam-se a celulose, o amido, a glicose e o poli(hidroxi-butirato). Estas substâncias foram testadas em um experimento de incubação com duração de 30 dias, conduzido nas condições descritas acima (Figura 1). Observou-se que aos 30 dias já havia sido mineralizada mais da metade da glicose, do amido e do poli(3-hidróxi-butirato). No mesmo período, a mineralização da celulose foi de apenas 40% da mineralização média das demais substâncias.

A análise cinética mostrou que glicose, amido e poli(3-hidroxi-butirato) podem ser mineralizados completamente (100%) se a degradação continuar a um valor médio para esses polímeros de 2,4% dia⁻¹ para o coeficiente da taxa de mineralização (k). Por outro lado, esta análise mostrou

que o material celulósico apresentou um potencial de mineralização bem abaixo dos demais materiais testados (22,2%) e esta mineralização ocorreria com um valor k de 1,1% dia⁻¹.

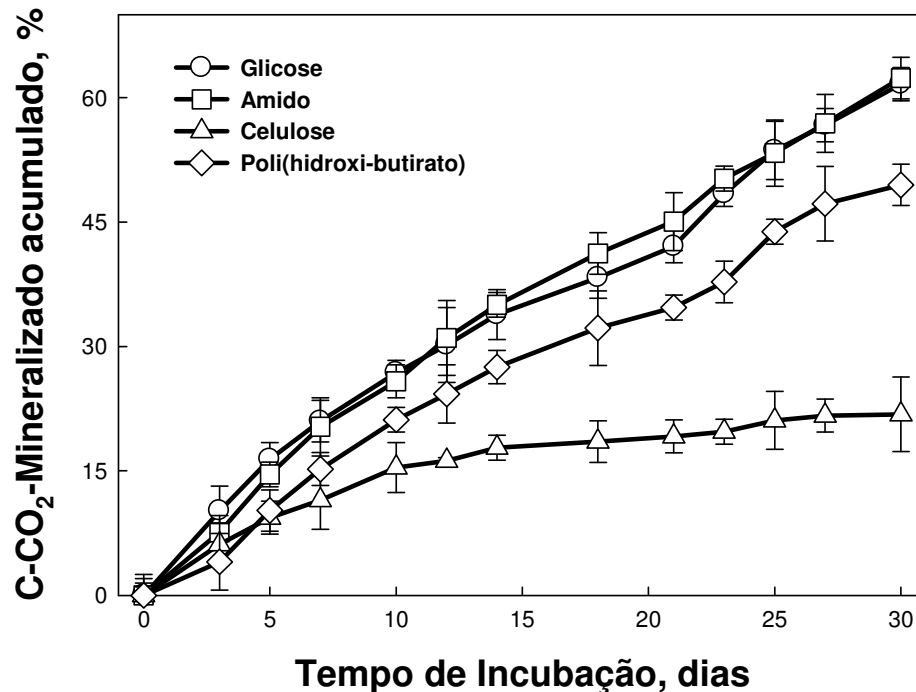


FIGURA 1- Mineralização de materiais poliméricos biodegradáveis adicionados a composto de lixo urbano e incubado a 58°C.

Até o momento todos os experimentos haviam sido conduzidos utilizando composto como substrato. Em função da possibilidade de que estes materiais poliméricos venham a atingir o solo, este também foi testado, nas mesmas condições do composto, para avaliar o seu potencial como inóculo nos testes de biodegradação. Utilizou-se na comparação, dois polímeros diferentes, sendo a celulose como referencial positivo e o polietileno oxidado como polímero teste (Figura 2).

Observou-se que, independente do polímero, o composto apresentou maiores percentuais de mineralização após 32 dias de incubação. Apesar da baixa taxa de degradação do polietileno em relação à celulose, a mineralização deste polímero foi 7,6 vezes maior no tratamento com composto do que no solo. Para a celulose, o aumento na mineralização provocado pelo uso de composto foi de apenas 2,1 vezes. Isso indica que o melhor substrato

para os testes de biodegradação foi o composto e esta superioridade é potencializada para polímeros mais recalcitrantes. Grima et al. (2001) avaliaram diferentes substratos como suporte para a biodegradação de plásticos e verificaram que solo não é o mais indicado. Esses autores propuseram substratos inertes, que teriam vantagens no momento de recuperar resíduos ou produtos da biodegradação usando solvente como extrator.

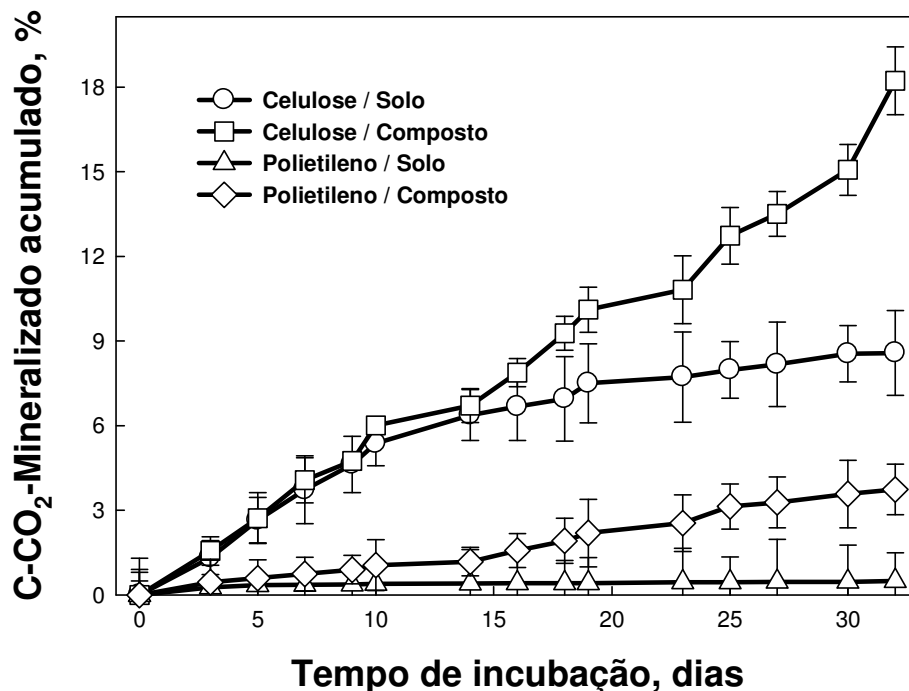


FIGURA 2 - Mineralização de celulose e polietileno adicionados ao solo e em composto de lixo urbano, sob temperatura de 58°C.

Após 60 dias de incubação dos materiais poliméricos observou-se a presença de dois grupos distintos em termos de grau mineralização (Figura 3). No grupo em que foi observada a maior porcentagem de mineralização, os poliésteres PLA, PCL e PHB foram degradados em mais de 80%, independente de sua origem microbiana (PHB), petroquímica (PCL) ou mista - microbiana e petroquímica (PLA). Evidencia-se com isso que um material não precisa ser necessariamente de origem natural para ser rapidamente biodegradado.

Shimao (2001) descreve que o PLA foi degradado rapidamente em presença de composto (90% em 90 dias), mas não detectou atividade microbiana na despolimerização. Entretanto, Iovino et al. (2008) verificaram

recentemente que foi detectado um grande número de bactérias e fungos desenvolvendo-se na superfície de um filme de PLA. Acredita-se que seja necessária prévia degradação abiótica por hidrólise, para que os resíduos possam, então, ser biodegradados por bactérias e fungos, com eventual formação de biofilmes (Hakkarainen, 2002; Shimao, 2001). As enzimas disponíveis (pronase, proteinase K e bromelaina) degradam monômeros L mais facilmente, sendo que a máxima taxa de biodegradação ocorreu com 92% de unidades L e o restante D, devido ao balanço otimizado entre baixa cristalinidade e alto teor de monômeros L (Hakkarainen, 2002). Outro aspecto que certamente facilitou a biodegradação do PLA foi a temperatura do ensaio (58°C), proporcionando mobilidade das moléculas, cuja temperatura de transição vítrea é de 50-60°C (Tabela 1). Moléculas flexíveis podem encaixar-se mais facilmente no sítio ativo de enzimas do que moléculas rígidas, sendo mais rapidamente biodegradadas.

PCL é um poliéster sintético que apresenta cadeia linear. É estável contra a hidrólise abiótica, sendo facilmente degradado por microrganismos largamente distribuídos no ambiente, com eventual formação de biofilme (Hakkarainen, 2002; Shimao, 2001). As enzimas lipases e esterases quebram o polímero em seus monômeros, os quais são permeáveis à membrana citoplasmática (Gross & Kalra, 2002).

O poli(hidróxi-alcanoato) PHB apresenta estrutura semelhante ao PCL, mas é de ocorrência natural, sintetizado por microrganismos como substância de reserva, sendo degradado por microrganismos largamente distribuídos no ambiente (Reddy et al., 2003; Jendrossek, 2001). Entre as enzimas despolimerases de PHB encontram-se serina hidrolases e endo-esterases (Reddy et al., 2003). Recentemente, Yew et al. (2006) avaliou a atividade fotocatalítica de uma mistura de PHB com TiO₂ e observou que a degradação ocorreu somente por atividade microbiana. Após a prévia degradação do PHB por despolimerases extracelulares, os monômeros e oligômeros solúveis são introduzidos e metabolizados no interior das células.

No mesmo grupo com alta atividade de degradação e com mais de 70% dos polímeros mineralizados, aparecem os polissacarídeos amido e celulose que também foram facilmente biodegradados. A estrutura básica da celulose é a celobiose (duas glicoses ligadas por ligação β1-4) ao passo que o

amido apresenta glicoses ligadas em diferentes arranjos, mas ainda de alta solubilidade. A celulose constitui as microfibrilas da parede dos vegetais e o amido é uma substância de reserva, sendo ambos produzidos naturalmente, com uma ampla diversidade de microrganismos atuando na sua degradação (Raven et al., 2001).

Os demais polímeros testados integram o segundo grupo, com menos de 40% de mineralização no período. A mistura amido-PBAT e as fibras vegetais misturadas com lignina tiveram o melhor desempenho neste grupo, seguido do PVOH. PVOH é considerado um material 100% biodegradável em meio aquoso, mas os organismos degradadores parecem não estar amplamente difundidos no ambiente (Shimao, 2001). A biodegradação compreende a clivagem aleatória de cetonas-1,3 da cadeia, formadas pela oxidação enzimática dos álcoois secundários (Scott, 2002). Este polímero apresentou elevada taxa de biodegradação nas duas primeiras semanas, entretanto, nas seis semanas seguintes apresentou um incremento de apenas 6,5% na mineralização. Uma explicação para a recalcitrância encontrada em composto é a elevada temperatura de transição vítrea do PVOH (cerca de 85°C - Tabela 1), acima da temperatura de ensaio (58°C). Em meio aquoso, a solvatação abaixa a Tg do polímero, aumentando sua biodegradabilidade. O PHBV, um copolímero de 3-hidróxi-butirato e 3-hidróxi-valerato, ao contrário do PHB, apresentou baixa taxa de biodegradação, que pode ter sido conseqüência da irregularidade estrutural (ramificações metílicas e etílicas distribuídas aleatoriamente), a qual pode ter dificultado o ataque enzimático e/ou hidrolítico (Scott, 2002). No PHBV, mantida a cristalinidade, a adição de 3-hidróxi-valerato diminui a taxa de hidrólise (abiótica), enquanto que um elevado teor de 3-hidróxi-valerato reduz o grau de degradação enzimática (Hakkarainen, 2002).

Os copolímeros PBST e PBAT apresentaram menos de 15% de mineralização nos 60 dias de incubação. Apesar de serem constituídos por cadeias lineares, a presença de grupos aromáticos em um dos seus monômeros, o ácido tereftálico, dificulta a hidrólise química e a biodegradação. Por se tratarem de polímeros hidro-biodegradáveis, necessitam previamente de reações de hidrólise nos segmentos de cadeia antes de ocorrer a biodegradação (Shimao, 2001). Nas condições do teste e com a presença da

perlita, que absorve o excesso de água, a hidrólise pode não ter sido favorecida, o que prejudicou a mineralização.

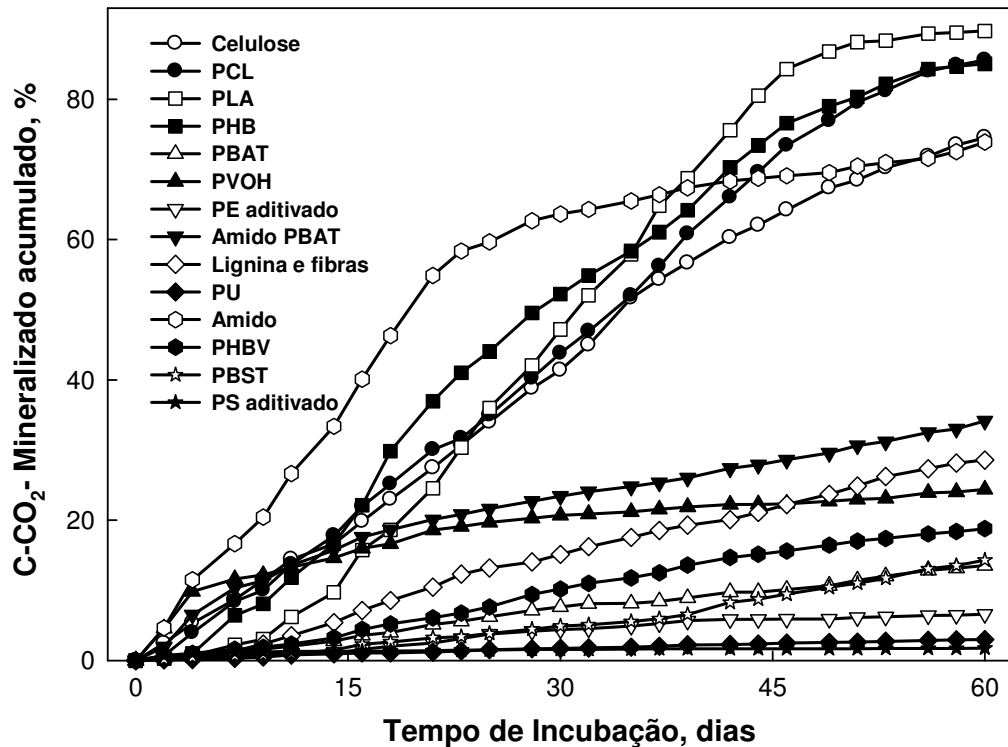


FIGURA 3- Mineralização acumulada de materiais poliméricos biodegradáveis, hidro-biodegradáveis e oxi-biodegradáveis adicionados a composto de lixo urbano a 58°C. PCL: poli(ϵ -caprolactona); PLA: poli(ácido láctico); PHB: poli(3-hidróxi-butirato); PBAT: poli(butileno-adipato-tereftalato); PVOH: poli(álcool vinílico); PE: polietileno de alta densidade aditivado; PU: poliuretano; PHBV: poli(3-hidróxi-butirato-3-hidróxi-valerato); PBST: poli(butileno-succinato-tereftalato); PS: poliestireno.

O polietileno misturado com aditivo pró-degradante apresentou menos de 7% de mineralização no período avaliado. Este polímero mostra grande recalcitrância intrínseca e grande estabilidade, devido à combinação de diversos fatores: elevada massa polar, apolaridade das moléculas, alta cristalinidade (Tabela 1) e presença de aditivos anti-oxidantes (Chiellini et al., 2006). Apesar de já se encontrar em alto grau de oxidação, contendo grupos carbonila, devido à ação do aditivo pró-oxidante, o estímulo à biodegradação por enzimas não específicas não foi comparável ao de outros polímeros biodegradáveis. A cristalinidade da molécula pode ser um ponto chave da biodegradação da molécula. A redução da cristalinidade do polietileno foi

observada por Sudhakar et al. (2008) quando inocularam *Bacillus cereus* e *B. sphaericus*, observando-se um aumento de até 19% na biodegradação deste polímero.

A espuma rígida de poliuretano à base de poliéter-poliol, com reações cruzadas com MDI, apresentou menos de 3% de mineralização. Apesar de o polímero base (poliéter-poliol) ser biodegradável (Agnieszka, 2006), a grande quantidade de reações cruzadas com ligações uretano dificultou o ataque enzimático e produziu uma alta resistência a hidrólise das cadeias poliméricas. Além disso, ainda não se tem certeza da biodegradabilidade das ligações uretano formadas (Shimao, 2001). Uma possibilidade para melhorar a biodegradabilidade deste polímero é a introdução de alguns compostos identificados no trabalho como biodegradáveis. Tatai et al. (2007) desenvolveram um extensor de cadeia do poliuretano a base de ácido láctico e etileno glicol. Esta adição não afetou as propriedades plásticas do polímero, mas aumentou significativamente a biodegradação.

Finalmente, o poliestireno aditivado mineralizou apenas 1,8% dos 830 mg adicionados, posicionando-se entre os polímeros de mais baixa taxa de biodegradação entre os 14 polímeros testados. Apesar de este material apresentar baixa cristalinidade (Tabela 1), apresenta suas moléculas apolares no estado vítreo (T_g elevada), com baixa mobilidade e alta rigidez na estrutura, dificultando o ataque enzimático (Muller et al., 2001).

Aos 62 dias de incubação, cada frasco foi re-inoculado com 5,00 g de composto, visando-se a avaliar o efeito do inóculo sobre a mineralização de polímeros pouco biodegradados ou que estabilizaram a degradação logo no início da incubação. A re-inoculação é sugerida por Chiellini et al (2003), sendo um procedimento aceito pelas normas internacionais, desde que seja adequadamente registrada. Entre os polímeros com maiores mudanças no grau de biodegradação (em termos relativos), estão o amido, a blenda de amido e PBAT, o PVOH e o PE oxibio. A blenda polissacarídeo/poliéster aumentou em apenas 30 dias 110% a mineralização observada nos primeiros 60 dias.

A análise da cinética de mineralização dos materiais poliméricos, baseada na equação exponencial apresentada em 4.4.5, mostrou que apenas os poliésteres PHB, PCL e PLA apresentaram potencial de mineralização

(C_{max}) total em curto período de tempo (Tabela 2). Estes polímeros foram degradados a uma taxa diária k aproximada de 2,2% dia⁻¹ e, no caso do PLA, verificou-se uma mineralização acumulada aos 60 dias de 90%. Entre os polímeros classificados como intrinsecamente biodegradáveis, o composto lignina/fibras vegetais, o PHBV e o PVOH apresentaram baixo potencial de mineralização (menos de 35%), apesar de apresentarem taxas de mineralização muito próximas.

Com exceção do PCL, os materiais hidro-biodegradáveis apresentaram o máximo de mineralização estimado pelo modelo matemático de 16% a taxas k inferiores a 3% dia⁻¹. Os oxi-biodegradáveis, apesar de terem apresentado o menor potencial de mineralização, são grandemente utilizados comercialmente, por se tratarem de materiais de baixo custo (U\$ 1,00 kg⁻¹) comparado ao preço do kg do PLA (U\$ 2,50), PHB (U\$ 5,00) e do PCL (U\$ 10,00). Espera-se que com a introdução de novos aditivos pró-oxidantes seja possível melhorar o desempenho destes materiais, aumentando sua taxa de biodegradação (Chiellini et al., 2006b).

TABELA 2- Cinética de mineralização dos diferentes materiais poliméricos avaliados, com dados dos dois primeiros meses de incubação.

Material	C_{max} % C-CO ₂	k dia ⁻¹	r^2	C_m % C-CO ₂
----- biodegradáveis -----				
Celulose	88,41	0,024	0,992	74,56
Amido	77,51	0,048	0,978	73,92
Lignina e fibras	33,17	0,022	0,936	28,57
Poli(3-hidróxibutirato)	101,05	0,025	0,942	85,06
Poli(hidróxibut.-hidróxivalerato)	22,41	0,021	0,928	18,80
Poli(álcool vinílico)	23,82	0,069	0,971	24,37
----- biodegradáveis e hidro-biodegradáveis -----				
Poli(caprolactona)	103,93	0,022	0,931	85,61
Amido-PBAT	34,27	0,041	0,984	34,14
----- hidro-biodegradáveis -----				
Poli(ácido láctico)	104,51	0,020	0,881	89,75
Poli(butileno-adipato-tereftalato)	15,40	0,023	0,949	13,52
Poliuretano	3,48	0,026	0,969	2,98
Poli(butileno-succinato-tereftalato)	16,83	0,016	0,841	14,31
----- oxi-biodegradáveis -----				
Polietileno aditivado	7,82	0,026	0,936	6,62
Poliestireno aditivado	1,79	0,106	0,862	1,77

C_{max} = potencial de mineralização; k = taxa de mineralização; C_m = Carbono mineralizado acumulado; r^2 = coeficiente de regressão.

A equação exponencial simples adotada para estimar os parâmetros cinéticos da mineralização dos materiais poliméricos foi adequada para todos

os polímeros. Mesmo coeficientes de regressão de 0,841 foram altamente significativos ($p \leq 0,001$).

4.5 CONCLUSÕES

1. Os polímeros considerados como padrão positivo apresentam mineralização adequada para validar os testes de biodegradação dos materiais poliméricos;

2. O composto estabilizado possibilita maior biodegradação dos materiais poliméricos que o solo;

3. Materiais poliméricos à base de poliéster alifático, tanto de origem microbiana (PHB), como petroquímica (PCL), ou mista, microbiana e petroquímica (PLA), são altamente degradáveis no meio bioativo;

4. Com exceção do PCL, os materiais poliméricos considerados hidro-biodegradáveis apresentam baixa mineralização, nas condições do teste;

5. Materiais poliméricos termoplásticos misturados com aditivos pró-oxidantes, considerados oxi-biodegradáveis, apresentam mineralização muito baixa nas condições do teste;

6. Uma equação exponencial simples é adequada para estimar os parâmetros cinéticos da mineralização de materiais poliméricos.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNIESZKA, Z.-G. et al. Comparison of biodegradation of poly(ethylene glycol)s and poly(propylene glycol)s. **Chemosphere**, Oxford, v.64, p.803-809, 2006.
- CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of thermally-oxidized fragmented low-density polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.81, p.341-351, 2003.
- CHIELLINI, E. et al. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, p.2739-2747, 2006.
- CONGRESSO ZUKUNFT DER WERKSTOFFE, 2006, Umsicht, Alemanha. **Kunststoffe: Werkstoffmärkte und Prognosen**. Apresentação de Dröscher, M. Fraunhofer Institut Umsicht, 2006, 38 slides. Disponível em: http://www.umsicht.fraunhofer.de/veranstaltungen/downloads/060913_umta_06_8.pdf
- GRIMA, S. et al. A new test method for determining biodegradation of plastic material under controlled aerobic conditions in a soil-simulation solid environment. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v.9, p.39-48, 2001.
- GROSS, R.A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, New York, v.297, p.803-807.
- HAKKARAINEN, M. Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products. **Advances in polymer science**, Berlin/Heidelberg, v.157, p.113-138, 2002.
- IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.93, p.147-157, 2008.
- JENDROSSEK, D. Microbial degradation of polyesters. **Advances in biochemical engineering/biotechnology**, Berlin/Heidelberg, v.71, p.293-325, 2001.

- KEANE, M.A. Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Baltimore, v.82, p.787-795, 2007.
- MARQUARDT, D.W. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Philadelphia, v.11, p.431-441, 1963.
- MULLER, R-J. et al. Biodegradatoin of polyestes containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, Cidade, v.86, p.87-95, 2001.
- RAVEN, P. et al. **Biologia vegetal, 6^a. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906 p.**
- REDDY, C.S.K. et al. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, Oxford, v.87, p.137-146, 2001
- SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**, 2nd. ed. Dordrecht/Boston/London: Kluwer, 2002. 493 p.
- SIGMASTAT. **Scientific graphing Software. Transform & Curved Fitting.** Revision SPW.10. San Rafeal, Jandel Scientific, 2002. 223p.
- SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. **Current Opinion in Biotechnology**, New York, v.12, p.242-247, 2001.
- STEVENS, E.S. What makes green plastics green? **Biocycle**, Emmaus, December, p.24-27, 2002.
- SUDHAKAR, M. et al. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v.61, p.203-213, 2008.
- TATAI, L. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: the effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation. **Biomaterials**, Oxford, v.28, p.5407-5417, 2007.
- YEW, S-P. et al. Photocatalytic activity and biodegradation of poyhydroxybutyrate films containing titanium dioxide. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.91, p.1800-1807, 2006.

CAPÍTULO IV

DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE POLIETILENO OXI-BIODEGRADÁVEL

5.1 RESUMO

Materiais poliméricos convencionais são largamente utilizados pela população devido as suas propriedades mecânicas e ao baixo custo. Essas propriedades conferem ao material baixa biodegradabilidade, causando acúmulo e poluição ambiental. Alternativamente, tem sido proposta a adição de substâncias pró-degradantes nestes polímeros, denominados de oxibiodegradáveis, que, após serem degradados quimicamente pela oxidação, podem ser biodegradados em taxas muito superiores aos não aditivados. Para confirmar esta hipótese, este trabalho teve por objetivo avaliar a degradação abiótica e biótica de polietileno, utilizando como material teste, sacolas plásticas de polietileno (PE) formuladas com aditivos pró-oxidantes. Estas embalagens foram expostas ao intemperismo natural em plataformas, sendo periodicamente analisadas em relação à alteração nas propriedades mecânicas e morfológicas. Após um ano de exposição, os resíduos das sacolas foram incubados em diferentes substratos, temperaturas e umidades e a biodegradação foi estimada pela mineralização a CO₂. Constatou-se que a massa molar do PE aditivado com pró-oxidantes diminuiu com a incorporação significativa de oxigênio a suas cadeias durante o período de intemperismo natural. Estas amostras sofreram mineralização de 12,4% em 3 meses de incubação com composto. Período de exposição maior que 3 meses e a umidade ambiente na fase abiótica exerceram pouca influência sobre a degradabilidade das amostras. Constatou-se crescimento de fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* sobre filmes de PEs expostos ao intemperismo natural por período de um ano ou mais. Filmes de PE convencional expostos ao intemperismo natural sofreram pequena biodegradação no ensaio respirométrico.

5.2 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos convencionais são acumulados em ambientes terrestres e marinhos a uma taxa de 25 milhões de toneladas ao ano. Deste montante, o polietileno representa 64% da produção de materiais plásticos tais como embalagens e garrafas, que são descartadas no ambiente (Sudhakar et al., 2008). Entre as embalagens, destacam-se as sacolas plásticas que se acumulam no meio, devido a sua baixa degradabilidade, gerando poluição e ocupando espaço em aterros sanitários. Além disso, por apresentarem massas muito pequenas e normalmente estarem contaminadas, tornam inviável economicamente a sua reciclagem (Scott, 1999). Como a remoção nos centros de triagem e de compostagem não é completa, fragmentos de sacolas acabam contaminando o composto, demandando o peneiramento ou outro processo para a remoção.

A utilização de materiais biodegradáveis pode ser uma solução para a diminuição do acúmulo e da poluição visual (Gross & Kalra, 2002). Esses materiais podem ser divididos em dois tipos: os intrinsecamente biodegradáveis, cuja estrutura química permite a ação direta de enzimas (tais como amilase e celulase) e os que se tornam biodegradáveis após sofrerem ação de um ou mais processos físicos e/ou químicos, como hidrólise química, fotólise ou pirólise (Chiellini et al., 2007). Os polímeros que necessitam sofrer hidrólise química prévia antes de se biodegradarem são conhecidos como hidro-biodegradáveis, sendo exemplificados pelo poli(ácido láctico) e por poliésteres alifático-aromáticos, comumente encontrados no mercado (Bonhomme, 2003). A este segundo grupo, juntaram-se recentemente os materiais poliméricos aditivados com substâncias pró-oxidantes (ou pró-degradantes), conhecidos também como polímeros oxi-biodegradáveis, os

quais precisam sofrer degradação oxidativa (com ação de radiação ultravioleta e/ou calor) para formar grupos oxigenados mais facilmente metabolizáveis por microrganismos (Chiellini et al, 2006; Jakubowicz, 2003). A estrutura pró-oxidante também pode ser incorporada na cadeia polimérica (Botelho et al., 2004).

Os aditivos pró-oxidantes são adicionados em baixas concentrações (tipicamente, 1 a 5%) na formulação de polímeros convencionais, ou até mesmo com resinas hidro-biodegradáveis, praticamente não alterando as suas propriedades mecânicas e óticas. Esses materiais aditivados têm sido utilizados como filmes "*mulch*", na agricultura (Atlas & Bartha, 1998) e como filmes para sacolas de compras no varejo e de deposição de lixo (Botelho et al., 2004; Koutny et al., 2006a).

Apesar de os polímeros termoplásticos biodegradáveis obtidos de fontes renováveis (plantas e microrganismos) serem os mais adequados para o descarte, seu custo é de 2,5 a 10 vezes o de polímeros convencionais, bem como apresentam propriedades físicas e químicas que restringem seu uso. Os materiais oxi-biodegradáveis são uma modificação de materiais plásticos convencionais obtidos de fontes não renováveis (petróleo, gás natural, carvão). Constituem atualmente uma alternativa mais econômica (Stevens, 2002), pois são baseados em aditivos pró-oxidantes ou pró-degradantes acrescentados a polietilenos, polipropileno, poliestireno, ou outro polímero, elevando o preço final em apenas cerca de 10 a 20 %. Entre os aditivos adicionados destacam-se sais orgânicos de cobalto, ferro e manganês, e substâncias constituídas por moléculas poliinsaturadas (Garcia & Gho, 1998; Scott, 2002).

Os polímeros oxi-biodegradáveis não são ainda bem conhecidos como outros polímeros comprovadamente biodegradáveis, como os poliésteres alifáticos. Além de a literatura científica disponível ser ainda relativamente limitada, existe a necessidade de validar estes polímeros como alternativa econômica e ambiental (Chiellini et al., 2007). Com base nessa necessidade, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação abiótica de sacolas de polietileno aditivadas, seguido da avaliação da fase de mineralização biótica.

5.3 MATERIAL E MÉTODOS

5.3.1 Condições experimentais e materiais utilizados

O composto estabilizado foi adquirido da Unidade de Triagem e Compostagem da Lomba do Pinheiro (Porto Alegre, RS, Brasil), obtido de resíduos orgânicos domiciliares, com a seguinte composição: $\text{pH}_{(\text{água } 1:1)} = 7,8$; argila = 130 g kg^{-1} ; C org. (combustão seca) = 230 g kg^{-1} ; N (combustão seca) = $17,5 \text{ g kg}^{-1}$; H (combustão seca) = $33,2 \text{ g kg}^{-1}$; P (Mehlich) = $4,2 \text{ g kg}^{-1}$; K trocável = $4,8 \text{ g dm}^{-3}$; Ca trocável = $2,16 \text{ g dm}^{-3}$; Mg trocável = $0,77 \text{ g dm}^{-3}$; CTC = $29,6 \text{ cmol}_C \text{ dm}^{-3}$; saturação de bases = 97 %. O solo foi coletado na profundidade de 0-20 cm de uma área rural de Passo Fundo (RS), com vegetação de gramíneas nativas sem histórico de recebimento de nenhum tipo de resíduo, sendo classificado como Latossolo Vermelho-Escuro distrófico (soil taxonomy: Haplorthox; FAO: Rhodic Ferralsols). Sua composição era: $\text{pH}_{(\text{água } 1:1)} = 4,5$; argila = 420 g kg^{-1} ; silte = 140 g kg^{-1} ; areia = 440 g kg^{-1} ; C org. (combustão seca) = 22 g kg^{-1} ; N (combustão seca) = $1,3 \text{ g kg}^{-1}$; P (Mehlich) = $2,9 \text{ mg dm}^{-3}$; K trocável = 42 mg dm^{-3} ; CTC = $23,4 \text{ cmol}_C \text{ dm}^{-3}$; saturação de bases = 7%. A perlita expandida foi adquirida de Schumacher/Multiquim, com tamanho médio de partículas de aproximadamente 2 mm, sendo lavada cinco vezes com água destilada e seca por 24 horas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. A celulose microcristalina, utilizada como padrão positivo de biodegradação, foi adquirida da Macherey-Nagel (MN301, em pó, mín. 98 % partículas < $32 \text{ }\mu\text{m}$, e 4,5 % umidade).

As amostras de filmes poliméricos aditivados com substâncias pró-degradantes foram obtidas diretamente do mercado (embalagens para compras), utilizadas em escala experimental em São Paulo, com $15 \text{ }\mu\text{m}$ de

espessura e massa de $3,66 \pm 0,05$ g. O teor de carbono das amostras foi determinado por combustão seca (Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer, com detector de condutividade térmica). A análise elementar das amostras foi realizada através de espectrometria de absorção atômica (AAS, equipamento GBC, modelo Avanta PMC) e espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES, equipamento Perkin Elmer, modelo Optima 2000). Os envelopes utilizados para sustentação das amostras na plataforma de exposição solar eram de polipropileno (homopolímero de índice de fluidez $7,0 \text{ dg min}^{-1}$ na condição de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2,16 \text{ kg}$), preparados por extrusão e sopro, com espessura de $50 \text{ }\mu\text{m}$, contendo aditivos anti-bloqueio, anti-oxidantes e não contendo aditivos anti-UV. A transmitância dos envelopes à radiação visível e ultravioleta foi analisada utilizando-se três diferentes equipamentos: a) um espectrofotômetro de UV-Visível Varian, modelo Cary 100 Conc.; b) um colorímetro Byk-Gardner, modelo Color Sphere; c) um porômetro de estado estacionário Li-Cor, modelo LI-1600, com sensor Quantum de radiação fotossinteticamente ativa.

5.3.2 Degradação abiótica

As sacolas aditivadas foram recortadas lateralmente, abertas e inseridas em envelopes transparentes de polipropileno. As amostras foram expostas na condição de umidade ambiente natural ou de umidade saturada, a qual foi obtida através de sprays regulares de água destilada, permanecendo sempre água residual no fundo dos envelopes, para garantir o ambiente de saturação de umidade. Os envelopes foram abertos semanalmente, para aeração por algumas horas. Os mesmos foram substituídos por novos em intervalos de 1 a 2 meses, conforme a sua condição física. A exposição das sacolas ao sol e ao vento foi realizada em plataformas, construídas conforme norma ASTM D5272 - 92 (1999), com um ângulo de 30° com o solo, voltadas para o norte, em Porto Alegre, Brasil (coordenadas 30° S , 59° W) (Figura 1). Os filmes de PE foram expostos às intempéries em plataforma em três períodos diferentes: a) o primeiro grupo foi exposto de julho de 2004 a julho de 2005, tendo sido analisadas suas características estruturais e mecânicas, e sendo biodegradado em composto e perlita; b) o segundo grupo foi exposto de julho

de 2005 a julho de 2006, em condição de umidade ambiente e saturada, tendo sido analisada sua massa molar, e sendo biodegradado em mistura de composto e Latossolo, com perlita; e c) o terceiro grupo foi exposto de outubro a novembro de 2007, com registro e desconto dos dias nublados, sendo biodegradado em composto e perlita. A temperatura mínima dos três períodos foi de 1 °C e a máxima foi de 36 °C.

Em intervalos periódicos, as sacolas foram analisadas pela: a) inspeção visual da fragmentação, documentada por fotos; b) análise das massas molares através de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) em cromatógrafo de GPC Waters 150C, com colunas Styragel e solvente triclorobenzeno; c) análise de modificações na estrutura química através de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em equipamento Nicolet 470 Nexus. As amostras foram prensadas com 35 – 70 kPa a 175°C, sob fluxo de nitrogênio. O teor de carbonilas formadas pela oxidação de polietileno foi quantificado através de um "índice de carbonilas", obtido dividindo-se a área da banda de estiramento da carbonila ($\sim 1718 \text{ cm}^{-1}$) pela área de bandas de referência, constituídas por vibrações de estiramento e dobramento dos grupos CH_2 ($4100 - 4200 \text{ cm}^{-1}$) e multiplicando-se por 0,484, para indicar o número de grupos carbonílicos presentes em 1000 átomos de carbono do polímero (Takeuchi et al., 1969); d) análise de cristalinidade através de calorimetria diferencial de varredura (calorimetria exploratória diferencial - DSC), em equipamento TA Instruments, modelo 2910, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 20 a 150°C. O teor de cristais foi obtido dividindo-se a entalpia de fusão (após prévia fusão e cristalização) da amostra pela entalpia correspondente a 100% cristalinidade, tomada como 290 J g^{-1} (Brandrup et al., 2003; ASTM D3418-03, 2003). As curvas de fusão obtidas por DSC também foram utilizadas para estimativa da proporção PEAD/PEBDL presente nas sacolas aditivadas; e) análise de propriedades mecânicas através ensaio de tração em filme, em máquina universal Instron modelo 4460, com célula de carga de 1 kN e velocidade de alongamento de 500 mm min^{-1} , a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (ASTM D638-03, 2003). A curva de tensão versus deformação permite encontrar a tensão aplicada à amostra e a deformação da mesma no ponto de ruptura.

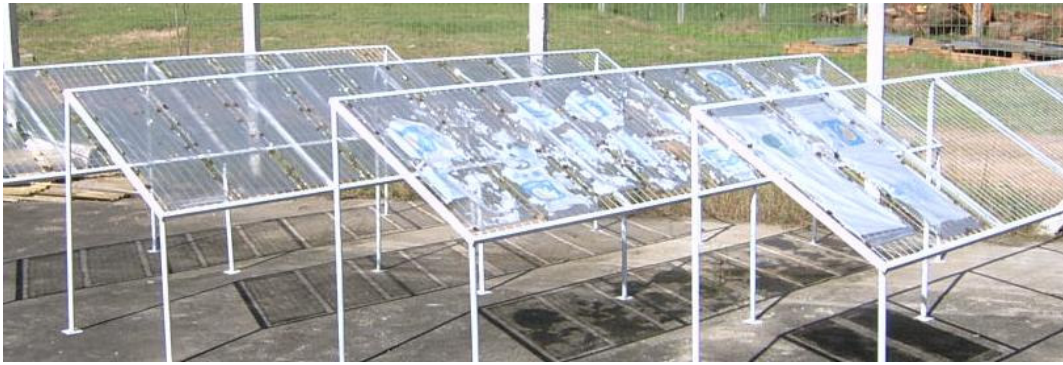


FIGURA 1 - Plataformas para exposição de amostras poliméricas (Casa de vegetação do Departamento de Solos da UFRGS).

5.3.3 Degradação biótica

A metodologia utilizada para a biodegradação dos polímeros foi baseada em Chiellini et al. (2003), sendo testada e aprovada no trabalho de Dalmolin (2007). Em frascos herméticos de $0,5 \text{ dm}^3$ (Fido Vaso, Bormioli Rocco), foram adicionados 5,00 g (base seca) de composto estabilizado e/ou de solo como inóculo; 5,00 g de perlita; 0,830 g do polímero a ser biodegradado (celulose ou polietileno aditivado com pró-oxidante, após o prévio período de intemperismo); e 10,83 g de água deionizada.

Na experiência com solos, a biodegradação dos polímeros se estendeu por 32 dias, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Observada a baixa biodegradação de todos os polímeros, inclusive da celulose (padrão positivo), foram, então, adicionados, sobre os polímeros e os solos de todos os frascos, 5,00 g de composto maduro (base seca); 5,00 g de perlita e 10,00 g de água destilada e deionizada, e a temperatura foi elevada para 58°C . A biodegradação passou a ocorrer em ambiente de solo/composto (1:1), misturados com perlita, isto é, na proporção final de solo/composto/perlita - 1:1:2, e continuou por 94 dias. Aos 53 dias de incubação nesta nova condição, foram adicionados 5,00 g de composto em todos os biômetros, com o objetivo de se aumentarem as taxas de mineralização, que estavam baixas na maioria das amostras.

A solução de NaOH (Merck) $0,25 \text{ mol}_C \text{ dm}^{-3}$, para captura de CO_2 , foi acondicionada em copos de poliestireno (20,00 mL de solução por copo), suspensos por uma estrutura de ferro galvanizado, dentro dos frascos herméticos. A solução de HCl (Merck, mín. 37%) $0,25 \text{ mol}_C \text{ dm}^{-3}$ foi padronizada com tris(hidróximetil)-amino-metano com pureza de 99,96%

(Merck), sendo utilizada para titular as soluções de NaOH dos copos. Os frascos herméticos foram mantidos em estufa com ventilação interna e controle eletrônico de temperatura (De Leo, Brasil). A cada dois ou três dias, os frascos foram abertos para aeração e titulação da solução de NaOH em bureta digital automática (modelo III, Brand). Previamente à titulação, eram adicionados 1-3 mL de solução 35% (m/v) de BaCl₂, a solução de NaOH para precipitar o Na₂CO₃ formado. Fenolftaleína foi utilizada como indicador. Uma vez por semana, os materiais dispostos no frasco eram homogeneizados com ajuda de uma espátula, sendo ainda corrigida a quantidade de água dos biômetros, quando necessário. O teor de CO₂ obtido para as amostras a partir da titulação foi diminuído do teor de CO₂ médio encontrado para os três frascos com composto e/ou solo, perlita e água, mas sem amostra de polímero (também conhecidos como "branco" ou "testemunho"). Como padrão positivo, de uso normal para validar o teste com polímeros biodegradáveis, foi empregado a celulose micronizada.

A mineralização a CO₂ do carbono presente no polímero foi calculada pela fórmula: C mineralizado, % = massa de C transformado em CO₂ (C-CO₂) / massa de C presente na amostra no início do experimento × 100. Todos os testes foram realizados com três repetições para cada tratamento, calculando-se os erros padrões. O potencial máximo de mineralização (C_{max}) dos materiais poliméricos e o coeficiente k da taxa de mineralização (relacionado ao tempo necessário para se atingirem valores de mineralização próximos do máximo C_{max}) foram obtidos a partir dos valores acumulados de mineralização do carbono (C_m). Para isto, foi empregado o programa científico de ajuste de curvas SIGMASTAT (2000) e o algoritmo descrito por Marquardt (1963) para estimar parâmetros não lineares. Foi utilizada a equação exponencial simples $C_m = C_{max} [1 - \exp(-kt)]$ e o ajuste do modelo foi avaliado pelo coeficiente de regressão (r²) e pela análise de probabilidade (p≤0,01).

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que o material polimérico de todas as sacolas plásticas testadas era constituído por uma mistura (blenda) de dois tipos de polietilenos: polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), na proporção aproximada de 70/30 em massa. No apêndice, são mostrados os termogramas de uma mistura padrão de PEAD/PEBDL - 70/30 e das sacolas plásticas aditivadas. Observa-se semelhança entre as curvas, particularmente na temperatura de máximo de fusão: 129 °C (mistura padrão) e 128 °C (sacolas).

Por análise por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES), foram detectadas nas sacolas plásticas aditivadas (oxi-biodegradáveis) titânio (aproximadamente 10 g kg⁻¹) e cálcio (500-1000 mg kg⁻¹), além de quantidades menores de ferro, cobalto, zinco, silício, alumínio e outros elementos. A presença de cálcio está associada à utilização de algumas cargas, como carbonato de cálcio, e de alguns aditivos, como estearato de cálcio, comuns em materiais plásticos. Titânio costuma estar presente como pigmento (dióxido de titânio) e resíduo catalítico (catalisadores de Ziegler-Natta). A presença de cobalto (aproximadamente 80 mg kg⁻¹) nas amostras comprova a presença do aditivo pró-oxidante.

O envelope protetor de polipropileno, utilizado para proteger as amostras em teste durante a exposição em plataformas, apresentou elevada transmitância das radiações necessárias para a ocorrência das reações químicas de fotodegradação (UV-A entre 400 e 315 nm e UV-B entre 315 a 280 nm) (Figura 1). Nos intervalos de comprimentos de onda correspondentes ao visível e ao UV A e B, os valores de transmitância variaram de 91 a 97%. A radiação UV-C (280 a 100 nm) não está presente na superfície terrestre, pois é

absorvida pela atmosfera. Dados obtidos com o porômetro de estado estacionário indicaram transmitância de 95,7% para a radiação solar fotossinteticamente ativa integrada, confirmando elevada transparência também na região visível do espectro. Foi constatada a existência de uma pequena banda de absorção centrada em 272 nm, na região do UV-C.

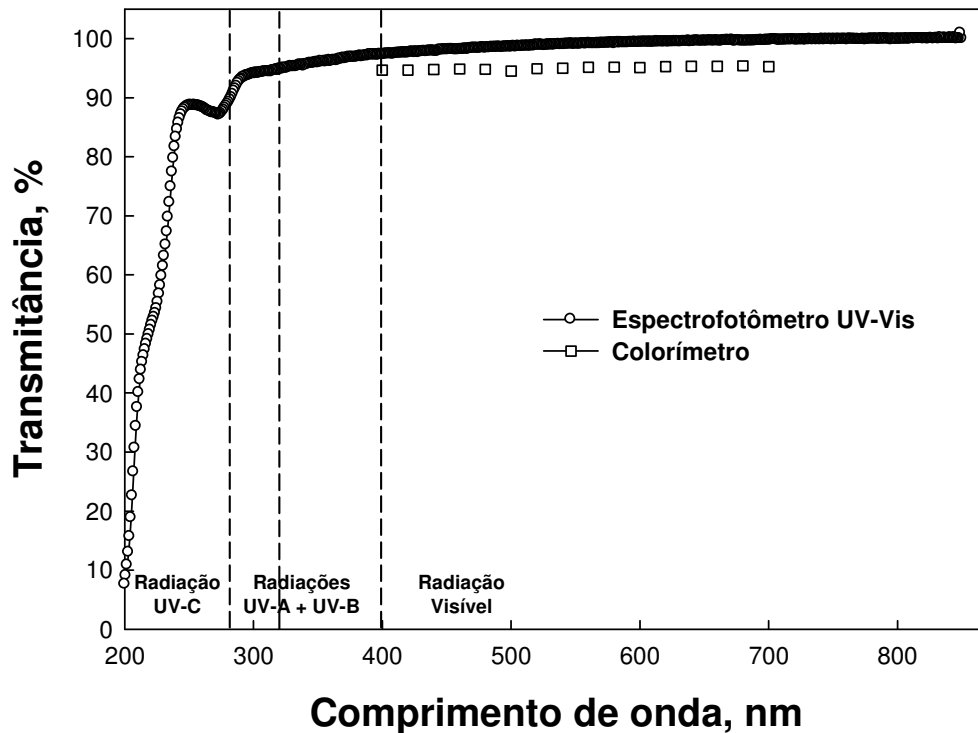


FIGURA 2 - Transmitância do filme de polipropileno utilizado para proteger as amostras de polietileno com aditivo pró-oxidante, em função do comprimento de onda, obtida através de espectrofotometria no UV-visível e de colorimetria.

Apesar da elevada transparência, os envelopes mostraram uma limitação na difusão gasosa, que é importante para permitir a passagem do oxigênio até a superfície e o interior das amostras poliméricas, e para a remoção de produtos voláteis formados durante o processo de oxidação. Este fato foi constatado pela existência de forte odor ácido na ocasião da abertura semanal das amostras para aeração. Contudo, conforme Jakubowicz (2003), a concentração de oxigênio influencia muito pouco a degradação oxidativa (o intervalo testado foi de 5 a 21 %).

Nas inspeções periódicas dos filmes aditivados em exposição solar,

tanto em condições de umidade do ambiente, como em condições de saturação, foi constatado o aparecimento progressivo de trincas, seguido de fragmentação até pulverização de partículas com dimensões de poucos micrômetros. Esta fragmentação ocorreu a partir da 14^a semana nas condições do teste. Filmes de sacolas não aditivadas com pró-degradantes também sofreram fragilização e fragmentação, embora a taxas inferiores, sendo observada alguma fragilização após 26 semanas e a fragmentação menos intensa e com fragmentos maiores. Kaczmarek & Oldak (2006) irradiaram com UV polietileno convencional durante um ano. Verificaram que a decomposição foi baixa, entretanto, em uma taxa maior do que ocorreria no ambiente.

Observa-se que o aditivo pró-degradante promoveu intensa degradação oxidativa do material polimérico, pela ação conjunta da radiação UV, do calor e da agitação mecânica promovida por ventos e chuvas (Tabela 1). A massa molar caiu pronunciadamente em um período de poucos meses, acompanhada de forte oxigenação das cadeias, medida pelo índice de carbonilas. Como conseqüência, a degradação do polietileno resultou em substâncias com moléculas menores e com estrutura mais hidrofílica, em princípio, apresentando maior degradabilidade do que o polímero original, através de um número elevado de diferentes enzimas.

TABELA 1- Características estruturais e mecânicas de filmes de polietileno formulados com aditivo pró-oxidante, submetidos ao intemperismo por diferentes períodos de tempo.

Características	Dias de exposição						
	0	54	80	136	190	242	299
Massa molar média							
Mn, g mol ⁻¹	10500	10700	8630	3450	3310	3300	2620
Mw, g mol ⁻¹	183000	112000	80500	13000	15000	9210	7850
Polidispersão (Mw/Mn)	17,43	10,47	9,33	3,77	4,53	2,79	3,00
Índice de carbonilas	0,000	n.d.	0,187	0,427	0,580	0,675	n.d.
Grau de cristalinidade, %	58	59	n.d.	63	66	70	n.d.
Propriedades mecânicas							
Tensão na ruptura, MPa (1)	52 ± 4	29 ± 6	16 ± 2	0	0	0	0
Alongamento na ruptura, % (1)	400±40	230±40	60 ± 9	0	0	0	0

Mn, Mw = respectivamente, massas molares médias numérica e ponderal

n.d.= não determinado

(1) Valores expressos com os erros padrões

Os grupos carbonílicos surgidos são mais facilmente degradados enzimaticamente do que cadeias de hidrocarbonetos não modificadas. Como conseqüência da redução de massa molar, ocorreu aumento da fração

crystalina, provavelmente devido à maior liberdade de movimento das cadeias poliméricas, permitindo seu rearranjo em estruturas cristalinas mais estáveis e mais recalcitrantes. As propriedades mecânicas caíram praticamente a zero em aproximadamente 3 ou 4 meses de exposição solar, nas condições do teste.

Na Figura 2, são mostradas as curvas de distribuição de massas molares obtidas por cromatografia de permeação em gel (GPC) de amostras aditivadas que sofreram intemperismo por diferentes períodos de tempo. Constatou-se que a larga distribuição de massas molares inicial foi-se estreitando com o tempo e deslocando-se para a região de massas molares mais baixas. A partir de um período aproximado de 3 a 4 meses, as curvas passaram a apresentar pouca variação em sua forma e posição. A fração de massa de moléculas com 10^4 daltons ou menos, que são mais facilmente metabolizáveis (Chiellini et al, 2003; Scott, 2002) foi aumentando significativamente com o tempo de decomposição.

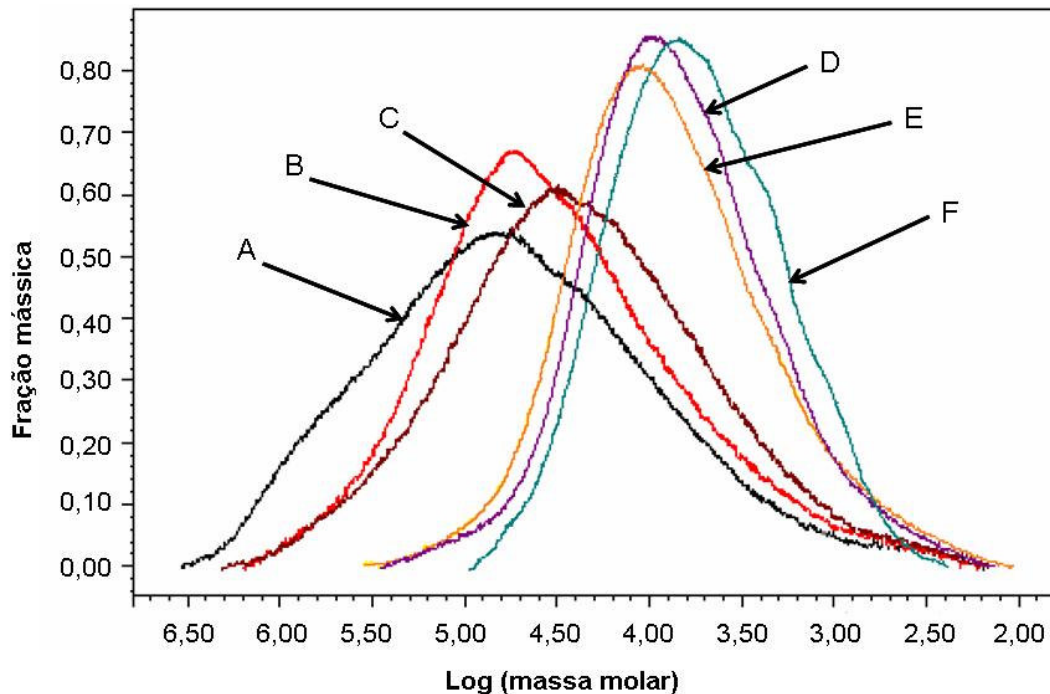


FIGURA 3- Distribuição das massas molares (em daltons, obtidas por GPC) de amostras de polietileno aditivadas com pró-oxidantes intemperizadas por: A) 0 dias; B) 54 dias; C) 80 dias; D) 136 dias; E) 190 dias; e F) 242 dias.

Observa-se que na condição de umidade normal (do ambiente) e de saturação, as massas molares das amostras aditivadas resultaram em valores relativamente próximos, com ligeiro aumento na degradação abiótica no ambiente saturado (Tabela 2). Jakubowicz et al. (2006) encontraram maior degradação em ambiente de maior umidade do que a ambiente, para filmes de PE com aditivos à base de manganês. Chiellini et al. (2006) encontraram pequena influência da umidade sobre a degradabilidade abiótica em duas das três amostras de polietileno aditivado testadas.

Nos filmes das amostras aditivadas expostas em ambientes saturados de umidade por cerca de um ano ou mais, foi observada a formação inicial de biofilmes, com aspecto de pontos escuros, que foram isolados e caracterizados como sendo fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*. Provavelmente os fungos se desenvolveram no filme utilizando produtos da degradação como fonte de carbono e energia. Situação semelhante foi observada por Bonhome et al. (2003) que detectaram a formação de um biofilme na superfície do polietileno. Koutny et al. (2006b) constataram que a fase abiótica estimulou o rápido crescimento de *Rhodococcus rhochrous* e *Nocardia asteroides*, devido a presença dos fragmentos de menor tamanho.

TABELA 2 - Massas molares de filmes de polietileno submetidos ao intemperismo por diferentes períodos de tempo, em ambiente de umidade natural e de saturação de umidade.

Massa molar	Dias de Exposição							
	0		90		184		227	
	UN	SU	UN	SU	UN	SU	UN	SU
Massa molar média								
Mn, g mol ⁻¹	10500	10500	4798	4710	4377	4062	4214	3764
Mw, g mol ⁻¹	183000	183000	28105	22775	26673	16041	14198	12411
Polidispersão (Mw/Mn)	17,43	17,43	5,86	4,84	5,20	3,90	3,37	3,30

UN=umidade natural; SU= saturação da umidade

Mn, Mw = respectivamente, massas molares médias numérica e ponderal

Os dados obtidos para a degradação abiótica de polietileno reforçam a maioria dos trabalhos publicados até o momento. Diversos autores encontraram pronunciada diminuição da massa molar e incorporação de oxigênio na forma de carbonila em moléculas de amostras de polietileno (Chiellini et al., 2006; Chiellini et al., 2007; Guadagno et al., 2001; Jakubowicz, 2003; Jakubowicz et al., 2006; Pandey & Singh, 2001; Satoto et al, 1997; Weiland et al., 1995). Também o aumento da cristalinidade com a degradação

tem sido relatado (Guadagno et al., 2001; Satoto et al., 1997; Weiland et al., 1995;). Finalmente, também tem sido descrita a diminuição das propriedades mecânicas com a redução da massa molar e o aumento do índice de carbonila (Naddeo et al., 2001; Naddeo et. al., 2004).

Após um ano de intemperismo abiótico em condições naturais nas plataformas, o polietileno aditivado foi testado em relação a sua biodegradação em diferentes temperaturas (Figura 4). Após três meses de incubação do polietileno no composto, a 50% de umidade, verificou-se que as amostras de polietileno aditivado foram mineralizadas, mas conforme esperado, em valores menores que a celulose.

A amostra de polietileno incubada a 58°C apresentou maior mineralização (12,4%) do que a incubada a 25°C (5,4%). Chiellini et al (2003, 2007) demonstraram que os graus de mineralização de CO₂ podem ser bem mais elevados, em certas condições, tais como a aplicação de calor na fase abiótica ou a contínua aeração das amostras na fase biótica. Chiellini et al. (2003) encontraram para polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivado, degradado oxidativamente a 55 °C por diferentes períodos, graus de mineralização de 34 a 63 % em solo arenoso de floresta à temperatura ambiente, após 1-2 anos. Em composto, foi obtida mineralização de 28 %. Níveis de 12 a 48% de biodegradação dos fragmentos de PEBD aditivado (pré-degradados a 70 °C) foram reportados por Chiellini et al. (2007), após 100 dias de incubação em água de rio à temperatura ambiente. Jakubowicz (2003) obteve para filmes aditivados de polietileno, pré-degradados a 70 °C por 4 semanas, mineralização superior a 60 % em 200 dias, em solo misturado com composto maduro continuamente aerado.

O potencial máximo de mineralização estimado (através do ajuste dos dados experimentais a uma equação exponencial, referido no item 5.3.3) para a amostra incubada na maior temperatura foi de 23,2% ao passo que na menor temperatura foi de apenas 8,9%. Neste caso, a temperatura exerceu forte influência sobre a mineralização, que mais que dobrou de valor, quando as amostras foram incubadas a 58°C. Este resultado também foi observado para polímeros naturais (Capítulo II). Jakubowics (2003) relatou que a temperatura foi o fator mais importante na degradação termo-oxidativa (abiótica) do polietileno aditivado. Este autor verificou que as temperaturas de

50, 60 e 70°C, nesta ordem, favoreceram em ordem crescente a degradação abiótica.

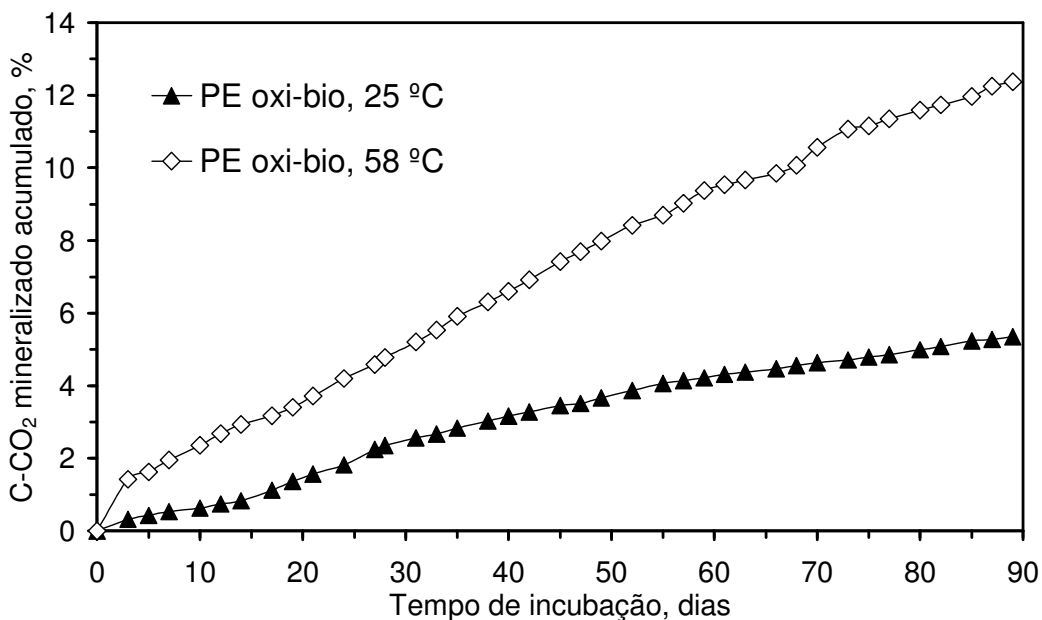


FIGURA 4 – Mineralização de amostras de polietileno oxi-biodegradável, previamente intemperizado por um ano, em composto estabilizado, a 25 e 58 °C. Os limites para 95 % de confiança são aproximadamente do tamanho dos símbolos dos pontos.

O efeito da exposição solar (descontando-se os dias nublados) na biodegradação do polietileno aditivado ou sem aditivo foi avaliado em diferentes períodos de exposição (Figura 5). Constatou-se que a maior mineralização ocorreu nas amostras aditivadas e, entre os períodos de exposição, o de 30 dias (6,3%) se sobressaiu ao de 7 dias em 2,7 vezes. Em relação à mineralização do polietileno aditivado após um ano de exposição (12,4%), verificou-se que esta foi 2 vezes superior a mineralização obtida após exposição por 30 dias. A taxa de mineralização (constante k da equação exponencial referida no item 5.3.3) do polietileno exposto a radiação solar por um ano foi de $0,8\% \text{ dia}^{-1}$ ao passo que a da amostra exposta por 30 dias foi de 2,4%, indicando que ocorre biodegradação mesmo em períodos curtos de exposição solar. Este resultado confirma a importância da degradação abiótica dos polímeros oxi-biodegradáveis, mas não necessariamente por períodos de 12 meses ou mais, conforme também ressaltou Koutny et al. (2006a).

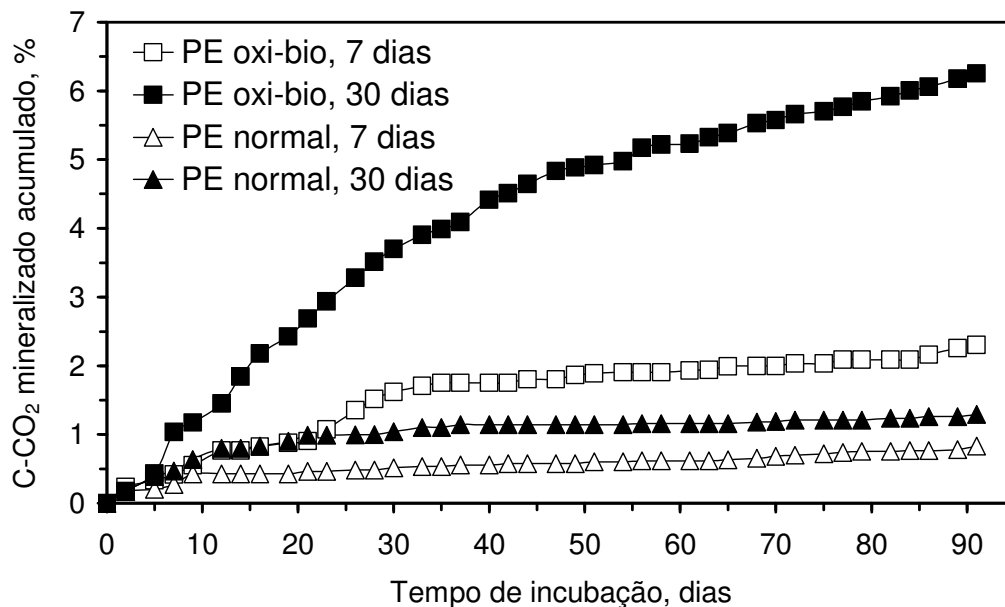


FIGURA 5 – Mineralização de amostras de polietileno com e sem aditivo pró-oxidante em composto maduro/perlita, incubado a 58 °C e 50 % de umidade, após períodos de exposição à luz solar plena por 7 ou 30 dias. Os limites para 95 % de confiança são aproximadamente do tamanho dos símbolos dos pontos.

Constatou-se ainda que amostras de polietileno sem aditivos (PE convencional) sofreram degradação após um período de exposição solar. Todavia, em valores muito baixos (1,3% após 30 dias de sol). Em outro teste respirométrico (dados não apresentados), amostras de PE sem aditivo apresentaram mineralização após três meses de exposição, e a mineralização aumentou após 8 meses de exposição em plataformas. Mineralizações na ordem de 1-2%, como as observadas neste teste, podem ser explicadas pela formação de compostos oxidados, de baixa massa molar, formados após longos períodos de exposição ao sol. De acordo com Koutny et al. (2006a), a biodegradação é mais acelerada no início, devido à presença de compostos polares de baixa massa molar. Após o seu consumo, segue-se uma longa e lenta fase de biodegradação, ainda não se sabendo se os microrganismos apresentam, nesta fase, contribuição meramente passiva (consumo dos produtos de oxidação abiótica) ou também ativa (ataque às cadeias de PE).

Amostras de PE aditivado foram submetidas a degradação abiótica em diferentes condições de umidade (ambiental e saturada), sendo posteriormente avaliada sua biodegradação a 58°C em uma mistura de

solo:composto:perlita (Tabela 3). Observou-se que nessas condições a mineralização acumulada da celulose foi de aproximadamente 84%, demonstrando que o método é adequado para avaliar a mineralização. O PE aditivado não exposto ao sol apresentou a menor mineralização observada (2,87%), demonstrando a necessidade de exposição prévia à degradação abiótica destes materiais para facilitar sua biodegradabilidade. De forma semelhante, Kaczmarek & Oldak (2006) observaram que a modificação preliminar do polímero provocada pela radiação UV aumentou significativamente a sua biodegradabilidade.

TABELA 3- Mineralização acumulada e cinética de mineralização de amostras de polietileno oxi-biodegradável previamente intemperizadas em ambiente com umidade natural ou saturado de umidade, por períodos de 0, 3, 6, 9 e 12 meses, incubadas em solo/composto/perlita (1:1:2), a 58 °C e 50 % de umidade.

Tratamentos	C_m	C_{max}	k	r²
	% C-CO ₂	% C-CO ₂	dia ⁻¹	
Celulose	83,77	111,50	0,016	0,98
Sem exposição solar	2,87	3,03	0,028	0,87
Umidade natural				
- 3 meses	4,40	5,97	0,015	0,91
- 6 meses	3,31	3,81	0,017	0,92
- 9 meses	3,16	3,22	0,021	0,89
- 12 meses	3,61	5,80	0,008	0,85
Saturação de umidade				
- 3 meses	4,23	5,92	0,023	0,78
- 6 meses	3,48	4,38	0,013	0,90
- 9 meses	3,88	5,62	0,010	0,89
- 12 meses	5,70	7,98	0,009	0,95

C_m = Carbono mineralizado acumulado; C_{max} = potencial de mineralização; k = taxa de mineralização; r² = coeficiente de regressão.

A mineralização do material foi, em média, maior na condição de saturação de umidade. Independente de ter ocorrido biodegradação do PE aditivado mesmo sem a exposição ao sol, os resultados demonstram que ainda existe uma grande margem de trabalho a ser desenvolvido em termos de melhores formulações de aditivos, para melhorar a biodegradação deste polímero.

De modo geral, o período prévio de exposição ao sol (3, 6, 9 ou 12 meses) e as duas condições de umidade não afetaram de forma significativa a mineralização do PE aditivado nas condições do teste. Aparentemente, os seus efeitos são menores do que o erro experimental detectado.

Apesar dos problemas relacionados à poluição por polímeros como o polietileno, estes materiais são utilizados em larga escala no planeta. As tentativas de melhorar a degradabilidade deste polímero estão centradas na proposição de fórmulas com aditivos pró-oxidantes que favorecem a degradação abiótica e biótica. Neste trabalho, verificou-se a necessidade de complementaridade destes dois processos, ou seja, o polímero deve passar primeiro por uma fase de exposição aos fatores ambientais como a radiação para posteriormente ser submetido ao ataque enzimático. Conforme Koutny et al. (2006a), devido à dificuldade de verificar a contribuição efetiva dos microrganismos, os polietilenos oxi-biodegradáveis ainda serão produzidos em larga escala antes que conhecimento satisfatório de sua dinâmica no ambiente tenha sido adquirida. Se há muito espaço para progresso com esses novos materiais, este espaço vem sendo continuamente ocupado por novos produtos que vêm sendo apresentados no mercado.

5.5 CONCLUSÃO

1. Os polietilenos aditivados degradam-se por exposição ao ambiente, com diminuição da massa molar e incorporação de oxigênio na cadeia na forma de grupos carbonílicos.

2. Em um período de 3 a 4 meses de exposição, as propriedades mecânicas do polietileno tornam-se praticamente nulas, provocando pulverização do material.

3. O ambiente saturado de umidade favorece ligeiramente a degradação oxidativa abiótica, comparado ao ambiente de umidade natural.

4. Amostras de sacolas de polietileno aditivado mineralizam cerca de 12 % do carbono original em 3 meses, após terem sido expostas por um ano a degradação abiótica.

5. Períodos de exposição maiores que três meses e a umidade ambiente exercem pouca influência sobre a degradabilidade das amostras de PE aditivado.

6. Observa-se baixa biodegradação em filmes de PE convencional expostos ao intemperismo natural.

7. Foram isolados os fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* crescendo em filmes de PE aditivado, em ambiente saturado de umidade.

5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3418 – 03**: standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. West Conshohocken/PA, 2003. 7p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5272 - 92 (1999)**: standard practice for outdoor exposure testing of photodegradable plastics. West Conshohocken/PA, 1999. 4p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-03**: standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken/PA, 2003. 15p.
- ATLAS, R.M.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**, 4th. ed. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1998. 694p.
- BONHOMME, S. et al. Environmental biodegradation of polyethylene. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.81, p.441-452, 2003.
- BOTELHO, G. et al. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. **Polymer degradation and stability**, Oxford, n. 86, p. 493-497, 2004.
- CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of thermally-oxidized fragmented low-density polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.81, p.341-351, 2003.
- CHIELLINI, E. et al. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers - oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, p.2739-2747, 2006.
- CHIELLINI, E. et al. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers - biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.92, p.1378-1383, 2007.
- DALMOLIN, E. **Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante**. 2007. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

EPI ENVIRONMENTAL PRODUCTS INC. **Degradable/compostable concentrates, process for making degradable/compostable packaging materials and the products thereof.** Cl. Int. 523/124. US 5.854.304. 24 jul 1997, 29 dez 1998. Disponível em: Google Patent Search, www.google.com.br/patents.

GROSS, R.A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, New York, v.297, p.803-807.

GUADAGNO, L. et al. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.72, p.175-186, 2001.

KACZMAREK, K.; OLDAK, D. The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, p.2282-2291, 2006.

JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.80, p.39-43, 2003.

JAKUBOWICZ, I. et al. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, p.1556-1562, 2006.

KOUTNY, M. et al. Biodegradations of polyethylene films with prooxidant additives. **Chemosphere**, Oxford, v.64, p.1243-1252, 2006a.

KOUTNY, M. et al. Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.91, p.1495-1503, 2006b.

MARQUARDT, D.W. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Philadelphia, v.11, p.431-441, 1963.

NADDEO, C. et al. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.72, p.239-247, 2001.

NADDEO, C. et al. Photooxidation of *spherilene* linear low-density polyethylene films subjected to environmental weathering. 1. Changes in mechanical properties. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.85, p.1009-1013, 2004.

PANDEY, J. K. & SINGH, R. P. UV-irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers, LDPE, and i-PP in composting and culture environments. **Biomacromolecules**, Washington, v.2, p.880-885, 2001.

- SATOTO, R. et al. Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.56, p.275-279, 1997.
- SCOTT, G. **Polymers and the environment**. Cambridge, UK: RSC Paperbacks, 1999. 132p.
- SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**, 2nd. ed. Dordrecht/Boston/London: Kluwer, 2002. 493p.
- SIGMASTAT. **Scientific graphing Software. Transform & Curved Fitting**. Revision SPW.10. San Rafael, Jandel Scientific, 2002. 223p.
- STEVENS, E.S. What makes green plastics green? **Biocycle**, Emmaus/PA, December, p.24-27, 2002.
- SUDHAKAR, M. et al. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v.61, p.203-213, 2008.
- TAKEUCHI, T. et al. Near-infrared spectrophotometric analysis of ethylene-propylene copolymers. **Analytical chemistry**, Columbus/OH, v.41, p.184-186, 1969.
- WEILAND, M. et al. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.48, p.275-289, 1995.

CAPÍTULO V

DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE POLIESTIRENO ESPUMADO OXI-BIODEGRADÁVEL

6.1 RESUMO

Materiais poliméricos convencionais, tais como poliolefinas e poliestireno (PS), acumulam-se no ambiente devido à alta estabilidade química. Entretanto, são materiais de baixo custo e largamente utilizados pela sociedade. Uma alternativa para melhorar a degradabilidade destes polímeros consiste na adição de substâncias pró-degradantes na formulação destes materiais, atualmente denominados de oxi-biodegradáveis. Para validar esta alternativa, este trabalho teve por objetivo avaliar a degradação abiótica e biótica de poliestireno (PS), utilizando como material teste, placas espumadas de PS utilizadas para a confecção de bandejas, formuladas com aditivos pró-oxidantes. Estas embalagens foram expostas ao intemperismo artificial (UV e calor), sendo periodicamente analisadas em relação à alteração nas propriedades mecânicas e morfológicas. Os resíduos superficiais oxidados das amostras foram incubados em composto estabilizado (58°C) e em meio mineral aquoso (25°C) com inóculo de composto de lixo urbano e de um consórcio microbiano, comprovadamente biodegradador de compostos aromáticos. Constatou-se que a massa molar do material oxidado erodido das placas de PS aditivado com pró-oxidantes diminuiu significativamente, com incorporação simultânea de oxigênio a suas cadeias durante o período de intemperismo acelerado. Estas amostras sofreram mineralização de 2 a 5% em 2-3 meses de incubação em composto/perlita ou em meio mineral aquoso. Observou-se pequena biodegradação em resíduos oxidados erodidos de amostras de PS convencional expostos ao intemperismo acelerado.

6.2 INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) tem uma ampla utilização pela sociedade devido as suas propriedades mecânicas que garantem facilidades no processamento de produtos a um custo relativamente baixo (Singh & Sharma, 2007). Como conseqüência de sua estabilidade química e do volume produzido, tem-se observado um grande acúmulo dos plásticos no ambiente, causando a chamada "poluição branca" (Botelho, 2004). A longo prazo o problema será magnificado e a reciclagem não tem sido considerada (Kim et al., 2003), por não ser prático e nem econômico reciclar peças pequenas e contaminadas, que perdem suas propriedades com o reprocessamento (Scott, 2002). Alternativas como a degradação térmica ou catalítica do PS e a incineração apresentam custos elevados no processo e podem produzir emissões não desejáveis na atmosfera (Jang & Wilkie, 2005). Nesse caso, os aterros têm sido a única solução viável. Todavia, estes espaços estão desaparecendo bem como apresentam baixas taxas de degradação destes materiais, constituindo-se num passivo ambiental para as gerações futuras.

Para diminuir o acúmulo de poliestireno no ambiente, novas alternativas devem ser buscadas. Entre elas, destaca-se a possibilidade da substituição por materiais biodegradáveis. Contudo, tornar o PS um material biodegradável é um desafio para a ciência dos materiais poliméricos. Apesar de este material praticamente não apresentar cristais, suas moléculas apresentam altas massas molares e são muito apolares, encontrando-se no estado vítreo à temperatura ambiente, dificultando o ataque enzimático (Motta et al., 2008). Além disso, os grupos fenila laterais, distribuídos desordenadamente no espaço (configuração espacial), são biodegradados muito lentamente (Atlas & Bartha, 1998).

Uma estratégia que vem sendo desenvolvida para melhorar a degradabilidade do PS consiste na tentativa de degradação oxidativa, de forma a quebrar suas moléculas em pequenos fragmentos contendo grupos polares oxigenados, que ainda são degradados lentamente, porém a taxas mais elevadas que o PS polimérico (Shang et al, 2003). A degradação deste polímero sob a ação de energia eletromagnética, térmica e mecânica ocorre de acordo com um mecanismo de reação em cadeia, com a formação intermediária de radicais livres e com múltiplas possibilidades de reações, sendo um processo menos seletivo que outros tipos de degradação química (Gugumus, 2003). Os aditivos anti-oxidantes adicionados à resina dificultam as reações de degradação oxidativa e precisam ser previamente consumidos, para que as mesmas possam ocorrer. No caso do PS, o ponto fraco da cadeia está no átomo de carbono terciário ligado ao grupo fenílico, vulnerável ao ataque de radicais livres, onde pode ser iniciada uma série de reações químicas que levam à ruptura de cadeia (Severini et al, 1987).

A presença de grupos cetona na cadeia acelera a degradação (Botelho et al., 2004), assim como também o fazem substâncias capazes de formar radicais livres, tais como os peróxidos (Meekum & Kenharaj, 2002). Da mesma forma, quantidades mínimas de metais com número de oxidação variável, tais como Co, Mn, Fe, Cu e Ni, aumentam consideravelmente a taxa de degradação oxidativa (Gorghiu et al., 2004). Apesar de as cadeias de hidrocarboneto do PS serem biodegradadas apenas por oxigenases, os fragmentos oxidados formados, a princípio, podem ser biodegradados por um número muito maior de enzimas capazes de metabolizar grupos aldeído, cetona, éter, éster, peróxido, álcool, ácido carboxílico, etc. (Atlas & Bartha, 1998).

Materiais pró-oxidantes adicionados na formulação de PS espumado foram recentemente disponibilizados no mercado. Até o momento, existe muito pouca informação a respeito do efeito destes aditivos em relação a incrementos na degradação destes materiais. A necessidade de validar estes polímeros como alternativa econômica e ambiental foi o objetivo do presente trabalho, em que foi avaliada a degradação abiótica do PS, acelerada por radiação UVA+B e calor, seguida da degradação biótica do polímero adicionado em composto maduro.

6.3 MATERIAL E MÉTODOS

6.3.1 Condições experimentais e materiais utilizados

O composto estabilizado, utilizado como inóculo e meio de biodegradação, foi adquirido da Unidade de Triagem e Compostagem da Lomba do Pinheiro (Porto Alegre, RS, Brasil), obtido de resíduos orgânicos domiciliares, com a seguinte composição: $\text{pH}_{(\text{água } 1:1)} = 7,8$; argila = 130 g kg^{-1} ; C org. (combustão seca) = 230 g kg^{-1} ; N (combustão seca) = $17,5 \text{ g kg}^{-1}$; H (combustão seca) = $33,2 \text{ g kg}^{-1}$; P (Mehlich) = $4,2 \text{ g kg}^{-1}$; K trocável = $4,8 \text{ g dm}^{-3}$; Ca trocável = $2,16 \text{ g dm}^{-3}$; Mg trocável = $0,77 \text{ g dm}^{-3}$; CTC = $29,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; saturação de bases = 97%. A perlita expandida, utilizada como meio de biodegradação, juntamente com o composto, foi adquirida de Schumacher/Multiquim. Era do tipo fina, com tamanho médio de partículas de aproximadamente 2 mm, sendo lavada cinco vezes com água destilada, e seca por 24 horas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

O meio mineral líquido, utilizado como meio de biodegradação, foi preparado segundo Shuttleworth & Cerniglia (1996), conhecido como meio de Tanner, sendo constituído pelos seguintes nutrientes (g por dm^3 de água deionizada): 0,04 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,1 KH_2PO_4 ; 0,8 NaCl; 1,0 NH_4Cl ; 0,2 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,1 KCl; e pelos seguintes micronutrientes (mg por dm^3 de água deionizada): 0,1 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,425 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 0,05 ZnCl_2 ; 0,015 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,01 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,01 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,01 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Placas de poliestireno (PS) homopolímero com médias ponderadas de massa molar de $M_w = 270.000 \text{ g mol}^{-1}$ (amostra sem aditivo) e $286.000 \text{ g mol}^{-1}$ (amostra com aditivo) foram extrusadas e espumadas na empresa Spumapac. Apresentavam as dimensões de $300 \times 300 \times 3,6 \text{ mm}$. O aditivo

empregado (5%) era constituído de sal de cobalto, misturado com resina base de polietileno e de outras substâncias não reveladas. Para a avaliação da densidade e dos teores de células abertas e fechadas, foi empregado um picnômetro Quantachrome Ultrapycnometer 1000. Para a observação das células estruturais formadas, foi utilizado um microscópio óptico com luz incidente e refletida. Posteriormente, foram testadas amostras com um novo aditivo pró-oxidante à base de sal de manganês, misturado com resina base de PS. A celulose microcristalina, utilizada como padrão positivo nos testes de biodegradação, foi adquirida da Macherey-Nagel (MN301, em pó, mín. 98% partículas < 32 µm, e 4,5% de umidade).

6.3.2 Degradação abiótica

As amostras de PS espumado encontravam-se originalmente na forma física de placas com as dimensões aproximadas de 300 × 300 × 3,6 mm. Três grupos de amostras foram degradadas por radiação ultravioleta e por calor em três momentos diferentes. Os dois primeiros grupos eram constituídos por placas de PS espumado de igual composição química, aditivadas ou não com um composto químico à base de sal de cobalto, misturado com polietileno. O terceiro grupo era constituído por placas de PS espumado aditivadas ou não com um composto químico à base de sal de manganês, misturado com poliestireno, recentemente disponibilizado no mercado.

O primeiro grupo de amostras foi exposto à radiação ultravioleta (UV) A + B, obtida com um aparelho de intemperismo acelerado marca Comexim, com 8 lâmpadas Philips TL 40W 12/RS, reguladas para o valor máximo de intensidade, a uma temperatura controlada de 60°C. Esta lâmpada fornece maior potência entre os comprimentos de onda de 280 e 340 nm. Foi utilizado como referência o procedimento recomendado pelas normas ASTM G151-00 e G154-04. A posição das placas no interior do aparelho seguiu um rodízio, conforme descrito nestas normas. Durante a exposição à irradiação foram retiradas amostras periodicamente, para acompanhamento da degradação oxidativa das mesmas, através das técnicas descritas a seguir: a) inspeção visual com fotografias, para observação de trincas, fragmentação, e amarelecimento; b) cromatografia por permeação em gel (GPC), para

acompanhamento de variações de massa molar; o equipamento de GPC empregado foi um Waters 2410, com detector de índice de refração, solvente THF, a 38°C, com padrões monodispersos de PS, 4 colunas Styragel HR5E 7,8 x 300 mm; c) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para acompanhamento da incorporação de oxigênio nas moléculas de PS, através de um "índice de carbonilas", calculado pela razão entre a banda da carbonila (1640 - 1841 cm^{-1}) e uma banda de referência (1564 - 1631 cm^{-1}); o espectrofotômetro empregado foi um Nicolet Avatar 370 DTGS/Avatar 360 ESP, utilizando filmes com espessura aproximada de 80 μm , prensados a 170°C por 1 min, e pastilhas de KBr; d) ensaio de tração-deformação, para acompanhamento das variações nas propriedades mecânicas; o ensaio de tração foi realizado em um equipamento Zwick/Z010, com célula de carga de 10 kN e velocidade de 50 mm/min; os corpos de prova apresentavam dimensões aproximadas de 3 x 10 x 100 mm.

As amostras recolhidas periodicamente foram conservadas a -20°C no escuro até o dia da sua análise. À metade do primeiro grupo de amostras, foi aplicado spray de água destilada a cada 75 horas, para a retirada da camada superficial oxidada. Foram retiradas amostras deste primeiro grupo com 0, 150, 300, 450 e 600 h de intemperismo acelerado. As fotografias foram feitas a cada 100 horas.

O segundo grupo de amostras foi irradiado com UV sob temperatura, nas mesmas condições do primeiro, servindo para a obtenção de partículas oxidadas facilmente desprendidas da superfície das placas irradiadas. Essas partículas foram retiradas a cada 75 h com um pincel macio e acumuladas em quantidades suficientes para análises por GPC e FTIR. Também foram utilizadas para testes de biodegradação. O período total de irradiação chegou a 450 h. O terceiro grupo de amostras foi irradiado por 500 h, a 60°C, sendo feita a coleta dos resíduos oxidados desprendidos a cada 125 h, com pincéis macios. As partículas desprendidas foram encaminhadas para o teste de respirometria. As placas foram pesadas antes e depois da irradiação.

6.3.3 Degradação biótica

Os testes de biodegradabilidade do poliestireno espumado, sem e com aditivo, foram realizados em função dos grupos amostrais descritos anteriormente. Com o primeiro grupo de amostras, foram separadas placas que sofreram ou não lavagens periódicas por spray de água, contendo ou não o aditivo, após 600 h de irradiação. Essas placas foram moídas criogenicamente, por imersão em nitrogênio líquido, seguida de corte em lâminas de alta rotação, sendo as partículas encaminhadas aos biômetros de célula fechada para teste de respirometria em composto/perlita, a 58°C. Foram utilizados biômetros herméticos de 0,5 dm³ com a seguinte formulação: 12,00 g composto (base seca); 0,50 g perlita; 2,000 g PS ou celulose; 14,50 g água destilada e deionizada.

Com o segundo grupo de amostras, foram recolhidos os resíduos oxidados desprendidos das placas com a irradiação, os quais tiveram sua biodegradação avaliada com as seguintes técnicas: a) respirometria em composto/perlita (58°C), em frascos herméticos de 2 dm³, com a seguinte formulação: 12,00 g composto (base seca); 12,00 g perlita; 2,000 g PS ou celulose; 26,00 g água destilada e deionizada; b) respirometria em meio mineral, inoculado com composto e incubado a 25°C, em frascos herméticos de 2 dm³, com agitação magnética. Foi empregada a seguinte formulação: 1,00 cm³ de composto diluído até 10⁻⁴ vezes em solução salina (0,85% NaCl); 1,000 dm³ de meio mineral de Tanner (Shuttleworth & Cerniglia, 1996); 1,000 g de PS ou celulose; c) avaliação do crescimento de um consórcio microbiano por densidade ótica a 600 nm (Spectrumlab modelo 22 PC), em meio mineral de Tanner contendo 250 mg L⁻¹ da fonte de carbono, incubado sob agitação de 150 rpm e temperatura de 30°C. Este consórcio microbiano foi isolado por Jacques et al. (2007) e apresentou comprovada capacidade de degradar e mineralizar estes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Era composto por seis bactérias, identificadas como *Mycobacterium fortuitum*, *Bacillus cereus*, *Microbacterium* sp., *Gordonia polyisoprenivorans*, *Microbacteriaceae bacterium* e *Naphthalene-utilizing bacterium*, e um fungo, *Fusarium oxysporum*. Adicionou-se 1 mL de uma suspensão de células do consórcio, de forma a introduzir no frasco uma população de 1,0 x 10² UFC mL⁻¹. As fontes de carbono avaliadas foram amido, PS sem e PS com aditivo pró-oxidante. Os frascos foram incubados em triplicata.

Com o terceiro grupo de amostras também foram recolhidos os resíduos oxidados, os quais foram avaliados pela respirometria em composto/perlita (58°C), com a seguinte formulação: 5,00 g composto (base seca); 5,00 g perlita; 0,83 g PS ou celulose; 10,83 g água destilada e deionizada. As amostras de referência (brancos) utilizadas em respirometria seguiam a mesma formulação, porém sem PS e com menos água, de forma a manter o teor de umidade em 50%. Foram empregados três microcosmos para cada amostra, três para a celulose e três para os brancos. O teor de CO₂ obtido para as amostras a partir da titulação foi diminuído do teor de CO₂ médio encontrado para os brancos. Como padrão positivo, de uso normal para validar o teste com polímeros biodegradáveis, foi empregado a celulose micronizada.

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação às alterações no PS provocadas pela adição do composto químico pró-oxidante à base de cobalto, verificou-se que o aditivo modificou as propriedades reológicas (isto é, relacionadas ao escoamento no estado fundido) do PS espumado, resultando células estruturais menores (Figura 1).

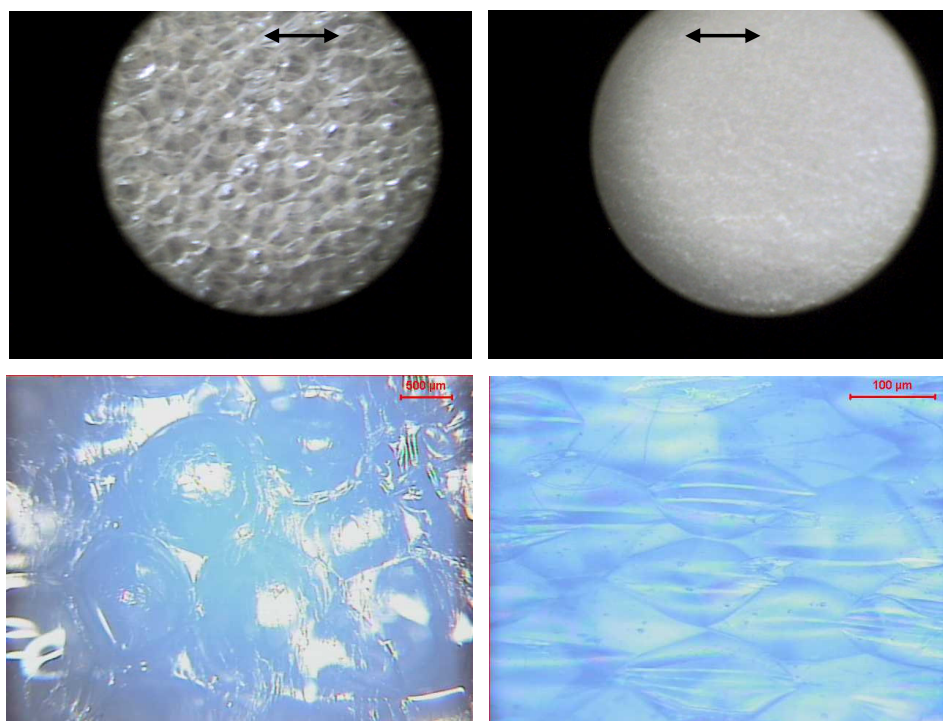


FIGURA 1 - Fotomicrografias das amostras (placas) de PS espumado sem aditivo (esquerda) e com aditivo (direita) à base de cobalto. Fotos obtidas por microscopia com luz incidente (acima) e luz transmitida (abaixo). As barras indicam 100 µm.

A fração de células estruturais abertas (interconectadas com as células vizinhas) era um pouco maior nos materiais aditivados, sendo a densidade destes materiais mais baixa (Tabela 1).

TABELA 1. Características das células e densidade de placas preparadas sem e com o aditivo pró-oxidante à base de cobalto. Dados obtidos por picnometria e microscopia óptica.

Amostra	Fração de células, %			Nº. células cm ⁻¹	Densidade
	Abertas	Fechadas	Total		
Sem aditivo	21,7	78,3	100,0	8	0,0665
Com aditivo	17,3	82,7	100,0	72	0,0431

A análise espectral da amostra de PS com aditivo ou não foi feita utilizando-se a técnica de FTIR. Observou-se uma banda de absorção relacionada com o aditivo de estearato de cobalto, a 876 cm⁻¹ (830 - 888 cm⁻¹) (Figura 2).

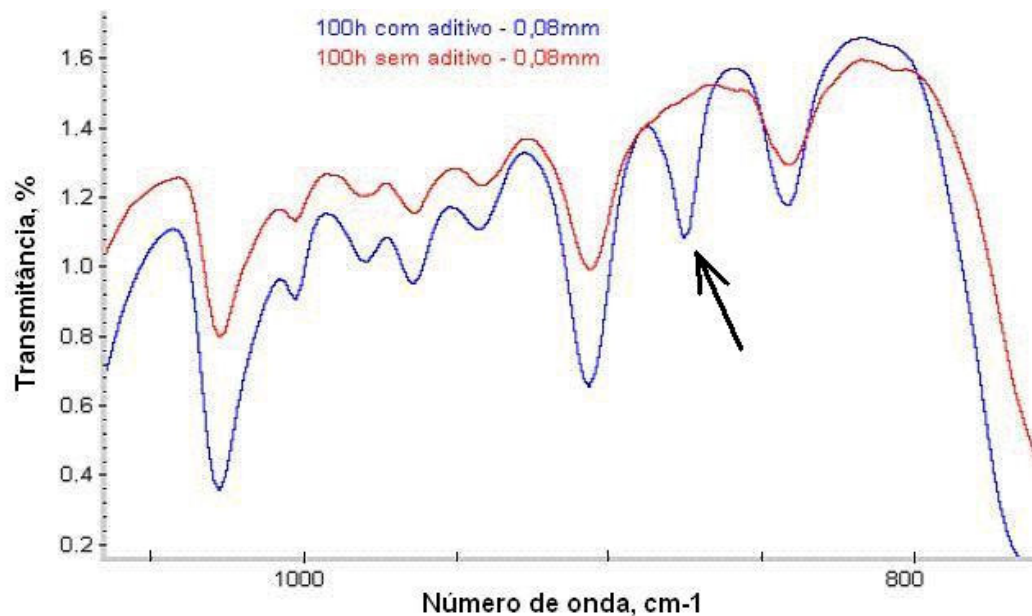


FIGURA 2 - Espectrograma de FTIR de PS aditivado (linha escura) e não aditivado (linha clara), mostrando uma banda de absorção característica do aditivo de estearato de cobalto (indicada pela seta).

Foi verificado que todas as amostras de PS espumado, aditivadas ou não, sofreram escurecimento (amarelecimento) progressivo durante o

período de exposição à radiação UV (Figura 3), conseqüência da formação de grupos de átomos cromóforos, absorvedores de radiação visível com a degradação oxidativa.

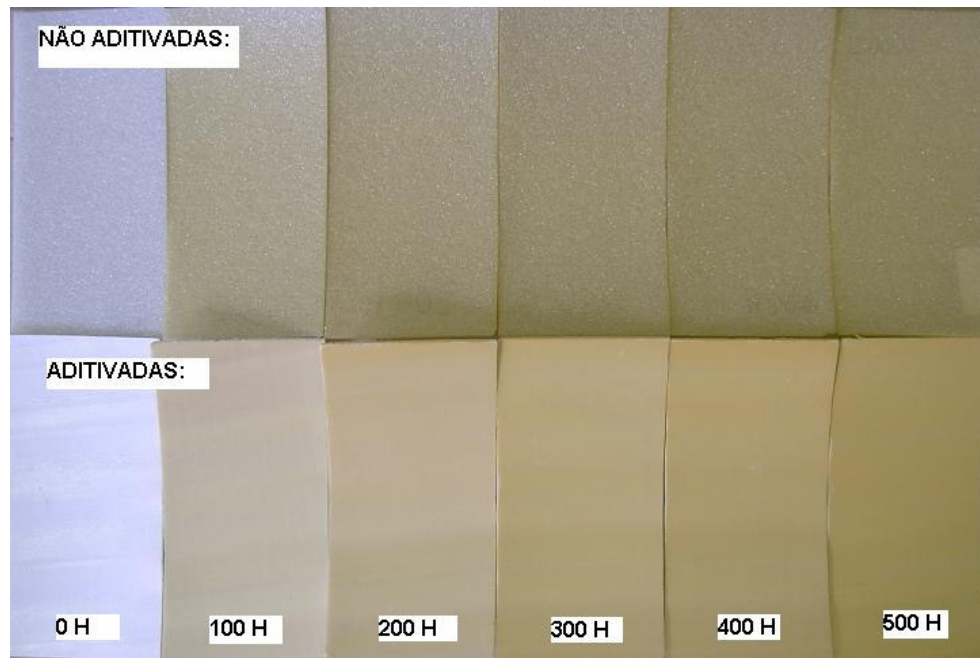


FIGURA 3 - Escurecimento progressivo das placas de PS espumado, sem e com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV A + B a 60°C.

Apesar do forte amarelecimento observado, as mudanças nas características estruturais das amostras, ocorridas como conseqüência da degradação oxidativa promovida por irradiação UV e por calor, não foram suficientes para transformar PS em substâncias de baixa massa molar (inferior a 10^4 daltons) e ricas em grupos oxigenados, tais como carbonilas (Tabela 2). Conseqüentemente, as propriedades mecânicas também não decaíram para virtualmente zero, o que teria acontecido caso as modificações acima mencionadas ocorressem (Tabela 3). A aplicação periódica de spray com água, bem como a presença de aditivo nas amostras exerceu pouca influência sobre as suas características estruturais médias, bem como sobre as suas propriedades. Este resultado diverge daqueles obtidos por Arnaud et al. (1994) e Koutny et al. (2006) para outro polímero aditivado com pró-oxidante, o polietileno, testado na forma de filme, e não como placa espumada. Este material sofreu pronunciada queda de massa molar, acompanhada de forte

elevação do teor de grupos carbonílicos, quando irradiados com UV em condições semelhantes. Da mesma forma, May et al. (1991) encontraram queda pronunciada nas propriedades mecânicas para placas transparentes de um copolímero de estireno com um monômero contendo grupo cetona, tanto em intemperismo natural quanto acelerado. A disparidade de resultados pode ser explicada pelo fato de que, ao contrário dos trabalhos referidos, as amostras deste trabalho não apresentavam elevada transparência, sendo completamente opacas às radiações visível e ultravioleta.

TABELA 2 - Características estruturais de placas de PS, sem ou com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60 °C por diversos períodos de tempo, sem ou com aplicação de spray de água (Mn e Mw: respectivamente, médias numérica e ponderal da massa molar).

Tempo h	Característica	Sem spray de água		Com spray de água	
		Sem aditivo	Com aditivo	Sem aditivo	Com aditivo
0	Mn, daltons	135.000	151.000	135.000	151.000
	Mw, daltons	270.000	286.000	270.000	286.000
	Mw/Mn	2,0	1,9	2,0	1,9
	Índice de Carbonilas	0,45	0,42	0,45	0,42
150	Mn, daltons	86.400	114.000	74.100	125.000
	Mw, daltons	216.000	240.000	200.000	249.000
	Mw/Mn	2,5	2,1	2,7	2,0
	Índice de Carbonilas	0,98	1,34	2,20	0,55
300	Mn, daltons	78.500	108.000	37.400	110.000
	Mw, daltons	212.000	226.000	131.000	230.000
	Mw/Mn	2,7	2,1	3,5	2,1
	Índice de Carbonilas	1,50	2,05	3,38	0,66
450	Mn, daltons	37.000	92.600	31.700	92.600
	Mw, daltons	122.000	213.000	114.000	213.000
	Mw/Mn	3,3	2,3	3,6	2,3
	Índice de Carbonilas	1,31	1,40	2,04	2,26
600	Mn, daltons	76.200	87.900	46.100	92.400
	Mw, daltons	198.000	211.000	152.000	194.000
	Mw/Mn	2,6	2,4	3,3	2,1
	Índice de Carbonilas	1,52	1,32	2,28	1,73

Nagai et al. (2005) estudaram a degradação fotoquímica de PS por ultravioleta, através do método de reflexão total atenuada de FTIR, encontrando uma camada extremamente degradada junto à superfície. As modificações estruturais ocorreram principalmente com a dissociação de átomos de H e a criação de ligações duplas entre átomos de C, de grupos

carbonílicos e de grupos carboxílicos. Os produtos de degradação apresentaram concentração máxima na camada superficial com cerca de 0,6 μm de profundidade, caindo pronunciadamente em poucos μm de espessura. A 2 μm de profundidade, já predominava material não degradado sobre o degradado. Os trabalhos anteriormente referidos reforçam o fato de que a ausência de alterações significativas nas amostras de PS espumado se explica pelo fato de que a mudança estrutural ocorreu apenas superficialmente, não alterando significativamente as características e as propriedades.

TABELA 3 - Propriedades mecânicas (RTR: resistência à tração no ponto de ruptura; AR: alongamento no ponto de ruptura) de placas de poliestireno espumado, sem ou com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV A + B (60°C) por diversos períodos de tempo, sem ou com aplicação de spray de água. São indicados os erros padrões de cada medida.

Tempo h	Sem spray de água				Com spray de água			
	Sem aditivo		Com aditivo		Sem aditivo		Com aditivo	
	RTR MPa	AR %	RTR MPa	AR %	RTR MPa	AR %	RTR MPa	AR %
0	0,98 ±	4,9 ±	0,90 ±	13,3 ±	0,98 ±	4,9 ±	0,90 ±	13,3 ±
	0,03	0,1	0,04	0,2	0,03	0,1	0,04	0,2
150	0,51 ±	3,5 ±	0,84 ±	6,8 ±	0,65 ±	3,4 ±	0,80 ±	6,7 ±
	0,02	0,1	0,01	0,3	0,02	0,1	0,01	0,3
300	0,57 ±	3,0 ±	0,72 ±	4,4 ±	0,38 ±	2,7 ±	0,67 ±	4,2 ±
	0,02	0,1	0,04	0,2	0,01	0,1	0,03	0,2
450	0,49 ±	3,0 ±	0,31 ±	4,4 ±	0,25 ±	3,3 ±	0,24 ±	4,4 ±
	0,01	0,1	0,00	0,2	0,01	0,1	0,01	0,2
600	0,42 ±	2,9 ±	0,60 ±	4,1 ±	0,26 ±	3,5 ±	0,63 ±	4,1 ±
	0,02	0,2	0,04	0,2	0,01	0,0	0,01	0,2

Os resultados demonstraram que o objeto de estudo de degradação deveria ser o material superficial oxidativamente degradado e não todo o corpo de prova. Diante deste fato, foi medida a taxa de erosão, provocada pela remoção das camadas oxidadas através da aplicação suave de spray de água, e foi avaliado o material oxidado erodido, removido da superfície da amostra. Observou-se que as amostras preparadas com o aditivo sofreram ataque oxidativo mais intenso, que resultou em maior erosão em função do tempo, já detectada desde o início da exposição ao UV (Figura 4).

Confirmou-se a forte degradação sofrida, tanto pela queda das massas molares como pela elevação do índice de carbonilas observados (Tabela 4). As amostras aditivadas sofreram erosão mais intensa de resíduos

degradados, apresentando material erodido com maior nível de degradação oxidativa do que as amostras não aditivadas. Motta et al. (2008) oxidaram quimicamente poliestireno e verificaram a formação de grupamentos carbonila e hidroxila em função do tempo de oxidação.

Conforme previsto e esperado, nenhuma amostra de PS sofreu biodegradação mensurável nas condições do teste (Figura 5). Os valores encontrados para a mineralização de carbono como CO_2 foram até mesmo inferiores aos obtidos com composto puro, indicando um possível e leve efeito inibitório do metabolismo da microbiota disponível. Este comportamento também é conhecido como efeito prime negativo (Tuomela et al, 2002). Os erros padrões são aproximadamente do tamanho dos símbolos dos pontos.

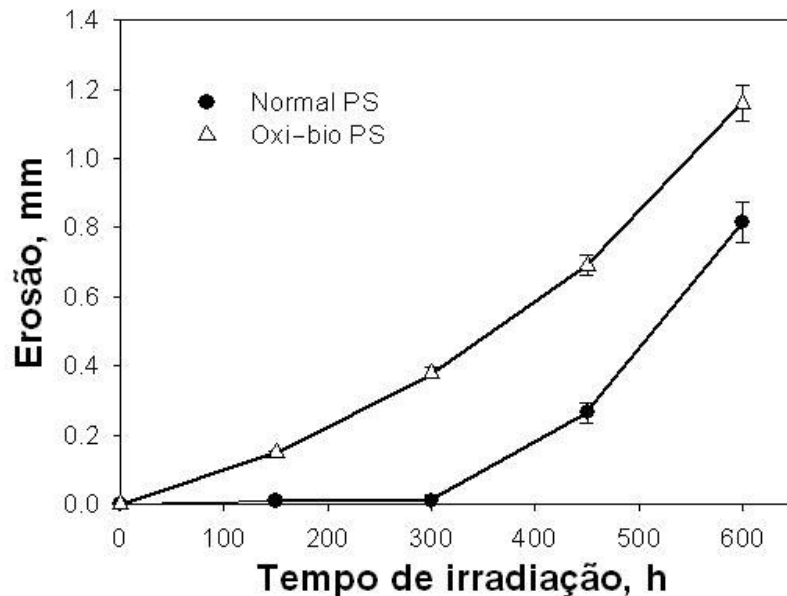


FIGURA 4 - Erosão provocada pela aplicação de spray de água sobre placas de poliestireno espumado, sem (normal PS) ou com aditivo pró-oxidante à base de cobalto (oxi-bio PS), submetidas à radiação UV a 60 °C.

Conforme observado por May et al. (1991) e Nagai et al. (2005), os resultados confirmam que a degradação por irradiação UV anteriormente ao teste agiu essencialmente na superfície do PS espumado. Também foi comprovado que a energia térmica fornecida a 60°C por 600 h, no período de intemperismo acelerado, não foi suficiente para induzir modificações estruturais no PS, que fossem suficientes para torná-lo biodegradável. Contudo, a

estratégia de avaliação seguida no segundo grupo de amostras (sem e com aditivo de sal de cobalto, com remoção e coleta periódica dos resíduos oxidados) resultou em valores mensuráveis de biodegradação (Figura 6).

TABELA 4 - Massas molares médias e índices de carbonilas de partículas oxidadas de placas de poliestireno sem e com aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60°C.

Origem do resíduo oxidado	Massa molar média			Índice de carbonilas
	Mn	Mw	Mw/Mn	
	----- g · mol ⁻¹ -----			
PS sem aditivo	17.000	38.500	2,27	0,70
PS com aditivo	10.200	14.300	1,39	4,50

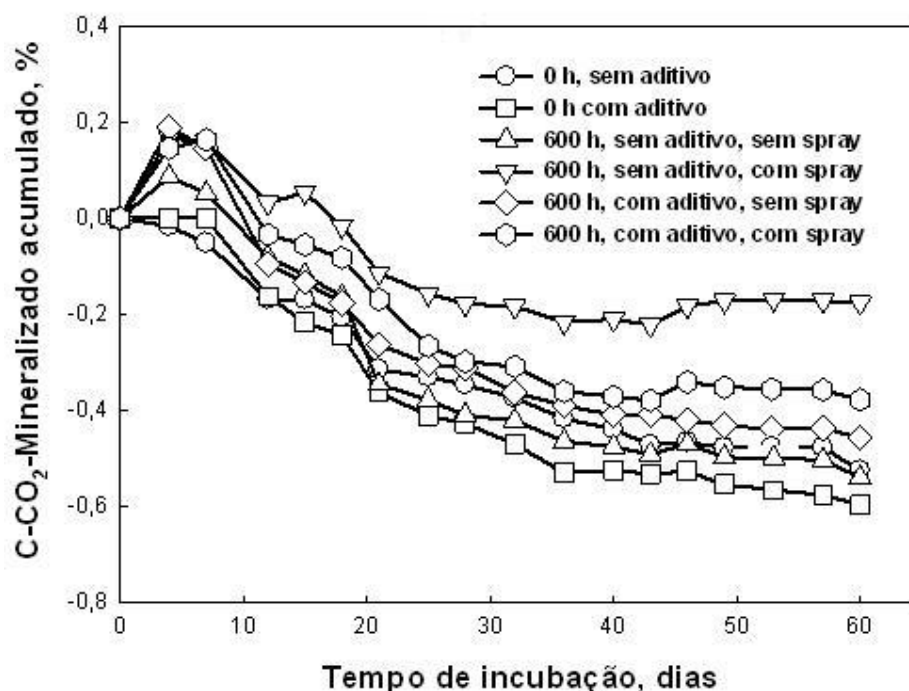


FIGURA 5 – Biodegradação (medida pela mineralização do carbono originalmente presente) de amostras moídas de placas de PS espumado contendo ou não aditivo pró-oxidante à base de cobalto, com 0 e 600 h de radiação UV a 60°C, sem e com aplicações de spray de água em composto/perlita (58°C e 50% umidade).

De acordo com os resultados apresentados, os resíduos oxidados de todas as amostras, com e sem aditivo, mostraram alguma biodegradabilidade. Os valores de mineralização após 3 meses, porém, são muito inferiores aos encontrados para celulose (51%). O PS sem aditivo

mineralizou 0,98% enquanto o PS com aditivo, mineralizou 1,87% do seu conteúdo original. Comparativamente com as amostras não aditivadas, as aditivadas formaram resíduos que mineralizaram 1,9 vezes mais depressa, e continuaram a biodegradar com taxas positivas ao final de 3 meses de incubação.

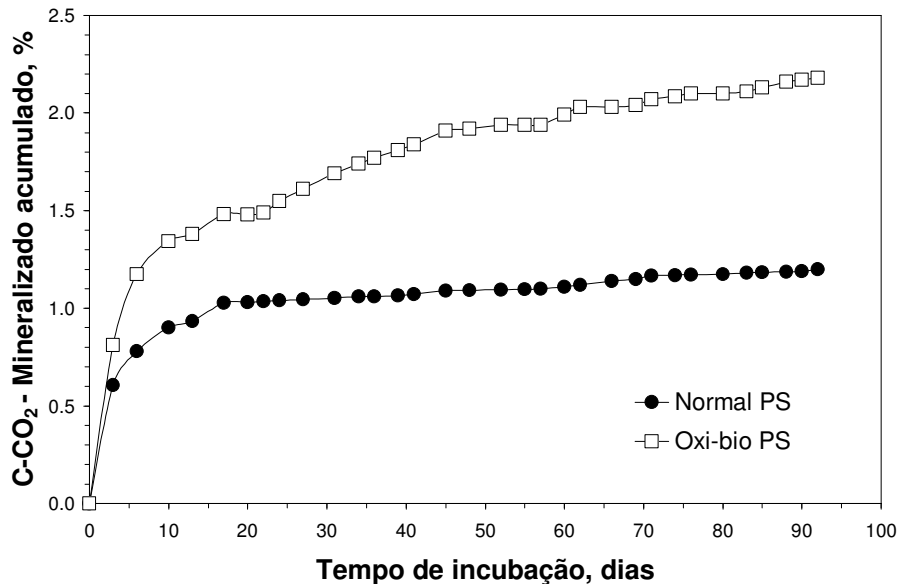


FIGURA 6 – Biodegradação de resíduos oxidados de placas de PS, contendo (oxi-bio PS) ou não (normal PS) aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60°C, em composto/perlita (58°C e 50% umidade).

Os resíduos oxidados também foram testados em meio mineral, com um consórcio microbiano obtido de *landfarming* petroquímico do Sistema Centralizado de Controle de Resíduos Sólidos do Pólo Petroquímico do Sul – Triunfo/RS e apresentou comprovada capacidade para a biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Jacques, 2007). O maior crescimento microbiano ocorreu com o consórcio de bactérias em presença de PS aditivado (Figura 7). O segundo maior crescimento foi observado no tratamento onde o PS aditivado foi adicionado ao meio de cultura sem inoculação do consórcio microbiano, o que indica que a população microbiana presente ocasionalmente no PS foi capaz de degradar parte deste substrato (o PS não foi esterilizado antes de ser adicionado ao meio mineral). Assim a degradação do PS no meio mineral foi observada sem a presença de microrganismos comprovadamente degradadores, indicando que a degradação no ambiente poderia ocorrer por

populações não específicas do ambiente. O PS sem aditivo não foi degradado ou foi degradado em pequena porcentagem uma vez que, nem a população microbiana do consórcio nem a população que ocasionalmente estava presente no PS apresentaram crescimento significativo.

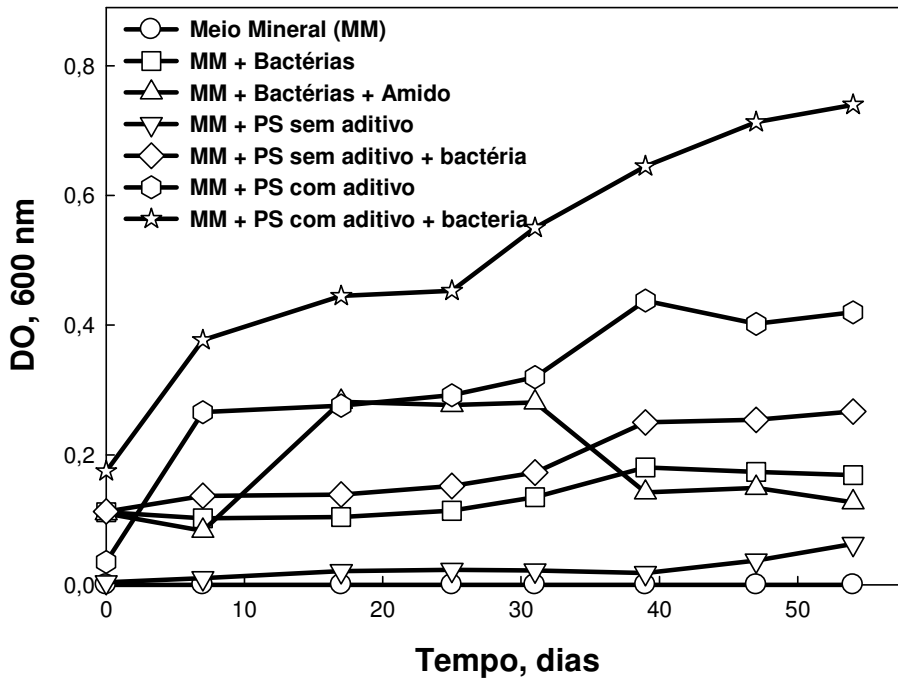


FIGURA 7 – Crescimento de um consórcio microbiano (medida pela densidade óptica) em meio mineral adicionado de resíduos oxidados de placas de PS, contendo ou não aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60°C. Amido utilizado como controle positivo.

Conforme se constata na Figura 8, ambos os resíduos de PS (sem e com aditivo) sofreram biodegradação, porém em uma escala muito inferior à da celulose (46% - dados não apresentados), em meio aquoso inoculado com composto maduro diluído. Após 68 dias, observou-se que a mineralização do PS sem aditivo foi de apenas 1,52%, ao passo que o PS aditivado foi de 2,84%. Esses resultados não foram muito diferentes dos obtidos em composto maduro a 58°C, confirmando a baixa mineralização e a maior biodegradabilidade de amostras de PS aditivadas do que as não aditivadas.

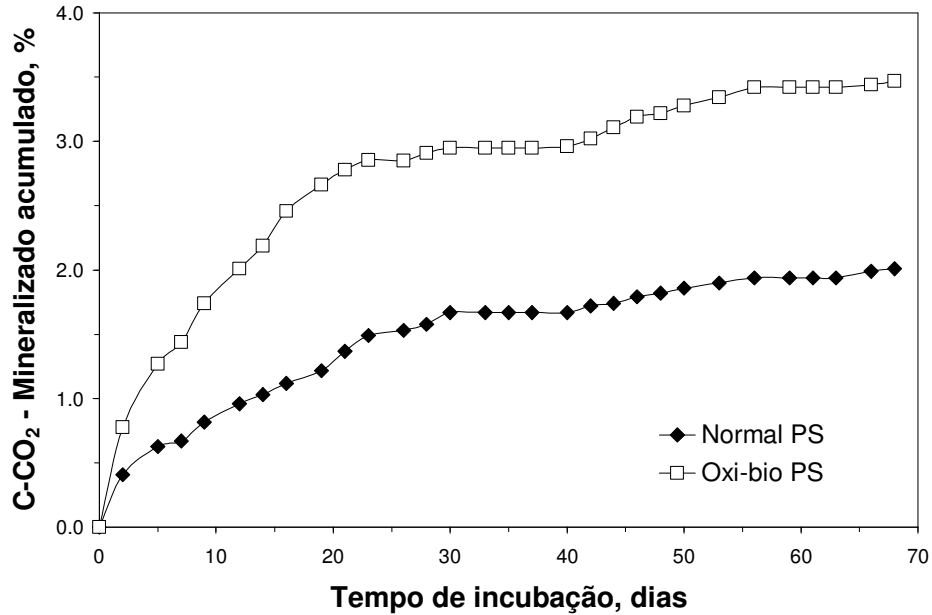


FIGURA 8 - Biodegradação de resíduos oxidados de PS, contendo (oxi-bio PS) ou não (normal PS) aditivo pró-oxidante à base de cobalto, submetidas à radiação UV a 60°C. Incubação em meio mineral aquoso, com microrganismos isolados do composto de lixo urbano, a 25°C.

O terceiro grupo de amostras testadas era formulado com sal de manganês, no lugar de cobalto. Alguns autores descrevem a eficiência do manganês como sendo inferior à do cobalto, para a oxidação de hidrocarbonetos, porém com a vantagem de o primeiro constar na lista de substâncias geralmente reconhecidas como seguras pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos (Griffin, 1998). Conforme se pode observar na Figura 9, ambos os resíduos de PS (sem e com aditivo de manganês) sofreram lenta biodegradação, em escala muito inferior à da celulose (88%). Após 3 meses de incubação em composto/perlita, a mineralização do PS sem aditivo foi de 3,65%, ao passo que o do aditivado foi de 4,87%. Neste teste, a mineralização do PS com aditivo foi apenas 1,3 vezes superior à do PS sem aditivo.

A degradação oxidativa do poliestireno gerou resíduos da degradação que foram metabolizados por espécies fúngicas de *Curvularia* (Motta et al., 2008). Após nove semanas de incubação foi verificada a colonização da superfície oxidada do poliestireno por microscopia. As hifas

aderiram e penetraram na estrutura do polímero, sendo considerado pelos autores como pré-requisito para a biodegradação do PS.

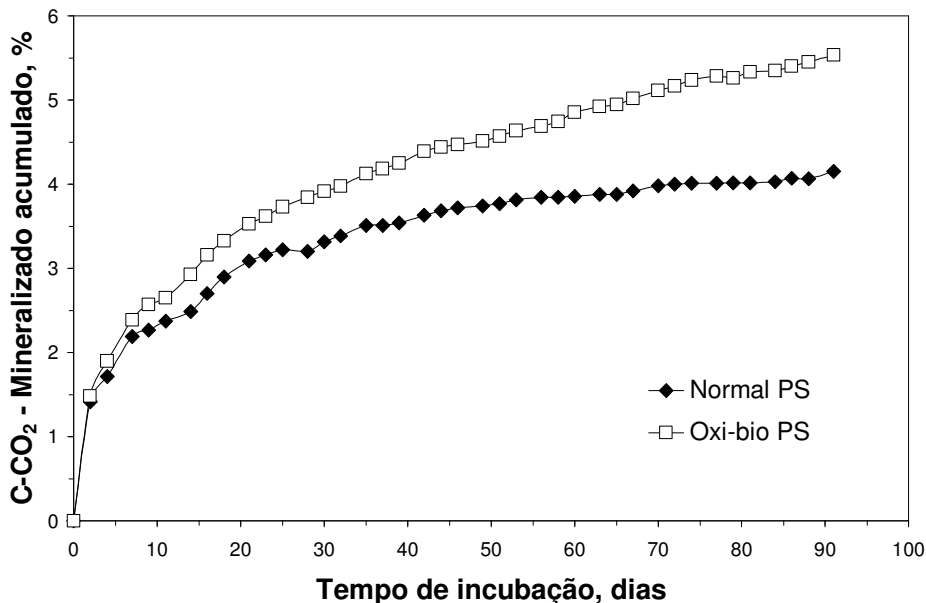


FIGURA 9 – Biodegradação de resíduos oxidados de PS, contendo (oxi-bio PS) ou não (normal PS) aditivo pró-oxidante à base de manganês, submetidos à radiação UV a 60°C, em composto/perlita (58°C e 50% umidade).

Apesar dos problemas crescentes de poluição por polímeros como o poliestireno, estes materiais são utilizados em larga escala no planeta, e sua produção e consumo não param de crescer. Uma estratégia para melhorar a degradabilidade deste polímero está centrada em fórmulas contendo aditivos pró-oxidantes que favoreceriam a degradação abiótica e biótica. Neste trabalho, verificou-se a necessidade de uma fase preliminar abiótica, na qual o polímero é exposto a fatores ambientais, como radiação e calor, sendo degradado superficialmente, formando assim uma camada superficial que pode ser degradada lentamente pela ação enzimática de microrganismos.

Os resultados demonstram que a disponibilização à microbiota de moléculas curtas e oxigenadas pode ser muito lenta no caso do PS, somado à dificuldade de biodegradação, ou recalcitrância, própria dos grupos aromáticos presentes em grande número na cadeia. Adicionalmente, a ecotoxicidade dos resíduos da degradação abiótica e biótica ainda precisa ser testada. Os resultados sugerem que existe ainda muito espaço para o desenvolvimento de formulações mais eficientes para melhorar a degradabilidade do PS,

principalmente, com aditivos inorgânicos. Misturas com polímeros comprovadamente biodegradáveis já têm sido proposta com resultados promissores (Ahmad et al., 2007).

6.5 CONCLUSÃO

1. Os poliestirenos (PSs) aditivados degradam-se por exposição ao intemperismo acelerado (UV e calor), com diminuição da massa molar e incorporação de oxigênio na cadeia na forma de grupos carbonílicos;

2. A degradação de PS espumado por UV (60°C) ocorre principalmente na superfície, formando-se uma camada muito fina composta por moléculas rompidas e oxigenadas, que podem ser removidas por ação mecânica;

3. O PS aditivado foi degradado em um meio mineral tanto por um consórcio microbiano comprovadamente degradador de hidrocarbonetos assim como por populações não degradadoras específicas que ocasionalmente estavam presentes no PS aditivado.

4. Os resíduos erodidos de amostras de PS aditivado mineralizam cerca de 2 a 5 % do carbono original em 2-3 meses (em meio de composto/perlita ou em meio mineral aquoso inoculado com composto), após exposição a UV por 75-125 h a 60 °C;

5. PS espumado convencional sem aditivo pró-oxidante também sofre ação oxidativa e biodegradação após intemperismo acelerado, mas em valores inferiores aos de PS aditivado.

6.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, Z. et al. Morphology, thermal stability and visco-elastic properties of polystyrene-poly(vinyl chloride) blends. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.92, p.1025-1033, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 151 – 00**: standard practice for exposing nonmetallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources. West Conshohocken/PA, 2000. 11 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 154 – 04**: standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials. West Conshohocken/PA, 2004. 11 p.
- ARNAUD, R. et al. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.46, p.211-224, 1994.
- ATLAS, R.M.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**, 4th. ed. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1998. 694 p.
- BOTELHO, G. et al. Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.86, p.493-497, 2004.
- GORGHIU, L. M. et al. The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.84, p.7-11, 2004.
- GRIFFIN, G.J.L. Biodegradation promoters for plastics. In: PRITCHARD, G. (ed.). **Plastic additives: an a-z reference**. London: Chapman & Hall, 1998. 633 p.
- GUGUMUS, F. Photooxidation of polyethylene films, 2. Mechanisms and kinetics of functional group formation. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, Basel, v.182, n.1, p.111-134, 2003.
- JACQUES, R. **Biorremediação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no solo**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Programa de

Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

- JACQUES, R. et al. Characterization of a polycyclic aromatic hydrocarbon degrading microbial consortium from a petrochemical sludge landfarming. **Bioremediation Journal**, New York, v.11, 1–11, 2007.
- JANG, B.N.; WILKIE, C.A. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. **Polymer**, 46, p.2933-2942, 2005.
- KIM, J.-S. et al. Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysis. **Catalysis today**, New York, v 87, p. 59-68, 2003.
- MAY, S.A. et al. The weathering characteristics of Ecolyte polystyrene: part 1 – a photo-degradable copolymer masterbatch and blends with polystyrene. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.32, p. 57-368, 1991.
- MEEKUM, U.; KENHARAJ, R. Comparative study of polystyrene foam degradation in the open-air and artificial weathering exposure. **Arabian journal for science and engineering**, Dhahran (Saudi Arabia), v.27, n.1c, p.23-52, 2002.
- MOTTA, O. et al. Utilization of chemically oxidized polystyrene as co-substrate by filamentous fungi. **International journal of hygiene and environmental health**, Jena (Alemanha), 2008 (no prelo), doi 10.1016/j.ijheh.2007.09.014.
- NAGAI, N. et al. Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.88, p.224-233, 2005.
- SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**, 2nd. ed. Dordrecht/Boston/London: Kluwer, 2002. 493 p.
- SEVERINI, F. et al. Environmental degradation of stabilized LDPE. Later stages. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.17, p.57-64, 1987.
- SHANG, J. et al. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light. **Environmental science & technology**, Washington, v.37, p.4494-4499, 2003.
- SHUTTLEWORTH, K.L.; CERNIGLIA, C. Practical methods for the isolation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) degrading microorganisms and biodegradation intermediates. In: HURST, J. et al. **Manual of environmental microbiology**. Washington: ASM, 1996, p. 766-775.
- SINGH, B.; SHARMA, N. Optimized synthesis and characterization of polystyrene graft copolymers and preliminary assessment of their biodegradability and application in water pollution alleviation technologies. **Polymer degradation and stability**, Oxford, v.92, p.876-885, 2007.

TUOMELA, M. et al. Priming effect as determined by adding ^{14}C -glucose to modified controlled composting test. **Biodegradation**, Dordrecht, v.13, p.131-140, 2002.

7. CONCLUSÕES GERAIS

A metodologia utilizada, empregando composto de lixo urbano estabilizado e perlita, 50% de umidade e 58°C, mostrou-se adequada para a avaliação de polímeros biodegradáveis de todos os tipos: intrinsecamente biodegradáveis, hidro-biodegradáveis e oxi-biodegradáveis, sendo suficientemente sensível para detectar pequenas porcentagens de mineralização. Em relação às taxas de biodegradação, foram observados 3 grupos de polímeros biodegradáveis: a) um grupo com taxas muito altas, constituído por polissacarídeos e poliésteres lineares; b) um grupo com taxas intermediárias, constituídos por poliésteres alifático-aromáticos, poli(álcool vinílico) e poli(3-hidróxi-butilato-3-hidróxi-valerato); e c) um grupo com taxas mais baixas, constituído por polietileno e poliestireno aditivados com substâncias pró-degradantes. Misturas de poliésteres alifático-aromáticos com amido e de lignina com fibras vegetais apresentam taxas na região intermediária. Este estudo acompanhou a degradação oxidativa de filmes de polietileno aditivados (em plataformas expostas ao ambiente natural) e em placas de poliestireno espumado (em aparelho de intemperismo acelerado), constatando diminuição das massas molares e pronunciada incorporação de oxigênio às cadeias poliméricas, produzidas pelos aditivos pró-oxidantes. Tempo de exposição solar (após 3 meses) e teor de umidade ambiente exercem pouca influência sobre a taxa de biodegradação de polietileno. As curvas de mineralização de carbono dos polímeros biodegradáveis ajustam-se bem a uma equação exponencial simples.

APÊNDICE

Termogramas de fusão (DSC) de: a) uma mistura padrão de PEAD/PEBDL - 70/30; e b) material das sacolas plásticas aditivadas

