

---

FERNANDA HELOISA PASSOLONGO

**BIOTRATAMENTO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS  
DE SUPERMERCADO**

*Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Formatura do curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp, Campus de Rio Claro (SP), como parte das exigências para o cumprimento da disciplina Trabalho de Formatura no ano letivo de 2009.*

Orientadora: Sandra Mara Martins Franchetti

Rio Claro (SP)

2009

FERNANDA HELOISA PASSOLONGO

BIOTRATAMENTO DE SACOLAS PLÁSTICAS DE  
SUPERMERCADO

Orientador: Sandra Mara Martins Franchetti

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
da Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” - Câmpus de Rio Claro, para  
obtenção do grau de Engenheiro Ambiental

Rio Claro  
2009

604.6 Passolongo, Fernanda Heloisa  
P285b Biotratamento de sacolas plásticas de supermercado /  
Fernanda Heloisa Passalongo. - Rio Claro: [s.n.], 2009  
50 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros, fots.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia  
Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de  
Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Sandra Mara Martins Franchetti

1. Resíduos. 2. Aditivos oxibiodegradáveis. 3.  
Biodegradação. 4. Impacto ambiental. 5. Pigmentos. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP  
Campus de Rio Claro/SP

*Aos meus pais,  
Aparecida Bernardete Lunardelli Passolongo,  
Odecir Marcos Passolongo*

“A natureza não faz  
milagres, faz revelações.”

**Carlos Drumond de Andrade**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e me levar para os caminhos certos e seguros, me fazendo muito feliz.

À minha mãe, meu exemplo de força, segurança, perseverança e de mulher.

Ao meu pai, meu apoio incondicional, que sempre acreditou em mim e sempre lutou pela minha felicidade.

À minha irmã, maravilhosa por seu empenho em me confortar, me fazendo acreditar que tudo vai dar certo e que eu posso conseguir aquilo que eu realmente quero.

À minha orientadora, Sandra Mara Martins Franchetti, pela confiança, amizade e ensinamentos, muito obrigada.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro.

Aos professores Dejanira e Marconato, pelo apoio e atenção.

Aos meus colegas de laboratório, Lú, Adriana, Sueli e Vinícius, pelos ensinamentos, apoio e constante dedicação.

Aos meus amigos da Engenharia Ambiental, em especial a Marcella que me ajudou muito durante o meu trabalho. A Efigênia, minha companheira de kit, que tantas vezes me ajudou em momentos difíceis, além de compartilhar os momentos de grandes conquistas. Aos meus amigos Paola e Richard Tomasella por tantas conversas e auxílios nos momentos em que eu mais precisava.

À minha amiga Helena, que me fez enxergar tudo de bom que a vida pode nos oferecer, que para ser feliz basta acreditar em nós mesmos e que aquele dia de baixo astral pode ser sanado com uma boa conversa entre amigos ou até mesmo uma boa balada.

Agradeço a todos aqueles que me ajudaram a vencer mais esta etapa da minha vida.

“Aquilo que guardamos para nós, acabamos perdendo um dia;  
aquilo que damos, conservamos para sempre.”

**J. Paul Schmitt**

## SUMÁRIO

ÍNDICE.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
6. CONCLUSÕES.....	29
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30
APÊNDICE A.....	35
APÊNDICE B.....	37
APÊNDICE C.....	39

## ÍNDICE

<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>6</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
3.1 Materiais.....	7
3.2 Métodos.....	7
3.2.1 Preparo das amostras.....	7
3.2.2 Preparo das colunas de solo.....	7
3.2.3 Exposição em ambiente controlado (casa de vegetação).....	8
3.2.4 Exposição ao ar livre (laboratório).....	9
3.2.5. Técnicas de análise.....	9
3.2.5.1. Caracterização do solo.....	9
3.2.5.2. Perda de massa.....	10
3.2.5.3. FTIR.....	10
3.2.5.4. Ângulo de contato.....	10
3.2.5.5. MEV.....	11
3.2.5.6. Microanálise de raios x.....	11
3.2.5.7. Microscopia ótica.....	11
3.2.5.8. Análise de Inibição.....	11
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>12</b>
4.1. Amostras originais – características visuais.....	12
4.2. Amostras originais – Microanálise de raios x.....	12
4.3. Análise de Inibição.....	14
4.4. Características do solo.....	14
<b>4.5. Amostras submetidas a tratamento em coluna de solo.....</b>	<b>15</b>
4.5.1. Características visuais das amostras.....	15
4.5.2. FTIR.....	15
4.5.3. Ângulo de contato.....	17
4.5.4. MEV.....	18
4.5.5. Microscopia ótica.....	19
<b>4.6. Amostras expostas na casa de vegetação do jardim experimental da Unesp / Rio Claro.....</b>	<b>20</b>
4.6.1. Características visuais das amostras após 270 dias de exposição.....	20



4.6.2. FTIR.....	20
4.6.3. Ângulo de contato.....	22
4.6.4. MEV.....	23
4.6.5. Microscopia ótica.....	24
<b>4.7. Amostras expostas no laboratório (ao ar livre).....</b>	<b>25</b>
4.7.1. FTIR.....	25
4.7.2. Ângulo de contato.....	26
4.7.3. MEV.....	27
4.7.4. Microscopia ótica.....	28
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>29</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>30</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>35</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>37</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>39</b>

## RESUMO

As sacolas de supermercado são produzidas a partir de resinas de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). No Brasil, são produzidas anualmente cerca de 150 sacolas plásticas por habitante. Dispostas em aterros sanitários, as sacolas plásticas impedem a passagem de água retardando a decomposição dos materiais biodegradáveis e dificultando a compactação dos detritos, em função da sua baixa degradabilidade. Este trabalho investigou a biodegradação de sacolas de PE contendo aditivo oxi-degradável e sacolas não aditivadas, enterradas em colunas de solo, expostas em ambiente controlado e expostas ao ar livre. Os métodos de análise utilizados para avaliar as mudanças provocadas nas sacolas com relação a ação microbiana e o tempo de exposição, foram: perda de massa, medidas de espessura, infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato. Os resultados mostraram que a utilização de agentes pró-degradantes, como os aditivos oxi-degradáveis em sacolas de polietileno enterradas em solos, durante 270 dias, não foi eficiente para acelerar a biodegradação por microrganismos. Parece que estes aditivos foram mais eficientes para degradar os pigmentos coloridos das sacolas impressas, sob influência de luz e calor.

**Palavras - chave:** Polímeros, polietileno de alta densidade, solo, aditivos oxi-degradáveis, agentes pró-degradantes, sacolas plásticas.

## ABSTRACT

Supermarket plastic bags are produced by high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) resins. In Brazil, are produced annually around 150 plastic bags per capita. Disposed in landfills, the supermarket plastic bags prevent the passage of water by slowing the breakdown of biodegradable materials and hindering compaction of waste, according to their low degradability. This work investigated the biodegradation of PE bags containing additive oxo-biodegradable and bags without additives: buried in soil columns, exposed in a controlled environment and exposed to air. The analysis methods used to assess the changes brought in the bags with respect to microbial action and exposure time were weight loss, thickness measurement, infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle. The results showed that the use of prodegradant agents such as oxo-biodegradable additives in polyethylene bags, buried in soil for 270 days, was not efficient to accelerate the biodegradation by microorganisms. It seems that these additives have been more efficient to degrade the colored pigmentation of printed bags, under the influence of light and heat.

**Keywords:** Polymers, high density polyethylene, soil, oxo-biodegradable additives, prodegradant agents, plastic bags.

## 1. INTRODUÇÃO

A disposição dos resíduos sólidos urbanos apresenta problemas relacionados à instalação adequada dos mesmos, ao espaço físico ocupado pelos rejeitos e à proliferação de doenças para a população que sobrevive da comercialização desses resíduos e que moram próximas a locais de despejo (SANTOS *et al.*, 2004). No Brasil, a falta de gestão adequada destes resíduos tem resultado em uma disposição inapropriada, causando sérios danos ambientais, sanitários e de saúde pública (CRUZ; ZANIN, 2002).

O crescente consumo e descarte de materiais poliméricos tem sido um fator preocupante para a sociedade e comunidade científica (VOGELSANGER *et al.*, 2004). Duráveis e estáveis, os materiais poliméricos têm sido melhorados continuamente e considerados sinônimo de material resistente a muitas influências ambientais (MUELLER, 2006). As propriedades dos materiais poliméricos são influenciadas pela cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas (LEE *et al.*, 2001). A baixíssima degradabilidade aliada ao alto volume destes resíduos fazem com que estes ocupem vastos espaços no ambiente por um longo tempo (CARASCHI; LEÃO, 2002).

A biodegradação é um processo natural no qual, substâncias orgânicas presentes no ambiente são convertidas em compostos simples em condições apropriadas de temperatura e oxigenação, esse processo é mediado por microrganismos que, por meio de produtos do seu catabolismo, as enzimas, conseguem promover a biodegradação (GABOARDI, 2007). Estudos sobre a biodegradação de alguns polímeros mostram que na degradação abiótica antecede a assimilação microbiana. Conseqüentemente, a degradação abiótica não pode ser desprezada (LUCAS *et al.*, 2008).

Entre os muitos compostos presentes nos aterros, os plásticos (polímeros sintéticos) são estimados em aproximadamente 20-30% do volume municipal do resíduo sólido, os quais possuem grande contribuição das sacolas plásticas de supermercado (DIXON-HARDY; CURRAN, 2009). O resíduo plástico é reconhecido como uma das categorias mais problemáticas de resíduos (ISHIGAKI *et al.*, 2004). Esse resíduo, em geral, leva muito tempo para sofrer degradação espontânea e, quando queimado, produz gases tóxicos (CARASCHI; LEÃO, 2002). Quando descartado no solo, ocorre o fenômeno de *water clogging* (bloqueio da água) deixando o solo impróprio para o cultivo de plantações. Quando o destino final é o ambiente marinho, grandes animais podem morrer asfixiados ou áreas de reprodução ficarem poluídas com sobras de rede de pesca e perturbarem o ecossistema marinho (YANG *et al.*, 2005).

Os materiais poliméricos são divididos em duas categorias importantes: termofixos e termoplásticos. O consumo anual per capita de plástico no Brasil gira em torno de 10 kg, sendo relativamente baixo, comparado com o índice de 72 kg, verificado nos EUA, e de 53 kg, no Japão (PAULESKI *et al.*, 2007). O gráfico a seguir mostra quais são os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos do Brasil (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

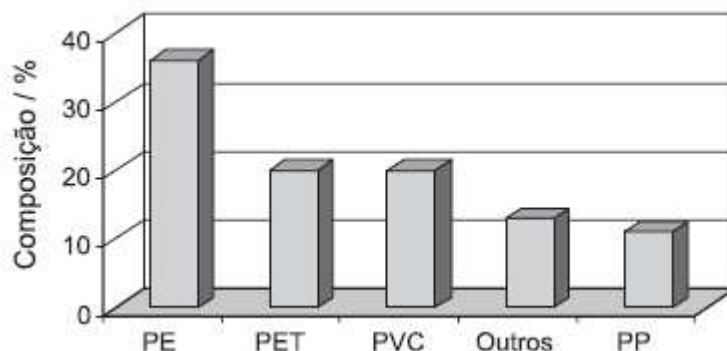


Gráfico 1 – Mostra quais são os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos do Brasil.

No caso específico das sacolas de supermercado a matéria-prima é o plástico filme, produzido a partir de poliolefinas tradicionais, tais como o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polipropileno (PP). As poliolefinas são as duas classes de termoplásticos mais consumidas e que estão disponíveis em grandes quantidades a partir do descarte doméstico (MARCONCINI; RUVOLO FILHO, 2006), responsáveis por 9,7% de todo o resíduo descartado no Brasil (FABRO *et al.*, 2007). Em função da sua pouca degradabilidade, os resíduos poliméricos permanecem na natureza por períodos longos, causando a poluição visual e, eventualmente, química, do ambiente (XAVIER *et al.*, 2006).

As poliolefinas são termoplásticos utilizados em diversas aplicações, tais como: sacolas, brinquedos, peças automotivas e outras. Apenas no oeste europeu 21,37 milhões de toneladas de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) são consumidos anualmente, os quais representam 56% dos termoplásticos consumidos (ACHILIAS *et al.*, 2007).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um termoplástico derivado do eteno, cuja temperatura de fusão varia entre 128 e 135°C, este termoplástico apresenta boas propriedades de resistência à tração e ductilidade a temperatura ambiente, entretanto sob condições severas de alta pressão, baixa temperatura e altas velocidades de deformação, torna-se quebradiço (GUIMARÃES *et al.*, 2002). O PEAD foi introduzido no mercado mundial na década de 1950, e atualmente é o quarto termoplástico mais vendido e a segunda resina mais reciclada

no mundo (MONTENEGRO *et al.*, 2005). Estudos realizados sobre a composição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil indicaram que o PEAD encontra-se em aproximadamente 30% do total dos plásticos rígidos coletados, perdendo o primeiro lugar apenas para o poli (tereftalato de etileno), PET, com 60% (CRUZ *et al.*, 2008). Essa resina tem alta resistência ao impacto, inclusive em baixas temperaturas, e boa resistência contra agentes químicos, sendo utilizada principalmente na indústria de transformação de plásticos (MONTENEGRO *et al.*, 2005). O gráfico a seguir mostra o consumo segmentado por aplicações do PEAD no Brasil (ABIPLAST, 2007).



Gráfico 2 – Ilustra o consumo, bem como as aplicações do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) no Brasil (ABIPLAST, 2007).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115°C. Este termoplástico possui cadeias ramificadas que determinam o grau de cristalização e as temperaturas de transição. O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Este é aplicado como filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (COUTINHO *et al.*, 2003).

As poliolefinas apresentam características de degradação diferenciadas entre si, além de serem caracterizadas pelo fato de serem sensíveis à presença de traços de metais pesados provenientes de impurezas, pigmentos, resíduos de catalisadores ou de equipamentos empregados no processamento das mesmas, além de apresentarem sensibilidade a resíduos ácidos como o  $MgCl_2$ , cargas, antiestáticos, pigmentos, corantes e resíduos de hidroperóxidos (SANTOS *et al.*, 1999). No início dos anos 70 foi publicado como patente o primeiro

processo de controle da vida útil das poliolefinas no meio ambiente, o que fez com que fosse compreendido que as poliolefinas são biodegradáveis (SCOTT, 1974).

Os aditivos utilizados para conferir cor às poliolefinas são denominados colorantes, que podem ser classificados em pigmentos e corantes. No caso das sacolas plásticas de PEAD foram utilizados apenas pigmentos, que se caracterizam por não migrarem para a superfície do material, não sublimar, possuírem um menor preço quando comparados aos corantes e apresentarem baixa toxicidade, porém os pigmentos são geralmente abrasivos, de difícil dispersão e quando incorporados, tornam o material opaco (SARON; FELISBERT, 2006).

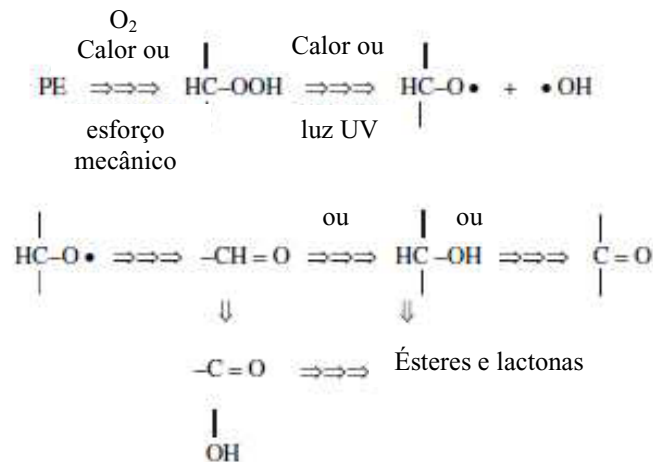
Apesar da adição de aditivos estabilizantes, o PE perde suas propriedades mecânicas rapidamente, especialmente quando exposto a luz solar (durante alguns meses ou até mesmo anos) e desintegra em fragmentos, cuja degradação é extremamente lenta (KOUTNY *et al.*, 2006).

Alternativas que visam a diminuição do tempo de degradação de polímeros sintéticos estão sendo estudadas, dentre elas estão a adição de agentes pró-degradantes que atuam como iniciadores de termo e foto-oxidação de filmes de polietileno (CHIELLINI *et al.*, 2007) e o uso de polímeros biodegradáveis, os quais são fabricados por meio da adição de um aditivo natural, como o amido, a celulose e a lignina, que podem ser degradados pela ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos ou algas (ROSA *et al.*, 2001). Sacolas de supermercado estão sendo comercializadas com a presença de aditivos oxi-degradáveis. No Brasil um dos representantes do aditivo oxi-biodegradável  $d_2W^{\text{®}}$  é a Res-Brasil, que atua no licenciamento de fabricantes brasileiros e sul americanos de embalagens plásticas para uso das tecnologias e materiais sustentáveis desenvolvidos pela Symphony Plastic Technologies-UK / Res-Brasil ([www.resbrasil.com.br](http://www.resbrasil.com.br)). Segundo Victorino (2007), sacolas contendo agentes pró-degradantes tem um período muito mais curto de degradação, que pode variar de 1 a 6 anos, portanto extremamente rápido, considerando o período médio de 400 anos para a degradação do plástico tradicional.

Agentes pró-degradantes incluem compostos poliinsaturados, íons de metal de transição, como os carbamatos, que tornam o polietileno e as poliolefinas, em geral, sensíveis à oxidação (CHIELLINI *et al.*, 2003). A maioria dos agentes pró-oxidantes são adicionados na forma de estearato de  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  ou  $Co^{+2}$  (KOUTNY *et al.*, 2006).

A oxi-degradação de materiais poliméricos é um processo em dois estágios no qual o polímero é convertido pela reação com o oxigênio em fragmentos moleculares que são passíveis de serem umedecidos por água, e essas moléculas oxidadas são biodegradadas, ou seja, convertidas em dióxido de carbono, água e biomassa por microrganismos (VICTORINO, 2007). Um seguimento da oxi-degradação é a peroxidação, processo abiótico de degradação,

que pode ser iniciado por luz e calor, resultando na formação de fragmentos biodegradáveis de baixo peso molecular, como mostra o esquema 1 (WILES; SCOTT, 2006).



Esquema 1 – Esquema simplificado que ilustra a degradação, por peroxidação, do Polietileno.

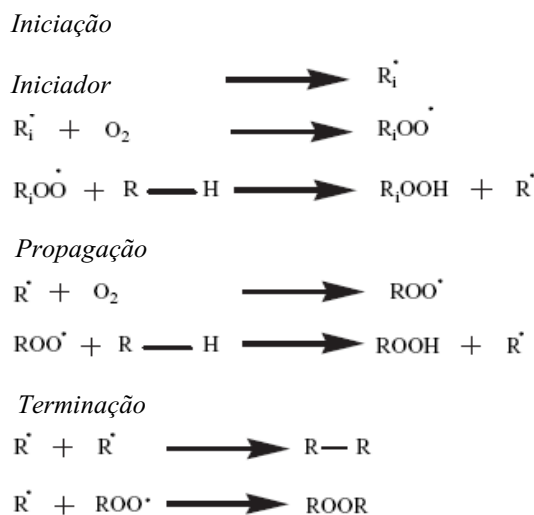
O pré-envelhecimento ocasionado pela exposição do PE a luz ou ao calor é um precursor abiótico essencial para a biodegradação e a rápida bioassimilação por microrganismos termofílicos dos produtos oxidados de baixa massa molar. Uma ampla faixa de produtos da oxidação, biodegradáveis, são formados pelo processo abiótico de peroxidação (BONHOMME *et al.*, 2003).

Alhamdan *et al.* (2009) estudaram filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizados como cobertura de casa de vegetação, na Arábia Saudita. Este estudo foi realizado para verificar os efeitos das condições ambientais sobre a deterioração das propriedades mecânicas do polímero. Após diferentes tempos de exposição à duras condições ambientais (altos níveis de radiação solar e temperaturas) a resistência mecânica de filmes de polietileno diminuiu. Baseados nos experimentos de ruptura, os autores concluíram que a validade recomendada para as coberturas plásticas para casa de vegetação sob zonas áridas é de 12 meses. Condições climáticas, como a irradiação solar, temperatura, umidade, chuva, vento e cargas utilizadas para melhorar o desempenho do material, além da poluição ambiental influenciam o envelhecimento e propriedades mecânicas de polietileno de baixa densidade (PEBD).

Foto-degradação oxidativa é o processo de decomposição do material pela ação da luz, que é considerado como uma das fontes primárias de danos exercidos sobre substratos poliméricos em condições ambientais. A maioria dos polímeros sintéticos são suscetíveis à degradação por radiações ultravioleta (UV) iniciada por luz visível. Normalmente, a radiação UV (290-400 nm) determina o tempo de vida útil de materiais poliméricos (ALHAMDAN *et*



al., 2009; SINGH; SHARMA, 2008). A absorção dos raios UV que possui energia suficiente para quebrar ligações químicas da cadeia polimérica dá o início do mecanismo responsável pela degradação de polímeros (esquema 2) (SINGH; SHARMA, 2008).



Esquema 2 – Foto-oxidação do polímero

Kaczmarek ; Oldak (2006) estudaram a blenda PEBD/celulose, obtida por extrusão, que foi irradiada com diferentes doses de radiação UV e biodegradada no solo, por até 1 ano. Simultaneamente, amostras foram biodegradadas por 1 ano após serem pré irradiadas com UV por 20 h. A biodegradação foi estimada com base na evolução das emissões de dióxido de carbono, nas alterações morfológicas superficiais, mudanças de cristalinidade e propriedades mecânicas. A blenda de PEBD/celulose (não contendo estabilizantes e outros aditivos) não foi muito suscetível à degradação. A influência da pré-irradiação na decomposição biológica também foi desprezível. O motivo para a relativa resistência a biodegradação das blendas estudadas foram as reticulações de cadeias cruzadas, que impedem a penetração da água que transporta as enzimas.

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a biodegradação de sacolas de PE contendo aditivo oxi-degradável e sacolas não aditivadas, em colunas de solo, expostas em ambiente com umidade e temperatura controladas e expostas ao ar livre, realizando-se medidas de massa, espessura, infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

- Recipientes de polietileno de alta densidade, com furos e cheios de solo de jardim – que foi retirado do campus UNESP de Rio Claro, utilizados para o preparo das colunas de solo.

- Sacolas de polietileno de alta densidade (PEAD) com aditivo d<sub>2</sub>W<sup>®</sup> e sem aditivo – doadas pelo representante da Res-Brasil, que é fornecedor do aditivo da Symphony Company – UK. As sacolas foram fabricadas pela POLIBAG – Plásticos- PR.

Obs: as impressões coloridas das sacolas contêm pigmentos inorgânicos e orgânicos – informação da Polibag.

#### **3.2. Métodos**

##### **3.2.1. Preparo das amostras**

Foram recortadas amostras de sacolas brancas de polietileno de alta densidade (PEAD) (4 x 4 cm), que foram qualificadas como: parte branca com aditivo e sem aditivo, parte impressa com aditivo d<sub>2</sub>W<sup>®</sup> e parte impressa sem aditivo. As amostras das sacolas brancas impressas aditivadas continham a impressão com o nome do supermercado nas cores vermelho e verde, as sacolas brancas impressas sem o aditivo continham a impressão com o nome do supermercado nas cores vermelho e azul.

Para todas as amostras foram determinadas as massas e medidas das espessuras, com um micrômetro marca Mitutoyo n° 7301.

##### **3.2.2. Preparo das colunas de solo**

O tratamento microbiano foi realizado em colunas de solo, por um período de 90, 180 e 270 dias, e preparadas em embalagens plásticas de 5L furadas uniformemente nas laterais do recipiente para manter arejado o solo, como ilustra a figura 1. A umidade foi mantida por capilaridade, sendo a reposição de água feita semanalmente. O solo foi retirado de uma área do jardim do Campus da UNESP/Rio Claro composto por uma camada superficial de serrapilheira. Do solo, foram retirados materiais e seres macroscópicos (tais como insetos e anelídeos) para não haver influências na degradação da amostra. Após essa separação, este foi

peneirado em malha de 2 mm. A coluna foi montada com 30 cm de solo, e as amostras das sacolas foram colocadas a cerca de 10 cm da superfície.



Figura 1 – Coluna de solo

### 3.2.3. Exposição em ambiente controlado (casa de vegetação)

Este experimento foi realizado com o objetivo de analisar a degradação das amostras quando expostas à luz solar e à umidade. As amostras foram colocadas em recipientes plásticos individuais, protegidos com uma tela para que não houvesse o contato entre a amostra e as paredes do recipiente (figura 2).

O experimento foi realizado na casa de vegetação localizada no Jardim Experimental da Unesp/Rio Claro, que pertence ao Departamento de Botânica. As amostras receberam luz solar indireta por aproximadamente 12 horas/dia e também eram irrigadas a cada 15 minutos ao longo do decorrer do dia através do sistema de irrigação. A temperatura média na casa de vegetação foi de aproximadamente 22°C.



(a)

(b)

Figura 2 – (a) Localização das amostras na casa de vegetação (b) recipiente plástico com amostra.

### 3.2.4. Exposição ao ar livre (laboratório)

Este experimento foi realizado com o objetivo de analisar a degradação das amostras em um ambiente biologicamente não ativo. Foi utilizada uma bandeja em que foram inseridas separações para individualizar cada amostra, e coberta com uma tela para que não houvesse interferência de fatores externos (figura 3).



Figura 3 – Exposição ao ar livre

### 3.2.5. Técnicas de Análise

#### 3.2.5.1. Caracterização do solo

O solo foi caracterizado quanto ao seu pH e teor de matéria orgânica. Todas as análises foram realizadas em duplicatas. As técnicas utilizadas estão descritas a seguir:

##### a) Determinação do pH

A 10,0g de solo triturado e passado por peneira de malha de 250  $\mu\text{m}$  de diâmetro adicionou-se 25,0 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  a 0,01M. Com agitação magnética por 30 minutos e, em seguida, descanso de 30 minutos, mediu-se o pH da suspensão (EMBRAPA, 1997).

##### b) Teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica da amostra foi determinado por calcinação em mufla a 550°C por 4 horas. Pesou-se 2,0g de solo que havia sido triturado e peneirado em malha de 250  $\mu\text{m}$  (para homogeneização das partículas) e seco em estufa a 120°C. Neste procedimento queima-se o material orgânico, restando o inorgânico, e por diferença calcula-se o teor de matéria orgânica, usando-se a fórmula:

$$\%MO=100 (m_s-m_q)/m_s$$

em que: %MO = porcentagem de matéria orgânica do solo,  $m_s$  = massa inicial,  $m_q$  = massa do solo após ser submetido à combustão (EMBRAPA, 1997).

### 3.2.5.2. Perda de massa

As massas das amostras originais e biotratadas foram medidas, em balança analítica, marca YMC.

### 3.2.5.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho – FTIR

As amostras originais e biotratadas foram analisadas por FTIR, num espectrômetro IR Prestige-21 com transformada de Fourier, marca Shimadzu, na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.5.4. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato das amostras foram realizadas pela deposição de uma gota (de aproximadamente 10 $\mu\text{L}$ ) sobre a superfície de cada amostra em um plano horizontal. Através da montagem esquematizada na figura 4, foi possível obter as dimensões da projeção plana da gota (altura e largura), as quais foram utilizadas para calcular o ângulo de contato (por aproximação esférica).

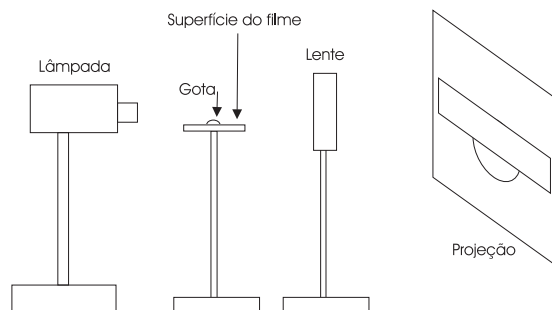


Figura 4 – Esquema da montagem experimental para medidas de ângulo de contato

#### 3.2.5.5. *Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV*

As micrografias eletrônicas das amostras de PEAD aditivadas e não aditivadas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss DSM 940-A, à 3KV e aumento de 200 vezes (ESALQ-USP-Piracicaba).

Para análise por MEV, as amostras originais e biotratadas foram recortadas. Cada amostra foi fixada sobre suporte de alumínio e recoberta com ouro, em câmara de vácuo, utilizando o metalizador MED 010, Marca Balzers, com "sputtering".

#### 3.2.5.6. *Microanálise de raios x*

As composições químicas da superfície das amostras de PEAD aditivadas e não aditivadas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss DSM 940-A, acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), também chamada de microanálise de raios x, à 3KV e aumento de 200 vezes (ESALQ-USP-Piracicaba). Mediante identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 µm de diâmetro. Consiste em uma técnica não destrutiva, sendo possível determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra (OLIVEIRA, 2006).

Para esta análise, as amostras originais foram recortadas, fixadas sobre um suporte de alumínio e recobertas com carbono, em câmara de vácuo, utilizando o metalizador MED 010, Marca Balzers, com "sputtering".

#### 3.2.5.7. *Microscopia ótica*

As micrografias óticas das amostras originais e após 270 dias de tratamento foram obtidas em um microscópio ótico Zeiss, com aumento de 100 X.

#### 3.2.5.8. *Análise de Inibição (Zona Clara)*

Esta análise foi adicionada ao projeto inicial com a finalidade de verificar se as amostras das sacolas de polietileno de alta densidade (PEAD) não aditivadas e as que possuem o aditivo oxi-degradável d<sub>2</sub>W<sup>®</sup> inibiam a adesão microbiana sobre a superfície das amostras.

As amostras foram colocadas no centro da placa de Petri sobre o meio Sabouraud-Malte com ágar. O fungo *Phanerochaete chrysosporium* (fungo da podridão branca), conhecido por degradar ligninas, corantes e polímeros (ZHANG *et al.*, 2008), foi inoculado através do método por espalhamento com alça de Drygalsky (1 mL do inóculo).

As placas foram incubadas em estufa bacteriológica, a 28°C. Após 7 dias, verificou-se como ocorreu o crescimento fúngico na placa, e se houve crescimento sobre as amostras.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Amostras originais - Características Visuais

As amostras das sacolas originais de PE possuem espessura média de 30 µm, são opacas, flexíveis e possuem estrutura superficial lisa. As sacolas brancas lisas contêm o pigmento branco (óxido de titânio) e as impressas, contêm pigmentos verde e vermelho para as sacolas aditivadas e azul e vermelho para as sacolas sem aditivo. A figura 5 mostra algumas das amostras originais.

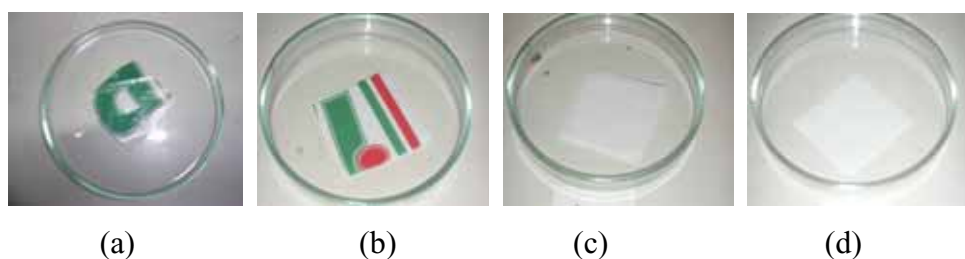


Figura 5 – Fotografias das amostras originais: (a) Amostra de sacola de PE impressa sem aditivo (b) Amostra de sacola de PE impressa com aditivo (c) Amostra de sacola de PE branca sem aditivo e (d) Amostra de sacola de PE branca com aditivo

### 4.2. Amostras Originais – Microanálise de raios x

Os espectros referentes à microanálise química pontual (PINHO *et al.*, 2003) apresentados na figura 6 mostram os elementos metálicos presentes nas amostras originais de PEAD aditivadas e sem aditivo.

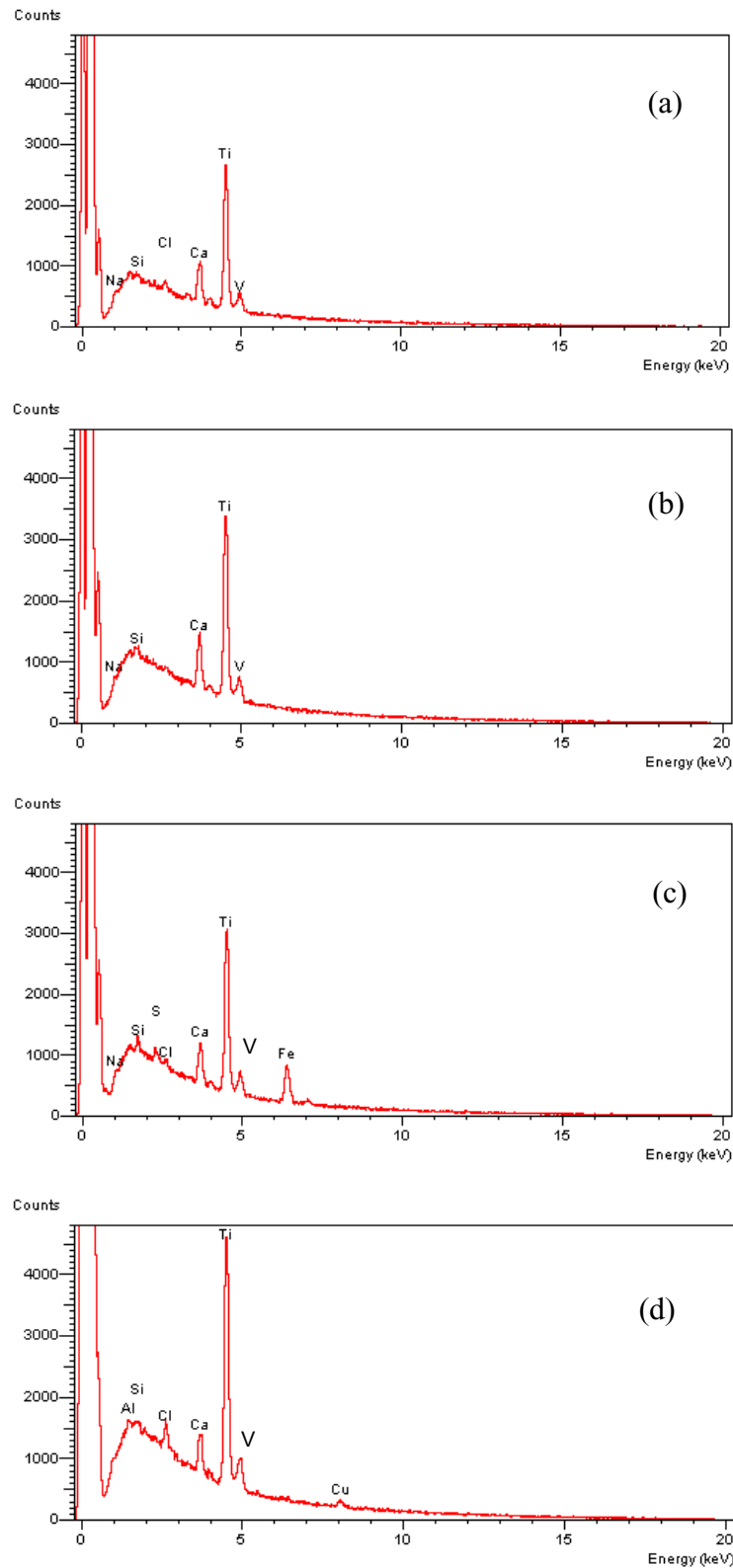


Figura 6 – Microanálise de raios x: (a) Sacola: branca aditivada lisa; (b) Sacola: branca lisa; (c) Sacola: branca impressa; (d) Sacola: branca aditivada impressa.

O interesse pelo uso de aditivos pró-degradantes nas formulações de PE para sacolas plásticas é crescente, a fim de diminuir o tempo de decomposição destes materiais, os quais



podem apresentar na sua composição um composto de metal de transição (DALMOLIN *et al.*, 2006). Através da microanálise de raios x pode-se notar o predomínio de Ti, que corresponde a pigmentação branca das amostras, referente ao composto  $TiO_2$ , bem como Ca, Si e Na, elementos que estão normalmente presentes em uma composição típica e correspondem a uma coloração diferente (MANRICH, 2000) e não são considerados tóxicos, assim como o elemento vanádio (V).

#### 4.3. Análise de Inibição (Zona Clara)

Após 7 dias de incubação das amostras originais aditivadas e não aditivadas, foi verificado o início do crescimento fúngico sobre as amostras, o que prova a degradabilidade das amostras pelo fungo *Phanerochaete chrysosporium*. A figura 7 mostra as fotografias das amostras após 7 dias de incubação em estufa bacteriológica.

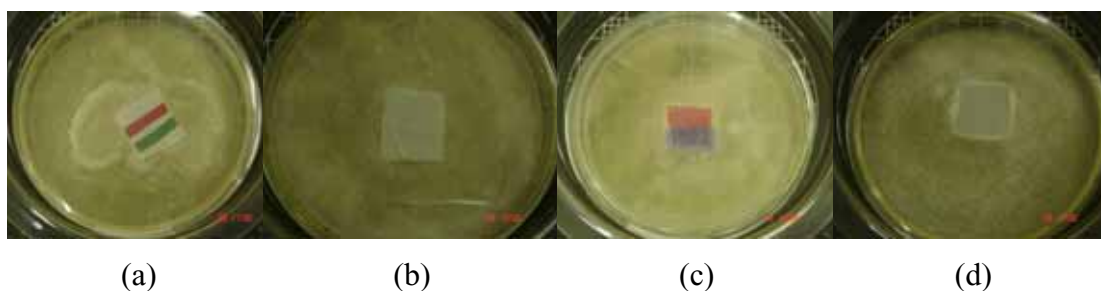


Figura 7 – Análise de Inibição: (a) Sacola: branca aditivada impressa; (b) Sacola: branca aditivada lisa; (c) Sacola: branca impressa; (d) Sacola: branca lisa.

#### 4.4. Características do solo

As análises de pH e teor de matéria orgânica do solo, antes e após o biotratamento em coluna de solo, estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Características do solo utilizado no tratamento microbiano

Amostra	pH	Teor de Matéria Orgânica (%)
Solo inicial	5,8	62,7
Solo após 90 dias	5,4	56,2
Solo após 180 dias	5,4	56,7
Solo após 270 dias	5,1	55,4

O solo é constituído de partículas minerais e materiais orgânicos originários de organismos vivos, é o principal *habitat* de microrganismos. O desenvolvimento dos microrganismos ocorre nos espaços entre os agregados do solo, e a natureza deste microhabitat depende das interações entre as características físicas, químicas e bióticas do solo (ESPOSITO; AZAVEDO, 2004). Um dos fatores ambientais, o pH, afeta diretamente o crescimento dos microrganismos, pois estes possuem faixas de tolerância. Observou-se que houve pequena mudança do pH, após os 90 dias de tratamento, mas a acidez manteve-se moderada para o solo, sofrendo outra pequena alteração de 180 para 270 dias de biotratamento (FREIRE, 2006). A quantidade de matéria orgânica diminuiu após 90 dias de biotratamento, devido à ação dos microrganismos existentes no solo, cujo desenvolvimento depende da quantidade de material orgânico presente, o mesmo ocorreu no período correspondente a 180 e 270 dias. Neste caso, há indicações de ocorrência de biodegradação da matéria orgânica já existente no solo não havendo acréscimo de material orgânico devido à decomposição das amostras das sacolas.

#### **4.5. Amostras tratadas em coluna de solo**

##### 4.5.1. Características visuais das amostras

As amostras biotratadas em coluna de solo por 90, 180 e 270 dias não apresentaram mudanças aparentes, na massa e na espessura.

##### 4.5.2. FTIR

A figura 8 mostra os espectros de FTIR da amostra de sacola branca aditivada (d<sub>2</sub>W<sup>®</sup>) impressa, antes e após o tratamento em coluna de solo.

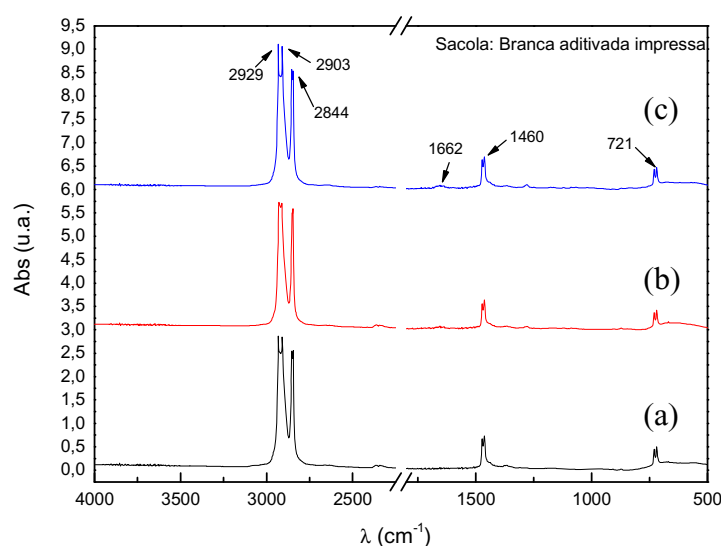


Figura 8 – Espectro de absorção FTIR das amostras da sacola branca aditivada impressa

- (a) original
- (b) após 180 dias de biotratamento em coluna de solo
- (c) após 270 dias de biotratamento em coluna de solo

Resultados do relatório anterior mostraram que os espectros de FTIR das amostras das sacolas brancas aditivadas impressas, biotratadas em coluna de solo após 90 dias apresentavam mudanças significativas de aparecimento das bandas a  $1654$  e  $1278$   $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de grupos  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ , respectivamente (SILVERSTEIN; MERRILL, 2006), que são indicativas de degradação e não estão presentes no PE original. Porém, o mesmo não foi verificado na análise das amostras após 180 e 270 dias de biotratamento, o que mostra que não houve continuidade da oxidação da cadeia polimérica ou do pigmento. Ou melhor: a amostra analisada anteriormente podia ter impurezas do processamento ou cadeias termodegradadas. As bandas usuais do PE estão descritas na tabela 2.

Tabela 2 - Atribuições das bandas de absorção de FTIR, para as amostras de PE (WU *et. al.*, 2007).

Literatura $1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Experimental (valores aproximados) $1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
2920	2934	Alongamento assimétrico de $\text{CH}_2$
2850	2848	
1470	1467	Vibrações do grupo $\text{CH}_2$
720	718	

Os espectros de FTIR das amostras das sacolas branca aditivada lisa, branca impressa e branca lisa estão apresentados no apêndice A, pois não apresentaram mudanças

significativas, após 180 e 270 dias de biotratamento em coluna de solo.

#### 4.5.3. Ângulo de contato

Esta medida foi realizada para verificar a mudança superficial (hidrofobicidade/hidrofilicidade) das amostras após o tratamento em solo. A tabela 3 mostra a variação do ângulo de contato das diferentes amostras tratadas em relação às não-tratadas.

Tabela 3 – Resultados das medidas de ângulo de contato das amostras biotratadas em solo.

Amostra	Tempo (dias)	Ângulo de contato (°)	Desvio (°)
Branca aditivada impressa	0	69,1	1,2
	90	63,2	1,8
	180	77,3	0,5
	270	65,7	0,7
Branca impressa	0	68,3	0,6
	90	66,1	1,3
	180	63,3	1,7
	270	64,8	0,9
Branca aditivada lisa	0	71,8	0,3
	90	70,2	1,1
	180	71,1	1,5
	270	71,6	0,7
Branca lisa	0	76,6	1,4
	90	67,6	0,1
	180	80,1	1,3
	270	77,4	1,2

Considerando-se os tempos mais longos de tratamento, 180 e 270 dias, apenas a sacola branca aditivada impressa sofreu alteração em sua superfície, tornando-se mais hidrofílica. Como a população microbiana é variável com o tempo, temperatura e umidade, fica difícil analisar estes resultados.

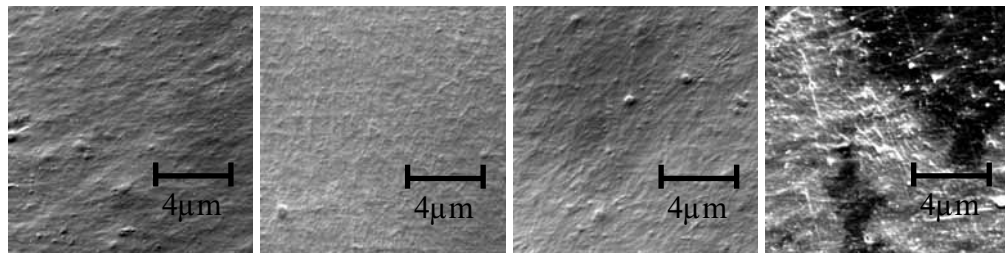
Como os materiais poliméricos manufacturados, as sacolas de supermercado apresentam aditivos químicos, dentre estes os pigmentos, que podem interferir na biodegradação, devido a sua composição química. Também é importante salientar que o

aditivo (menor em massa molar que a cadeia polimérica) pode migrar para a superfície da amostra, deixando-a mais rígida e quebradiça (COLTRO, 2000; SCOTT, 2005). Entretanto isto não foi verificado neste período.

#### 4.5.4. MEV

A morfologia das diferentes amostras de PEAD foi avaliada por MEV (figura 9).

##### (a) Sacola: branca aditivada impressa



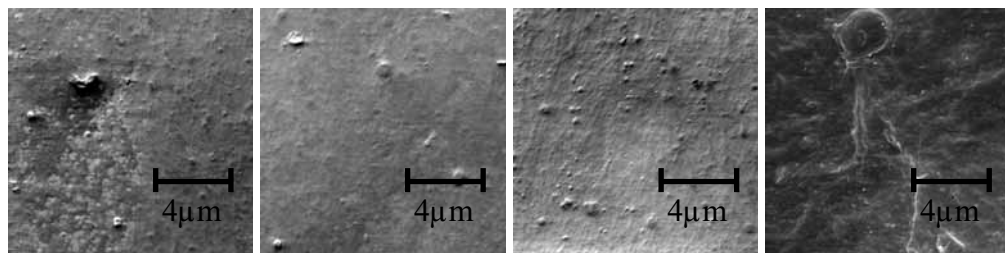
Original

90 dias

180 dias

270 dias

##### (b) Sacola: branca impressa



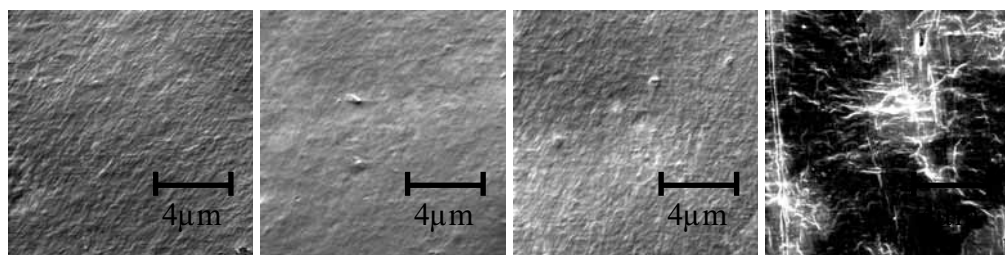
Original

90 dias

180 dias

270 dias

##### (c) Sacola: branca aditivada lisa



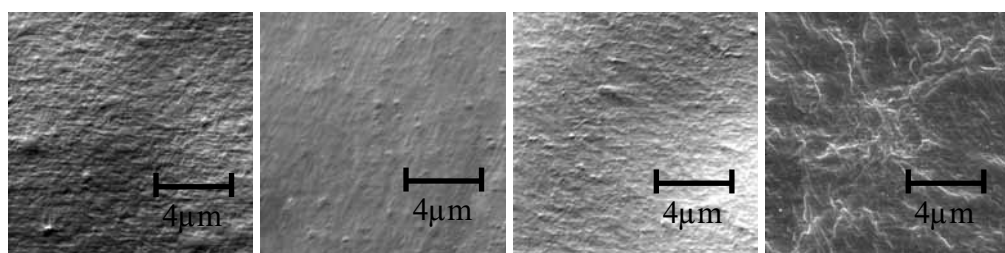
Original

90 dias

180 dias

270 dias

##### (d) Sacola: branca lisa



Original

90 dias

180 dias

270 dias

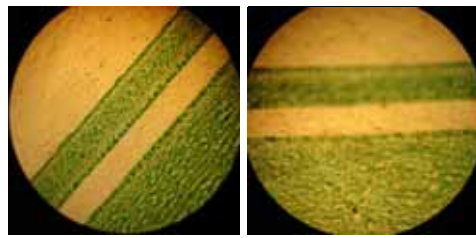
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) Amostra da sacola branca aditivada impressa; (b) Amostra da sacola branca impressa; (c) Amostra da sacola branca aditivada lisa e (d) Amostra da sacola branca lisa.

Em todos os casos, verificou-se uma superfície mais alterada, nas amostras tratadas por 270 dias, principalmente nas amostras aditivadas, o que sugere o efeito do aditivo (migração ou degradação) na morfologia da superfície.

#### 4.5.5. Microscopia ótica

A análise das amostras por microscopia ótica foi realizada com um aumento de 100 X.

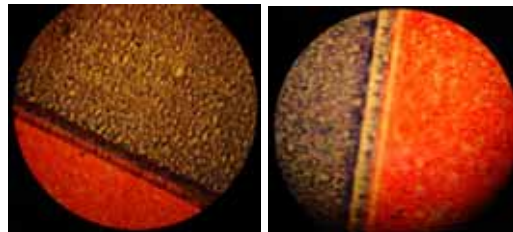
(a) Sacola: branca aditivada impressa



Original

270 dias

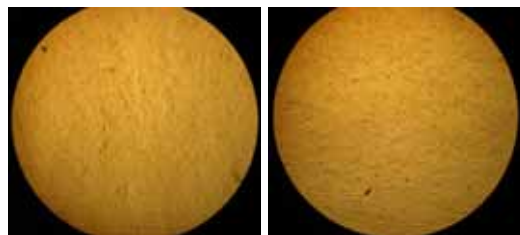
(b) Sacola: branca impressa



Original

270 dias

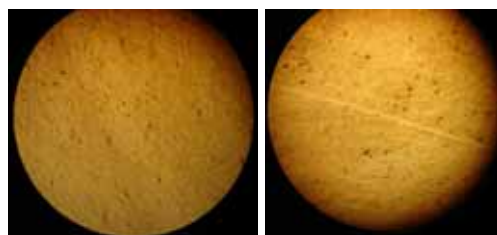
(c) Sacola: branca aditivada lisa



Original

270 dias

(d) Sacola: branca lisa



Original

270 dias

Figura 10 – Microscopia ótica: (a) Amostra da sacola branca aditivada impressa; (b) Amostra da sacola branca impressa; (c) Amostra da sacola branca aditivada lisa e (d) Amostra da sacola branca lisa.

Não foram observadas alterações das amostras durante o período do estudo de biodegradação, nem a formação de biofilme e sinais de degradação, por essa técnica.

#### 4.6. Amostras expostas ao ambiente controlado (casa de vegetação)

##### 4.6.1. Características visuais das amostras após 270 dias de exposição

As amostras das sacolas com pigmentação vermelha, azul e verde tiveram perda na coloração, mas continuaram flexíveis e com superfície lisa (Figura 11).

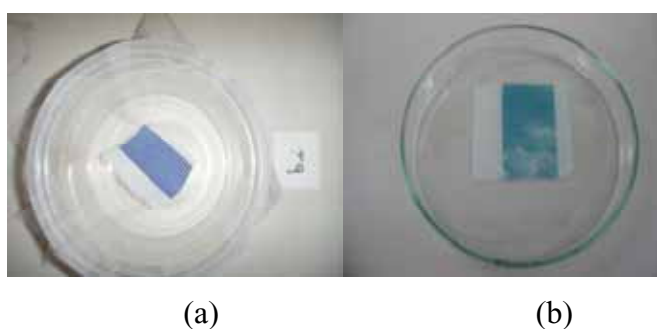


Figura 11 – Amostra exposta na casa de vegetação: (a) original; (b) 270 dias

Ficou evidente a mudança de coloração aparente da parte impressa da sacola, isto é, alteração no pigmento. Os aditivos químicos utilizados no processamento de material polimérico, tais como o aditivo  $d_2W^{\text{®}}$ , estabilizantes, plastificantes, carga, pigmentos e corantes, entre outros, influenciam no processo de degradação (COLTRO, 2000).

##### 4.6.2. FTIR

A figura 12 apresenta o espectro de FTIR da amostra branca aditivada impressa (original, 180 e 270 dias), exposta ao ambiente (casa de vegetação).

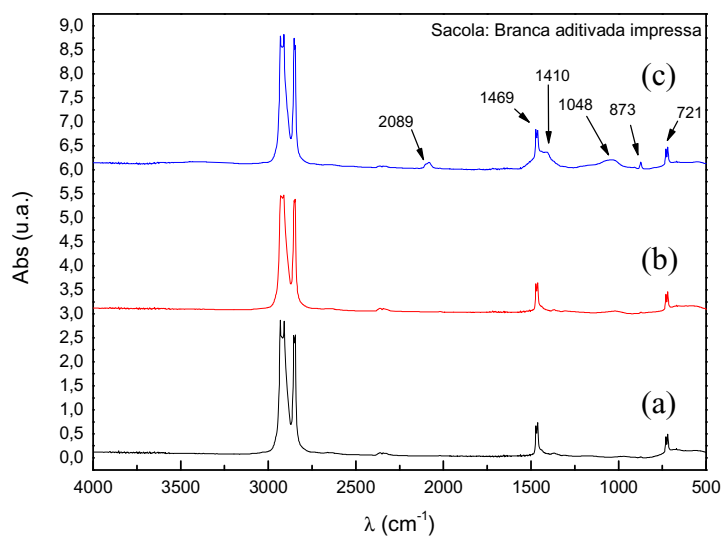


Figura 12 – Espectro de absorção FTIR da amostra da sacola branca aditivada impressa exposta na casa de vegetação.

- (a) original
- (b) após 180 dias de exposição na casa de vegetação
- (c) após 270 dias de exposição na casa de vegetação

Observou-se algumas alterações na amostra da sacola branca aditivada impressa, após a exposição a fatores abióticos (luz solar e umidade): mudança na cor da impressão e maior rigidez. Aditivos pró-degradantes são suscetíveis a degradação, termo e foto-oxidação, devido a processos como a hidroperoxidação (MAIA *et al.*, 2000), resultando na cisão das cadeias e no aparecimento de grupos funcionais tais como ésteres, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e a formação de duplas ligações (KOUTNY *et al.*, 2006). A fotooxidação do polietileno exposto naturalmente está relacionada com a difusão do oxigênio para o interior das amostras e com a intensidade de radiação (FECHINI *et al.*, 2006). Segundo Jakubowicz (2003), a degradação termo-oxidativa de filmes de PE contendo agente pró-degradante é influenciada principalmente pela temperatura, luz e umidade; no caso de ambiente com temperatura controlada (como na casa de vegetação), a degradação do material se deve principalmente à ação da luz e umidade.

Os outros espectros (amostras das sacolas branca aditivada lisa, branca lisa e branca impressa) estão apresentados no apêndice B, uma vez que não foram observadas mudanças espectrais nas amostras após a exposição na casa de vegetação.



## 4.6.3. Ângulo de contato

A tabela 4 traz as medidas de ângulo de contato das amostras expostas ao ambiente (casa de vegetação).

Tabela 4 – Resultados das medidas de ângulo de contato das amostras expostas na casa de vegetação

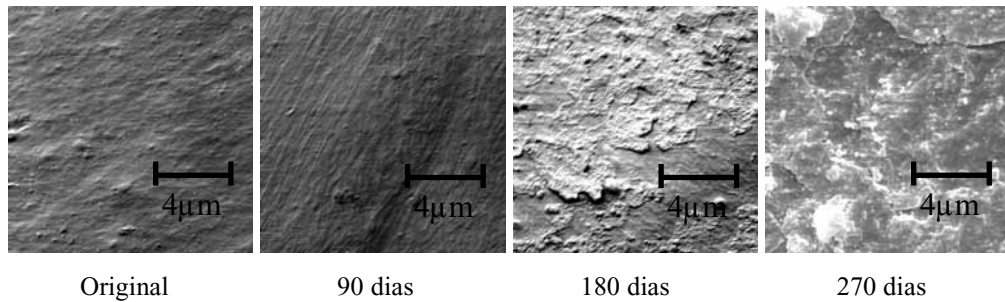
Amostra	Tempo (dias)	Ângulo de contato (°)	Desvio (°)
Branca aditivada impressa	0	69,1	1,2
	90	66,4	0,02
	180	67,1	0,02
	270	63,3	0,8
Branca impressa	0	68,3	0,6
	90	62	1,7
	180	65,4	0,04
	270	63,3	0,5
Branca aditivada lisa	0	71,8	0,3
	90	70,2	1,2
	180	73,3	0,1
	270	67,6	0,7
Branca lisa	0	76,6	1,4
	90	71,3	0,1
	180	78,1	1,9
	270	73,8	1,6

Observa-se uma diminuição no ângulo de contato das amostras das sacolas branca aditivada impressa, branca impressa, branca aditivada lisa e branca lisa, após 180 dias em casa de vegetação. Os processos de oxidação resultam no aumento de hidrofobicidade e molhamento da superfície polimérica, bem como na migração de aditivos para a superfície do filme (KOUTNY *et al.*, 2006). Neste caso pelo efeito da luz do sol parece ter havido oxidação do pigmento da impressão, pois as superfícies destas sacolas apresentam maior mudança que as brancas lisas.

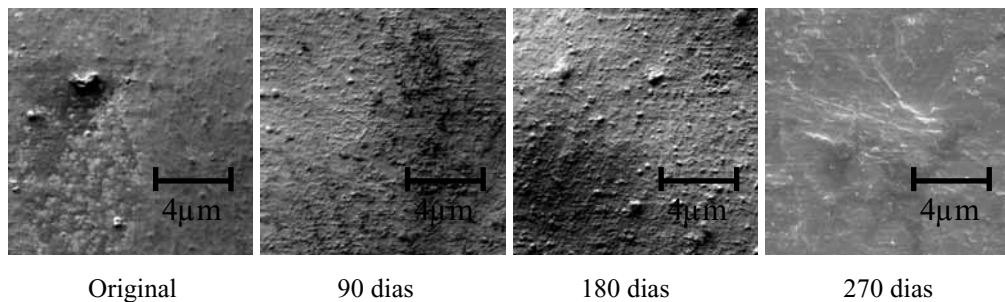
## 4.6.4. MEV

A figura 13 mostra a morfologia das diferentes amostras, sob diferentes tempos de tratamento. Estas amostras apresentam sua superfície alterada, principalmente nos casos de 180 e 270 dias. A mais alterada, aparentemente, é a sacola com aditivo e impressão (letras), evidenciando o efeito do aditivo sobre o pigmento colorido, durante a exposição à luz.

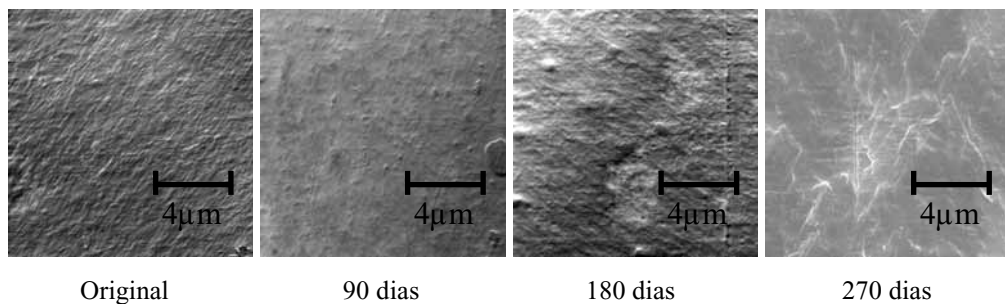
(a) Sacola: branca aditivada impressa



(b) Sacola: branca impressa



(c) Sacola: branca aditivada lisa



(d) Sacola: branca lisa

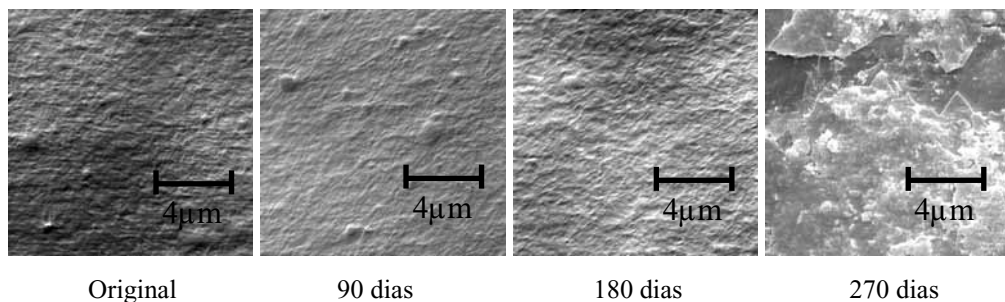


Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) Amostra da sacola branca aditivada impressa; (b) Amostra da sacola branca impressa; (c) Amostra da sacola branca aditivada lisa e (d) Amostra da sacola branca lisa.

Nas amostras (a) e (d) expostas em casa de vegetação por 270 dias, pode-se notar a presença de microrganismos. As figuras estão ilustradas em tamanho maior no apêndice B.

#### 4.6.5. Microscopia ótica

As micrografias óticas da figura 14 mostram as alterações das amostras, principalmente no caso das sacolas impressas, com indícios de degradação. O aumento utilizado foi de 100 X.

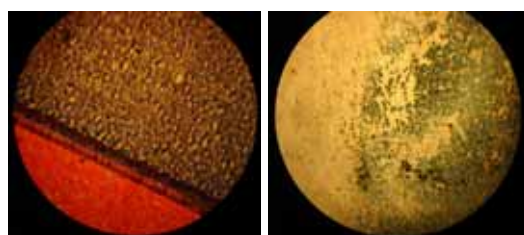
(a) Sacola: branca aditivada impressa



Original

270 dias

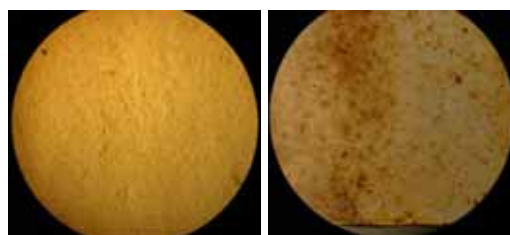
(b) Sacola: branca impressa



Original

270 dias

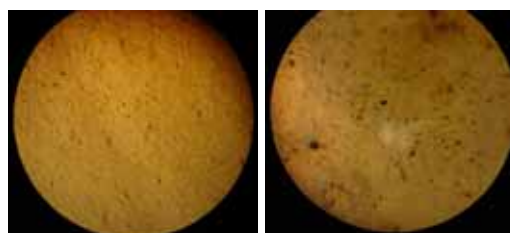
(c) Sacola: branca aditivada lisa



Original

270 dias

(d) Sacola: branca lisa



Original

270 dias

Figura 14 – Microscopia ótica: (a) Amostra da sacola branca aditivada impressa; (b) Amostra da sacola branca impressa; (c) Amostra da sacola branca aditivada lisa e (d) Amostra da sacola branca lisa.

#### 4.7. Amostras expostas ao ar livre (no laboratório)

##### 4.7.1. FTIR

A figura 15 apresenta o espectro de FTIR da amostra branca aditivada impressa (original, 180 e 270 dias), exposta ao ar livre (no laboratório).

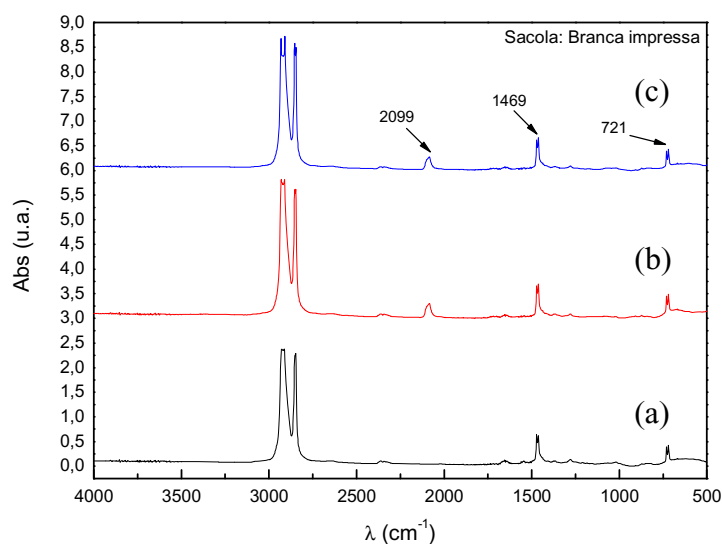


Figura 15 – Espectro de absorção FTIR da amostra da sacola branca aditivada impressa exposta ao ar livre.

- (a) original
- (b) após 180 dias de exposição ao ar livre
- (c) após 270 dias de exposição ao ar livre

A exposição ao ar livre provocou mudanças estruturais na sacola aditivada impressa. A banda  $2099\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibrações do grupo  $\text{CH}_2$  (WU; FAN, 2007) sofreu uma pequena alteração. As bandas a  $1469$  e  $721\text{ cm}^{-1}$  (fibrção do grupo metileno) também sofreram mudanças.

Foram observadas algumas alterações na amostra da sacola branca aditivada impressa, após a exposição a fatores abióticos (ao ar livre): ressecamento e curvatura das extremidades das amostras.

Os outros espectros estão apresentados no apêndice C, uma vez que não foram observadas mudanças espectrais nas outras amostras, após a exposição na casa de vegetação.

## 4.7.2. Ângulo de contato

A tabela 5 traz as medidas de ângulo de contato das amostras expostas ao ar livre (no laboratório).

Tabela 5 – Resultados das medidas de ângulo de contato das amostras expostas ao ar livre (laboratório)

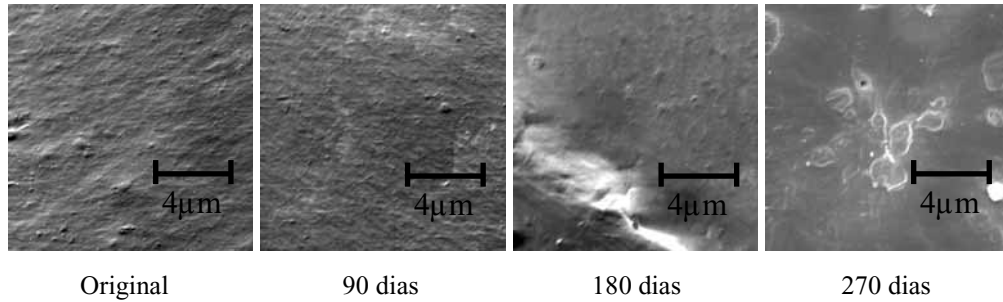
Amostra	Tempo (dias)	Ângulo de contato (°)	Desvio (°)
Branca aditivada impressa	0	69,1	1,2
	90	68,2	0,9
	180	69,7	1,3
	270	62,9	1,4
Branca impressa	0	68,3	0,6
	90	68	0,8
	180	73,3	1,8
	270	68,3	0,9
Branca aditivada lisa	0	71,8	0,3
	90	71,2	0,2
	180	73,1	0,3
	270	71,1	1,0
Branca lisa	0	76,6	1,4
	90	74,2	0,9
	180	77,3	1,1
	270	70,4	1,2

Observa-se uma diminuição mais expressiva no ângulo de contato das amostras de sacolas branca aditivada impressa, após 270 dias ao ar livre, o que resulta no aumento de hidrofobicidade e molhamento da superfície polimérica. A exposição ao ar livre desta sacola parece influenciar na foto-oxidação do aditivo e do pigmento.

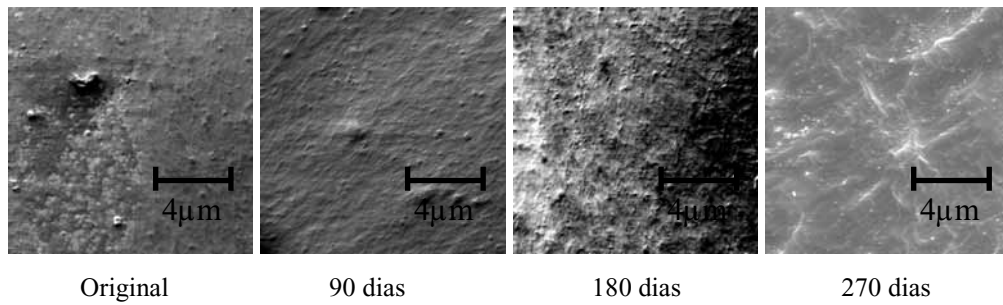
## 4.7.3. MEV

As sacolas tratadas por 270 dias apresentaram maiores alterações em sua superfície (figura 16). Estas mudanças foram mais evidentes nas amostras aditivadas e impressas.

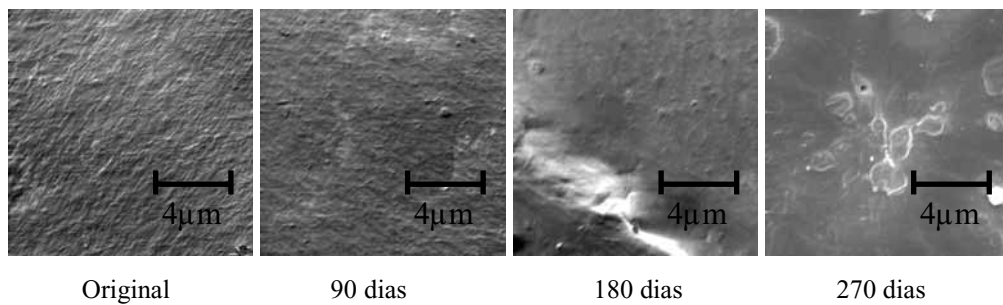
(a) Sacola: branca aditivada impressa



(b) Sacola: branca impressa



(c) Sacola: branca aditivada lisa



(d) Sacola: branca lisa

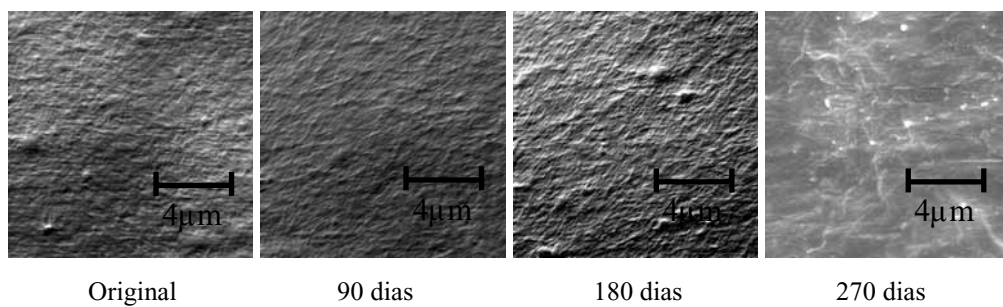


Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) Amostra da sacola branca aditivada impressa; (b) Amostra da sacola branca impressa; (c) Amostra da sacola branca aditivada lisa e (d) Amostra da sacola branca lisa.

#### 4.7.4. Microscopia ótica

As micrografias óticas (figura 17) mostraram mudanças na superfície das sacolas impressas e aditivadas. O aumento utilizado foi de 100 X.

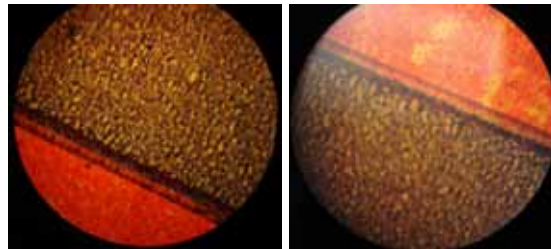
(a) Sacola: branca aditivada impressa



Original

270 dias

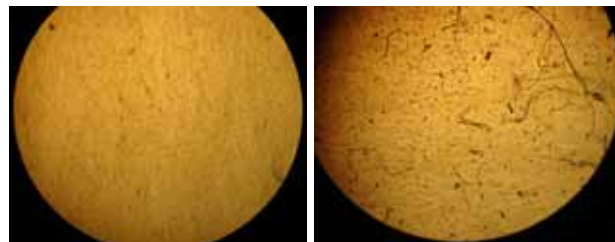
(b) Sacola: branca impressa



Original

270 dias

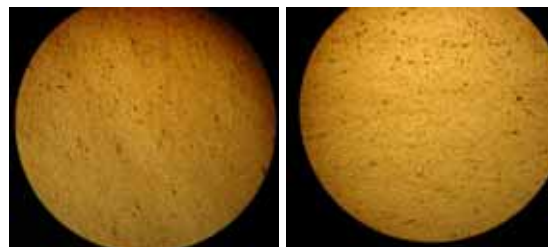
(c) Sacola: branca aditivada lisa



Original

270 dias

(d) Sacola: branca lisa



Original

270 dias

Figura 17 – Microscopia ótica: (a) Amostra da sacola branca aditivada impressa; (b) Amostra da sacola branca impressa; (c) Amostra da sacola branca aditivada lisa e (d) Amostra da sacola branca lisa.

Considerando os três tratamentos empregados, verificou-se que a ação de luz (270 dias) sobre a coloração do pigmento das sacolas impressas foi o fator mais eficiente para provocar mudanças no material, independentemente da presença do aditivo oxibiodegradável. No caso do tratamento em solo (270 dias), as mudanças foram muito pequenas, não sendo suficientes para comprovar o início da biodegradação. No caso das amostras expostas ao ar livre, apenas na amostra da sacola branca aditivada impressa houve o aparecimento de uma nova banda ( $2099\text{ cm}^{-1}$ ) atribuída à vibração de grupos C=C (SILVERSTEIN; MERRILL, 2006), que é indicativa de degradação de pigmentos ou cadeias hidrocarbônicas. O efeito do aditivo  $d_2W^{\text{®}}$  em comparação com o aditivo usual das sacolas ( $\text{TiO}_2$ ) não foi significativo.

## 5. CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados finais desta pesquisa, pode-se concluir que:

- as amostras submetidas ao ensaio de biotratamento em coluna de solo não sofreram mudanças significativas;
- amostras expostas ao ambiente sofreram perda de coloração, possivelmente devido a associação de fatores abióticos (luz, umidade e temperatura);
- amostras expostas em laboratório, ao ar livre, não sofreram alterações, exceto a amostra de sacola branca aditivada impressa;
- a ação do aditivo oxi-biodegradável não foi significativa no processo biodegradativo da cadeia do polímero;
- as sacolas denominadas de oxibiodegradáveis não foram biodegradadas no período analisado de 90 a 270 dias, por microrganismos.



## 6. REFERÊNCIAS

ACHILIAS, D. S.; ROUPAKIAS, C.; MEGALOKONOMOS, P.; LAPPAS, A. A.; ANTONAKOU, E.V. Chemical recycling of plastic wastes made from Polyethylene (LDPE and HDPE) and Polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials**, 2007.

ALHAMDAN, A. M.; AL-HELAL M. I. Mechanical deterioration of polyethylene greenhouses covering under arid conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, n 209, p. 63 – 69, 2008.

ABIPLAST: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil da indústria brasileira de transformação de material plástico, 2007.

BONHOMME, S.; CUER, A.; DELORT, A. M.; LEMAIRE, J.; SANCELME, M.; SCOTT, G. Environmental biodegradation of polyethylene, **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 441-452, 2003.

BRUSSELS, H. **Plastics Europe** – Association of Plastics Manufacturers: An analysis of plastics consumption and recovery in Europe, 2003.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M.C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n 6, p. 1533-1542, 2008.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n 6, p. 1599 - 1602, 2002.

CHIELLINI, E.; ANDREA, C.; D'ANTONE, S. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers – biodegradation behavior of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1378 – 1383, 2007.

COLTRO, L. Aditivos para materiais plásticos. **Instituto de tecnologia de alimentos – ITAL**: Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens, v. 12, n 1, Janeiro - Março, 2000.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, Janeiro – Março, v.13, n 1, p. 1-13, Associação Brasileira de Polímeros, São Carlos, 2003.

CRUZ, S. A.; FARAH, M. ; ZANIN, M. ; BRETAS, R. E. S. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **SciELO Brasil**, v.18, n 2, Abril - Junho, 2008.

CRUZ, S. A.; ZANIN, M. Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 31 – 37, 2003.

DALMOLIN, E.; OJEDA, T. F. M.; CAMARGO, F. A. O.; FORTEL, M. M. C. **Avaliação da degradação de poliolefinas contendo aditivos pró-degradantes**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

DIXON-HARDY, D. W.; CURRAN, B. A. Types of packaging waste from secondary sources (supermarkets) – The situation in the UK. **Waste management**, v. 29, p. 1198-1207, 2009.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo**, Rio de Janeiro, 2ª. Ed., 1997.

ESPOSITO, E; AZAVEDO, J.L. – Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia, **Educs**, Caxias do Sul, 2004.

FABRO, A.T.; LINDEMANN, C.; VIEIRA, S. C. Utilização de sacolas plásticas em supermercados. **Revista Ciências do Ambiente**, v. 3, n 1, 2007.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, n 4, p. 674 – 680, 2006.

FRANCHETTI, S.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n 8, p. 811 – 816, 2006.

FREIRE, O. **Solos das regiões tropicais**, Botucatu: FEPAF - Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 2006, 268 p.

GABOARDI, F. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró-oxidantes**. Dissertação (Mestrado). Universidade São Francisco, Itatiba, p. 141, 2007.

GUIMARÃES, M. J. O. C.; ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico: propriedades mecânicas e características morfológicas. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v.12, n 2, p. 76 - 84, Associação Brasileira de Polímeros, 2002.

ISHIGAKI, T.; SUGANO, W.; NAKANISHI, A.; TATEDA, M.; IKE, M.; FUJITA, M. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. **Chemosphere**, v. 54, p. 225 - 233, 2004.

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

KACZMAREK, H.; OIDA, D. The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2282 - 2291, 2006.

KOUTNY, M.; LEMAIRE, J.; DELORT, A. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 1234 – 1252, 2006.

LEE, J. K.; LEE, K. H. Structure development and biodegradability of uniaxially stretched poly(L-lactide). **European Polymer Journal**, v. 37, p. 907 – 914, 2001.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SIVESTRE, F.; NAVASAUCCO, J. E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v. 73, p. 429 – 442, 2008.

MAIA, D. R. J., DE PAOLI, M. A. Embranquecimento do polipropileno contendo TiO<sub>2</sub>. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n 4, p. 209 - 217, 2000.

MANRICH, S. Estudos em reciclagem de resíduos plásticos urbanos para aplicações substitutivas de papel para escrita e impressão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n 3, p. 170-178, 2000.

MARCONCINI, J. M.; RUVOLLO FILHO, A. Blendas de poli(tereftalato de etileno) reciclado e poliolefinas recicladas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n 4, p. 323 - 331, 2006.

MONTENEGRO, R. S. P.; ZAPORSKI, J.; RIBEIRO, M. C. M.; MELO, K. C. A. **Relato setorial – BNDES**, 2005.

MUELLER, R.-J. Biological degradation of synthetic polyesters – Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 2124 - 2128, 2006.

OLIVEIRA, P. F. **Reciclagem de embalagens de alimentos produzidas a partir de poliestireno extrusado pós-consumo**. Dissertação (Mestrado). UFSC, Florianópolis, 2006.

PAULESKI, D. T., HASELEIN, C. R., SANTINI, E. J., RIZZATTI, E. Características de compósitos laminados manufaturados com polietileno de altadensidade (PEAD) e diferentes proporções de casca de arroz e partículas de madeira. **Revista Ciência Florestal**, v. 17, n 2, p. 157 - 170, 2007.

PINHO, M. S.; SEBRÃO, M. Z.; NUNES, R. C. R.; SOARES, B. G. Avaliação da resistência à corrosão de compósitos ferromagnéticos com policloropreno ao ensaio de névoa salina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n 1, p. 22 - 27, 2003.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n 2, p. 82 - 88, 2001.

ROY, P.K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHATTERJEE, S.N.; CHOUDHARY, V. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1151 - 1160, 2007.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Estudo da influência de resíduos catalíticos na degradação de plásticos reciclados (blenda HDPE/PP e PET) provenientes de lixo urbano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 189, 1999.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M.; MANRICH, S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **UFSCar – Polímeros**, v.14, n 5, 2004.

SARON, C. FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, n 1, p. 124 – 128, 2006.

SCOTT, G. **Como as poliolefinas oxibiodegradáveis biodegradam?** Aston University, Birmingham, UK, 1974.

SCOTT, G.; SMITH, R. Biodegradable polymers for industrial applications. **Woodhead Publishing**, R Editor, v. 17, 2005.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia de reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, nº 1, p. 65 – 72, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; MERRILL, G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª. Ed, Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2006.

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

VICTORINO, C.G. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. **Fornecedores de plástico oxibiodegradável**, 2007.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M.V.; PEZZIN, A.P.T.; SCHNEIDER, A.L.S.; FURLAN, S.A.; BERNARDO, H.P.; PIRES, A.T.N.; DUEK, E.A.R. Blendas Biodegradáveis de Poli-(3-hidroxi-butirato)/poli(ε-caprolactona): obtenção e estudo de miscibilidade. **Materials Research**, v. 6, p. 359 - 365, 2003.

WILES, D. M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1581 - 1592, 2006.

WU, H., FAN, J. **Measurement of radiative thermal properties of thin polymer films by FTIR** Institute of Textiles and Clothing. Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong, 2007.

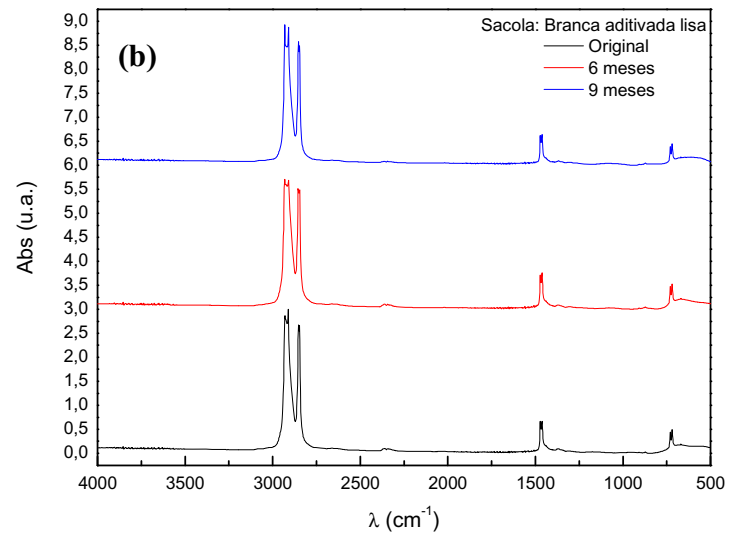
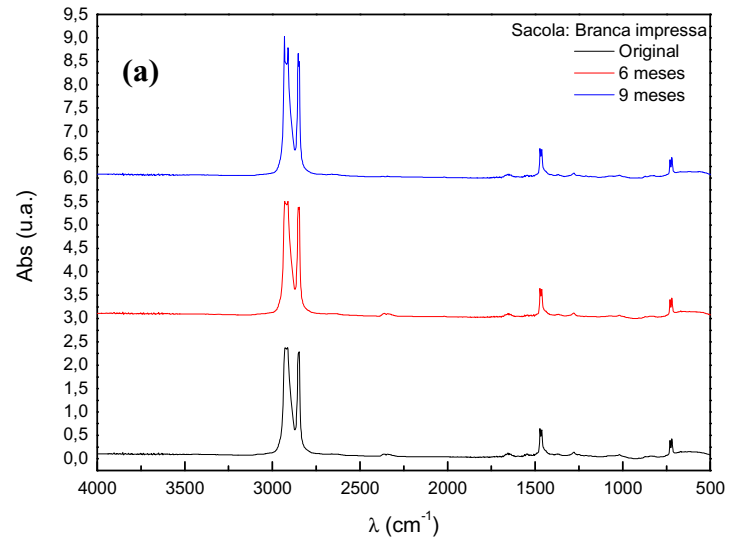
YANG, H.S.; YOON, J.-S.; KIM, M.-N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 131 - 135, 2005.

XAVIER, L. H.; CARDOSO, R.; MATOS, R. M.; ADISSI, P. J. **Legislação ambiental sobre destinação de resíduos sólidos: o caso das embalagens plásticas pós-consumo**. XIII SIMPEP, Bauru, 2006.

ZHANG, K.; XU, Y.; HUA, X.; WANG, J.; WANG, J.; LIU, Y.; LIU, Z. An intensified degradation of phenanthrene with macroporus alginate-lignin beads immobilized *Phanerochaete chrysosporum*. **Biochemical Engineering Journal**, v.41, p. 251 - 257, 2008.

## APÊNDICE A

## FTIR - Amostras biotratadas em coluna de solo



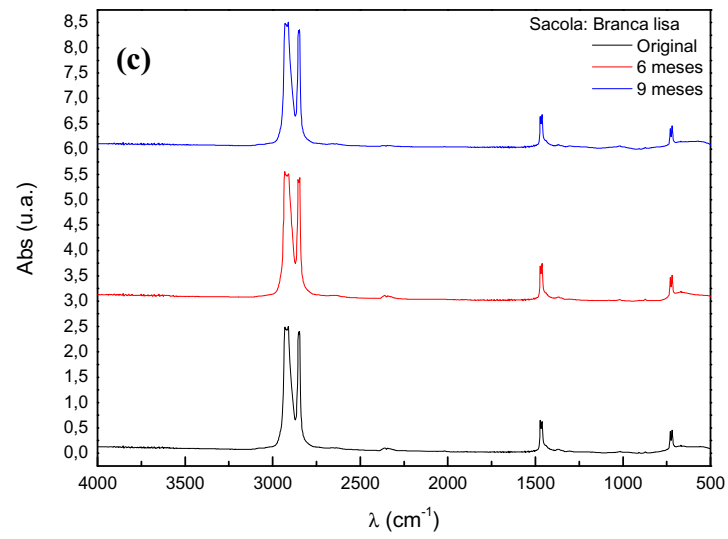
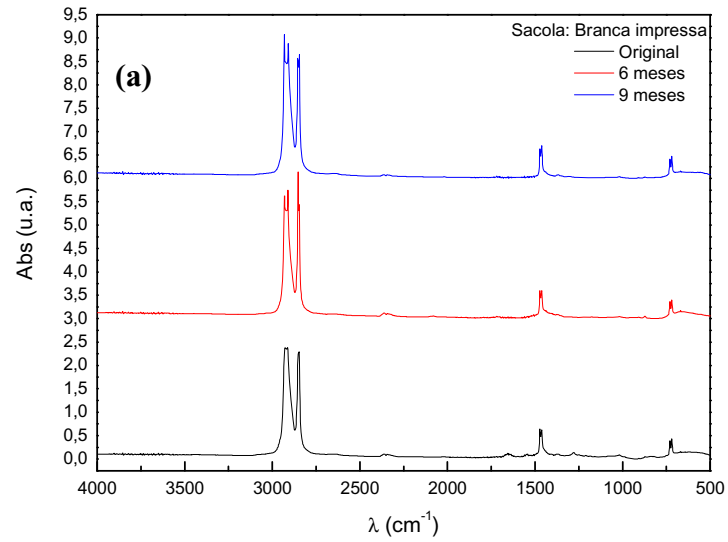


Figura 18 – Espectro de absorção FTIR das amostras biotratadas em coluna de solo originais, de 180 e de 270 dias de biotratamento (a) branca impressa (b) branca aditivada lisa (c) branca lisa.

## APÊNDICE B

## FTIR - Amostras expostas na casa de vegetação do jardim experimental da Unesp/Rio Claro





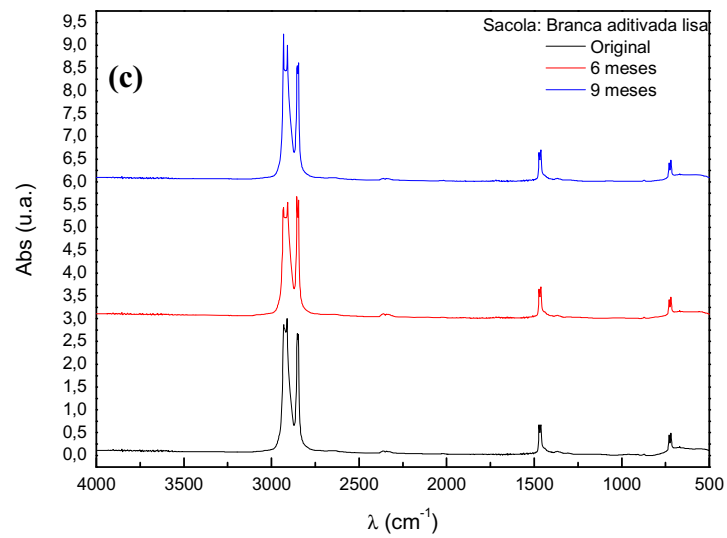
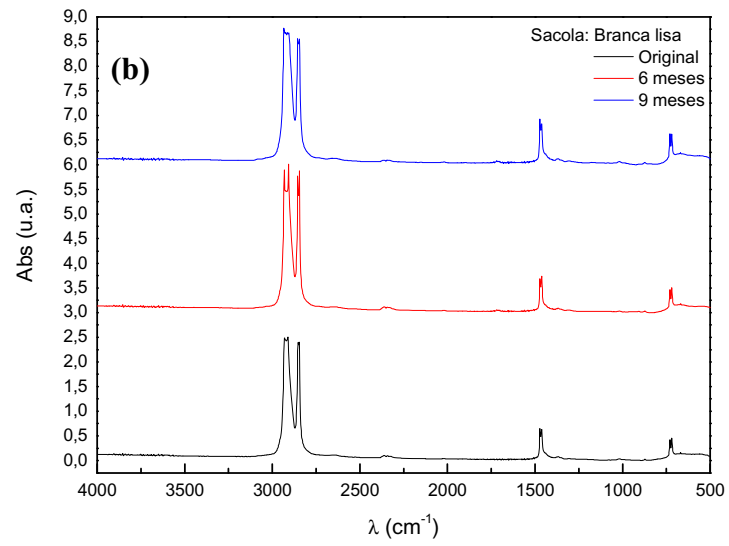


Figura 19 – Espectro de absorção FTIR das amostras expostas em casa de vegetação originais, de 180 e 270 dias de biotratamento (a) branca impressa (b) branca aditivada lisa (c) branca lisa.

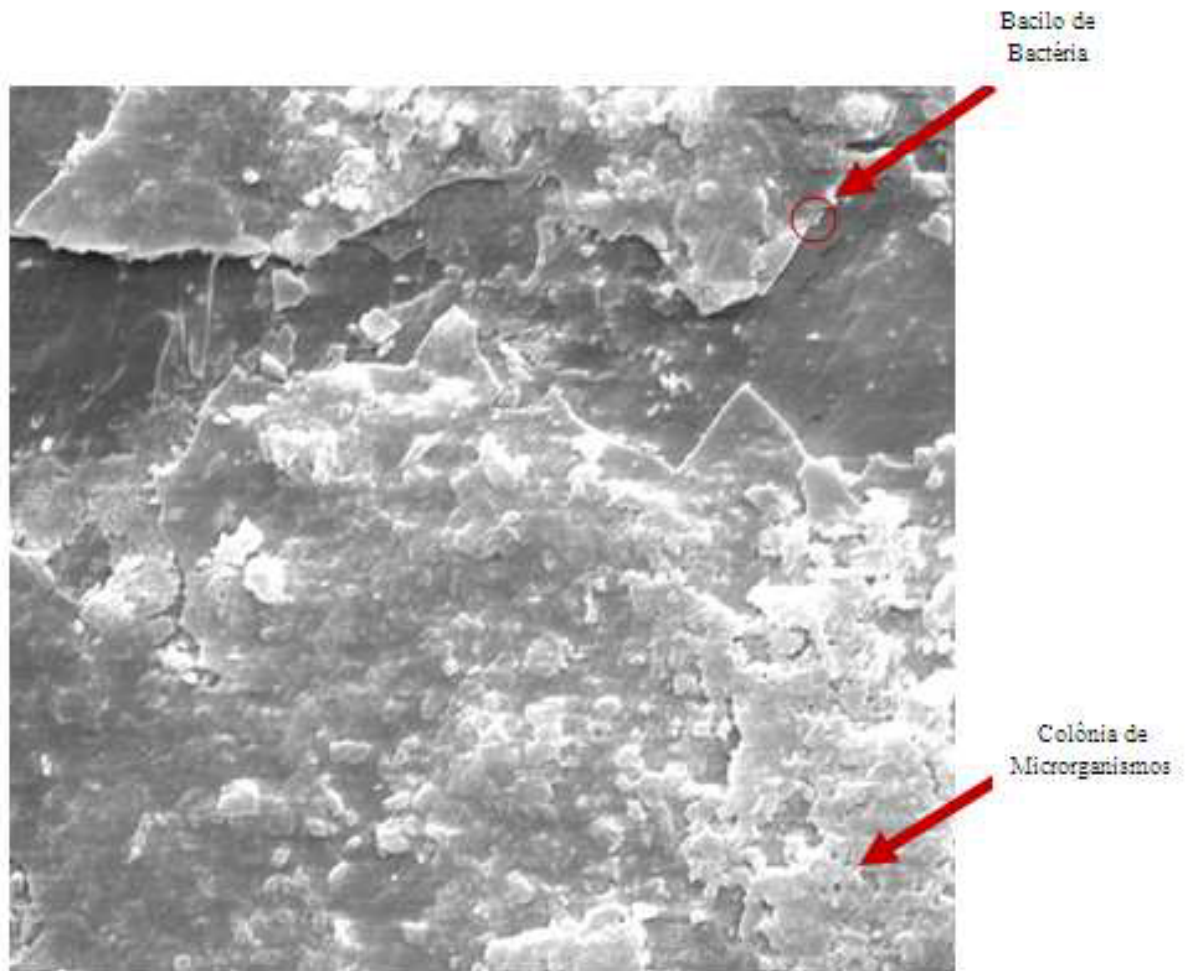


Figura 20 - Sacola branca lisa exposta em casa de vegetação

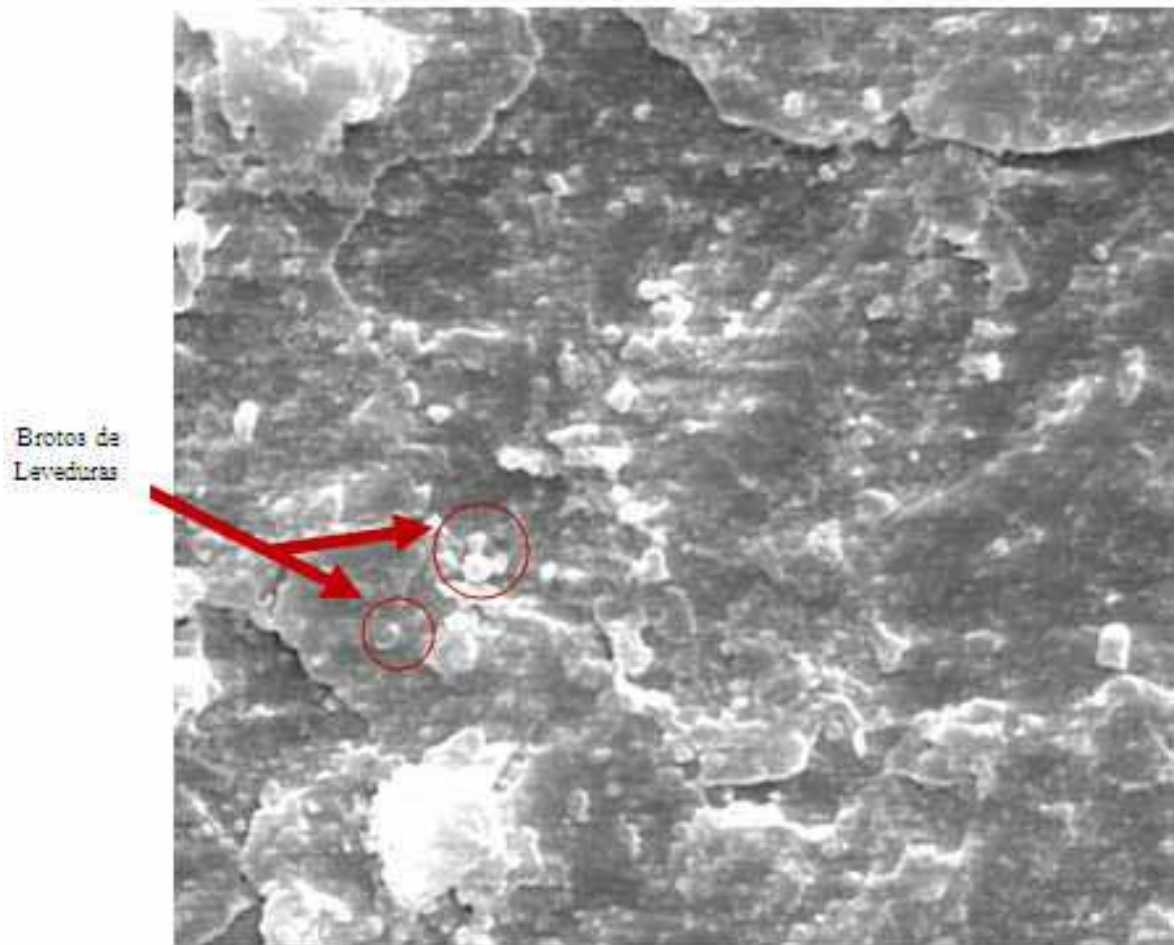
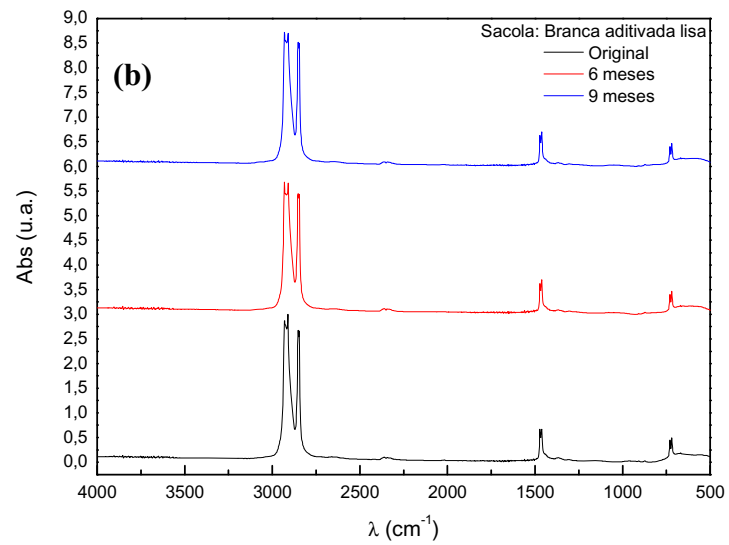
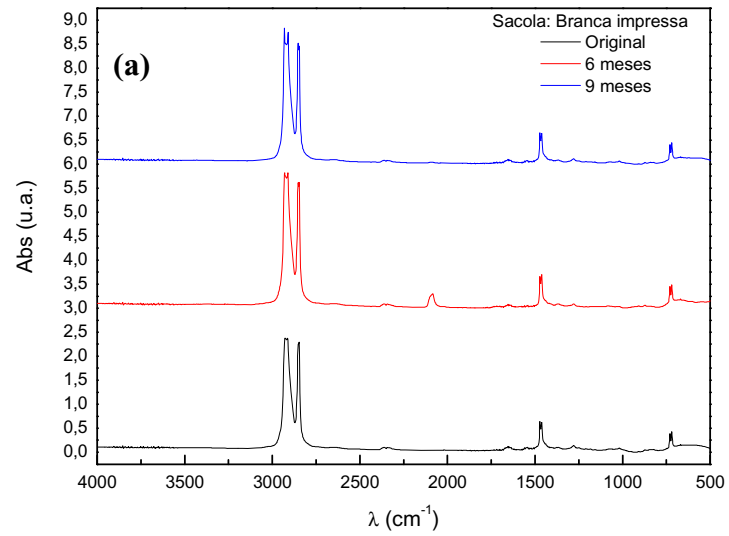


Figura 20 - Sacola branca aditivada impressa exposta em casa de vegetação

## APÊNDICE C

## FTIR - Amostras expostas ao ar livre



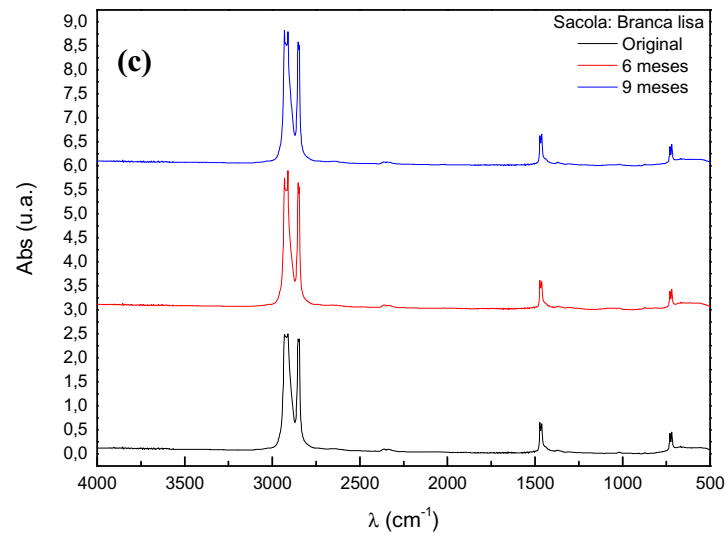


Figura 21 – Espectro de absorção FTIR das amostras expostas ao ar livre originais, de 180 e de 270 dias de exposição (a) branca impressa (b) branca aditivada lisa (c) branca lisa.



---

**Fernanda Heloisa Passolongo**  
**Aluna**

---

**Sandra M. Martins Franchetti**  
**Orientadora**