

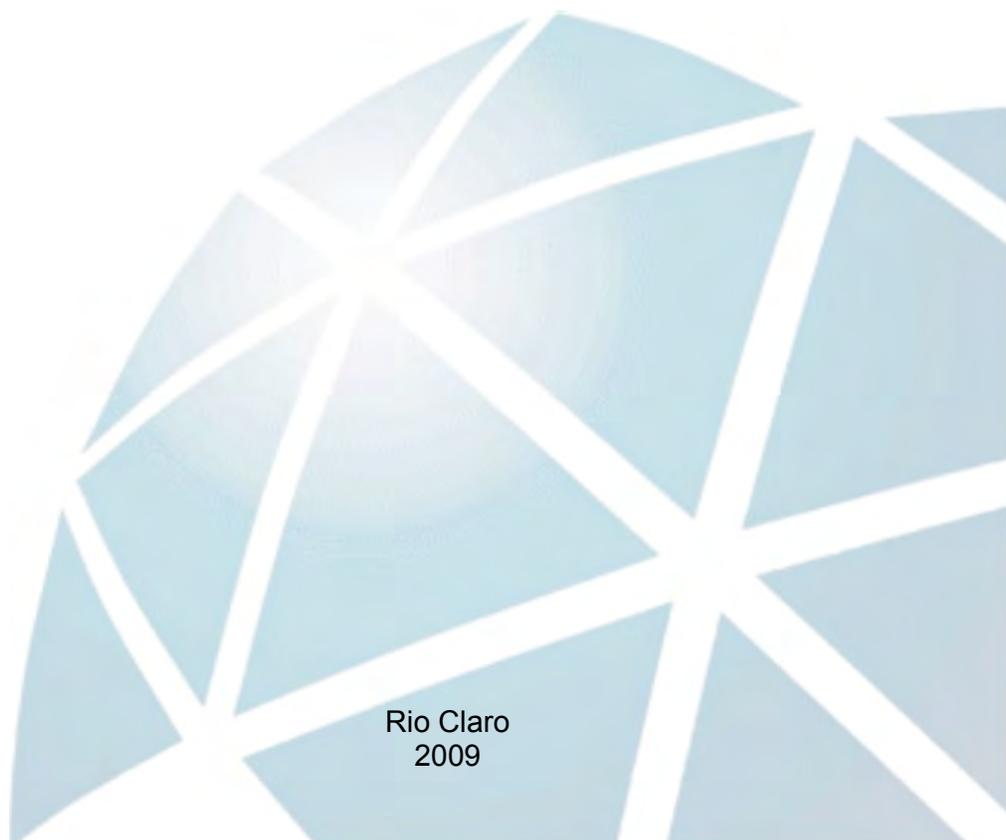
---

**CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

---

**MAÍRA BARBOSA PEREIRA**

**ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FILMES  
DE POLIETILENO**



Rio Claro  
2009

MAÍRA BARBOSA PEREIRA

ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO

**Orientador: Prof. Dr. José Carlos Marconato**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Câmpus de Rio Claro, para obtenção do grau de bacharel e licenciado em Ciências Biológicas.

Rio Claro  
2009

547.87 Pereira, Maíra Barbosa  
P436e Estudos de degradação de filmes de polietileno / Maíra  
Barbosa Pereira. - Rio Claro : [s.n.], 2009  
52 f. :

Trabalho de conclusão (Bacharelado e licenciatura -  
Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Biociências de Rio Claro  
Orientador: José Carlos Marconato

1. Polímero. 2. FTIR. 3. MEV. 4. Ângulo de contato. I.  
Título

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

## AGRADECIMENTOS

Ao Marconato, pela orientação atenciosa e paciente, por representar uma verdadeira figura paterna para mim e por ter me proporcionado quatro anos de trabalho e convivência muito agradáveis.

À Lu, pela amizade, convivência e ajuda carinhosa oferecida no laboratório nestes quatro anos. À Adriana, pelas orientações, sincera amizade e convivência que deixa saudades. À Suely, pela amizade, excelentes orientações e convivência agradáveis nestes anos. À Vivizinha, pelo acompanhamento e ajuda na execução deste trabalho e pela amizade e companheirismo. E aos demais amigos e colegas do laboratório IV: Professora Sandra, Vinícius, Rubia, Fernanda, Fabi, Matheus, Bruno e Vivianes.

Ao Rodrigo, pelo companheirismo e carinho a qualquer momento, seja no café, no bar, no laboratório, na sala de aula ou nos desabafos. E à Milena, pela ajuda carinhosa neste trabalho.

Ao Bill Gates, pelo carinho e amizade demonstrados sempre, pela ajuda em qualquer dificuldade vinculada à informática e por ser o exemplo de homem da ciência.

Aos demais amigos do Departamento de Bioquímica e Microbiologia (Ângela, Inês, Beto, Carmem, Nega, Dani, Pri, Paulo, Túlio, Roberta e Chal), pela convivência gostosa ao longo destes anos, seja no café ou no trabalho.

Ao meu pai, Rui Barbosa, pelo apoio que recebi, recebo e ainda receberei, por ser meu modelo de dedicação e esforço e, além do parentesco, pela amizade tão sincera e gostosa.

À minha mãe, Carminha, pela bondade de sua alma, refletida em sincero altruísmo, e por me fazer herdar o amor pela Educação, dando-me o exemplo de educadora, amiga e ser humano.

À Mericleide, pela fraternidade amiga e amizade fraterna, por ser indispensável em qualquer instância da minha vida e por me apresentar ao Doutor Freud. E ao Tizinho, pela excelência em exercer a função de cunhado e por ser muito massa.

Aos meus padrinhos, Marina e Jair, e à Talita, pelo amor e apoio incondicionais.

À Vó Nica, pelas orações e pelo amor demonstrado no dia a dia. Ao Tio Alessandro, pelas orações bem intencionadas.

À República Olho, minha família em Rio Claro, pelo verdadeiro amor fraterno que nos une. Ao Dri, pelos valiosos momentos vividos juntos, por todos os ensinamentos sobre a vida e pela ajuda indispensável neste trabalho. À Dea, pela compatibilidade intelectual, espiritual e prática, refletida em amor atemporal. Ao Franco, por se tornar tão especial em tão pouco tempo.

Ao Rafa, por me desestressar nos momentos mais preocupantes, me acompanhar em todo e qualquer momento, me matar de saudades quando está ausente, me fazer gostar de crianças, enfim, me fazer feliz.

À Joana, por ser amiga sincera e companheira de viagens, cerveja, desabafos, fofocas, discussões, enfim, a qualquer momento, circunstância ou situação.

À Naty, por me fazer ver que argentinos também são amigos, aliás, de infinita estima e valor.

À Mari, pela amizade que poderia ter durado mais.

Ao Momo, por fazer de uma valsa um dos momentos mais importantes da minha vida.

Ao leti, pela amizade e confiança demonstradas em qualquer tipo de relação humana.

Ao Cazuzza, pela amizade companheira em todos os momentos, pelas diferenças que nos fazem crescer juntos e pelo carinho demonstrado em momentos menos esperados.

Ao Glenn, pela semelhança de pensamentos e sentimentos, deixando-me tantas saudades da convivência no dia a dia.

À Ligia, pela companhia, confiança e amizade eternizada.

Ao Itu, pelo relacionamento guardado com carinho em uma amizade especial, e por ser exemplo de biólogo.

Ao Goiaba e ao Burns, pela amizade que guarda confiança e carinho, sem precisar de convivência.

Aos demais amigos de Rio Claro: Anzol, Confirma, Gabizinha, Harry, Ives, Jaú, Jó, Ju, Lara, Manu Pipoca, Minhoca, Paula, Playmobil e Ohnuki.

Às Professoras Maria Rosa e Thereza Adrião, pela verdadeira iluminação dos caminhos que quero seguir na Educação.

À Solange, pela atenção e ajuda na Seção de Graduação, em inúmeras oportunidades.

À PBF, pelas oportunidades oferecidas, maravilhoso ambiente de trabalho e valiosas amizades.

Ao PET (Programa de Educação Tutorial), pelo apoio financeiro e crescimento no trabalho em grupo.

Ao Prof. Kitajima e equipe (Francisco e Renato), do NAP/MEPA/Esalq/USP – Piracicaba, SP, por tornarem possíveis as medidas de MEV.

À Lalá e aos meninos de São Paulo (Caio, Chico, Chinchila, Diogo, Gamarra, Raul), pela amizade incondicional.

Ao Tio Filipe e Tia Regina, pelo carinho familiar sempre demonstrado.

## RESUMO

A produção de lixo pela humanidade é inevitável, porém, o destino dos resíduos sólidos e seu acondicionamento inadequado têm trazido graves problemas ambientais. Dentre os resíduos sólidos, os plásticos merecem destaque, pois cresceram significativamente em uso e descarte, totalizando 20% do volume mundial de lixo. Isto decorre de algumas das propriedades destes materiais, como durabilidade, resistência, leveza e baixo custo de produção. Nas grandes cidades brasileiras, 7% do lixo produzido correspondem a produtos de plástico em filme, geralmente usado em aplicações de curta duração, como o polietileno. Este material persiste no ambiente por décadas, sendo, portanto, resistente à degradação. Diversos destinos podem ser tomados pelo resíduo de polietileno descartado, como a deposição em lixões e aterros sanitários, incineração, reciclagem e biodegradação. A biodegradação pode ser definida como a degradação catalisada por atividade biológica, levando, no final do processo, à mineralização e/ou formação de biomassa. Na natureza, a destruição destes materiais se dá, na verdade, por meio da “degradação ambiental”, na qual atuam sinergeticamente a biodegradação, a foto-oxidação, a termo-oxidação e a hidrólise. Neste sentido, desde os anos 1970, diferentes formulações foram propostas para otimizar a susceptibilidade do PE à degradação ambiental. Sabe-se que o PE está sujeito a sofrer mudanças quando exposto à luz ultravioleta e/ou ao calor, e que estas modificações podem alterar a resposta dos microrganismos no processo de biodegradação. Desta forma, este estudo analisou as modificações ocasionadas por tratamentos com luz ultravioleta, calor e exposição ao sol, bem como a resposta da microbiota natural do solo a estes tratamentos, através de análises de espectroscopia de absorção, microscopia eletrônica de varredura, medidas de ângulo de contato e perda de massa. Os filmes de PE não sofreram transformações que pudessem indicar ocorrência de degradação após os tratamentos com luz UV, calor, luz solar e biotratamento em solo, o que demonstra que este polímero é resistente. No entanto, foi possível observar a ocorrência de pequenas mudanças na molhabilidade dos polímeros, indicando a necessidade de acompanhamento por períodos mais longos de tempo.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	6
2. OBJETIVOS .....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
3.1. Polietileno .....	10
3.1.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) .....	10
3.1.2. Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) .....	11
3.1.3. Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE) .....	13
3.1.4. Polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAMM ou UHMWPE) .....	14
3.1.5. Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE) .....	15
3.1.6. Blendas de polietileno-amido .....	15
3.1.7. Polietileno oxi-biodegradável .....	17
3.1.8. Polietileno verde .....	18
3.2. Microbiota do solo .....	19
3.3. Degradação do Polietileno .....	20
3.4. Métodos de estudos de biodegradação .....	28
3.4.1. Plaqueamento em ágar .....	29
3.4.2. Ensaio enzimático .....	30
3.4.3. Evolução de CO <sub>2</sub> .....	30
3.4.4. Enriquecimento do solo .....	30
3.4.5. Teste de biodegradação anaeróbia .....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
4.1. Materiais .....	32
4.2. Metodologia .....	32
4.2.1. Preparo dos filmes .....	32
4.2.2. Tratamento térmico .....	33
4.2.3. Fototratamento .....	33
4.2.4. Exposição ao sol .....	33
4.2.5. Biotratamento em solo .....	33
4.2.6. Medidas de umidade .....	34
4.2.7. Medidas de pH .....	35
4.2.8. Medidas do teor de matéria orgânica .....	35
4.2.9. Perda de massa .....	35
4.2.10. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) .....	35
4.2.11. Espectroscopia de absorção no UV- visível (UV-vis) .....	36
4.2.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	36
4.2.13. Medidas do ângulo de contato .....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
5.1. Caracterização do solo .....	37
5.2. Aspecto macroscópico e perda de massa .....	38
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	40
5.4. Medidas do ângulo de contato .....	42
5.5. Espectroscopia de absorção no infra-vermelho (FTIR) .....	43
5.6. Espectroscopia de absorção no UV-visível (UV-vis) .....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de lixo pela humanidade é inevitável, pois faz parte da história e biologia humana (FADINI *et al.*, 2001). Os resíduos humanos variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção utilizados em cada época e local, uma vez que o lixo assume, na humanidade, um significado simbólico contextualizado culturalmente. A taxa de geração de resíduos sólidos urbanos está relacionada aos hábitos de consumo de cada cultura, onde se nota uma correlação estreita entre a produção de lixo e o poder econômico de uma dada população (FADINI *et al.*, 2001). Atualmente, porém, o destino do lixo e seu acondicionamento inadequado têm trazido graves problemas a todas as nações.

Nos últimos trinta anos, o volume de lixo produzido no mundo aumentou três vezes mais que a população (MENEZES *et al.*, 2005). O despejo de resíduos sólidos no planeta totaliza 30 bilhões de toneladas/ano. No Brasil, o valor médio é da ordem de 180 kg/hab/ano. Em nosso país, a geração do lixo ainda é, em sua maioria, de procedência orgânica; contudo, nos últimos anos, vem se incorporando o modo de consumo de países desenvolvidos, o que tem levado a uma intensificação do uso de produtos descartáveis (FADINI *et al.*, 2001). O manejo inadequado de resíduos sólidos de qualquer origem gera desperdícios, constitui ameaça constante à saúde e segurança pública e agrava os problemas ambientais.

Dentre os resíduos sólidos, os plásticos merecem destaque, pois cresceram significativamente em uso e descarte, totalizando 20% do volume mundial de lixo. Isto decorre de algumas das propriedades destes materiais, como durabilidade, resistência, leveza e baixo custo de produção. Nas grandes cidades brasileiras, 7% do lixo produzido correspondem a produtos de plástico em filme, geralmente usado em aplicações de curta duração, como o polietileno (IBGE, 2008).

Polietileno (PE) é um polímero sintético flexível e atóxico, amplamente utilizado em escala comercial. O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (COUTINHO *et al.*, 2003).

Devido ao seu amplo uso, o PE é acumulado em grandes quantidades nos lixões, representando, portanto, um grave problema ambiental, social e econômico.

Uma solução social e economicamente viável para a maioria dos plásticos é a reciclagem, a qual pode ser definida como o conjunto de técnicas que têm por finalidade aproveitar o material descartado no lixo e reintroduzi-lo no ciclo de produção. O impulso para a reciclagem advém de dois processos: a geração de renda e o amadurecimento de uma consciência ambiental. Apesar de apenas 7% dos 5.564 municípios brasileiros declararem que possuem programas de coleta seletiva de lixo (IBGE, 2008), os “catadores” de materiais recicláveis estão presentes em quase todos os municípios, buscando no lixo uma fonte de receita para a sobrevivência. Esta atividade, no entanto, não tem se mostrado muito rentável; o preço do plástico reciclado gira em torno de R\$ 2,5 mil/tonelada. Ainda assim, a reciclagem de plásticos, no Brasil, apresentou um incremento de 13% nos últimos cinco anos. O PE é o segundo plástico mais reciclado, com 18% do material descartado sendo submetido ao processo de reciclagem mecânica (ARRUDA, 2009).

A destruição natural da maioria dos resíduos sólidos é lenta, e depende de fatores abióticos e da adaptação da microbiota de um ambiente à estrutura destes materiais. A biodegradação pode ser definida como a degradação catalisada por atividade biológica, levando, no final do processo, à mineralização e/ou formação de biomassa. Na natureza, a destruição destes materiais se dá, na verdade, por meio da “degradação ambiental”, na qual atuam sinergeticamente a biodegradação, a foto-oxidação, a termo-oxidação e a hidrólise (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). Assim, a degradação consiste em qualquer mudança química ou física de um material causada por qualquer fator ambiental, como luz, calor, umidade, vento ou atividade biológica (ORHAN *et al.*, 2004).

Uma variedade de fatores ambientais pode afetar a degradação de um polímero, como oxigênio, temperatura, luz solar, água, stress, organismos vivos e poluentes. Em laboratório, por exemplo, a taxa de degradação pode aumentar quando se adiciona água ao sistema testado, ou quando se ventila o sistema de modo que ocorra ciclagem das condições gerais, como temperatura e umidade (ALBERTSSON e KARLSSON, 1990).

A susceptibilidade de um polímero à biodegradação depende de sua composição e arquitetura molecular, não de sua origem. Sua biodegradação pode causar efeitos biofísicos, como danos mecânicos no polímero, ou efeitos bioquímicos, resultantes da excreção de diferentes metabólitos pelas células

microbianas. O processo de biodegradação pode incluir ação enzimática de exo e endoenzimas, levando à divisão hidrolítica ou à quebra oxidativa das cadeias poliméricas; a metabolização do subproduto formado pelo microrganismo pode ou não ocorrer (HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

Desde os anos 70, diferentes formulações foram propostas para otimizar a susceptibilidade do PE à degradação ambiental (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). Assim, foram feitas combinações de PE com pequenas quantidades de aditivos biodegradáveis, introdução de formulações pró-oxidantes no material, introdução de grupos cromóforos na cadeia de polietileno ou adição de foto-iniciadores, copolimerização para a introdução de grupos carbonila na cadeia principal ou como ramificações. Ainda assim, o PE tem se mostrado um material de difícil deterioração.

Sabe-se que o PE está sujeito a sofrer mudanças quando exposto à luz ultravioleta e/ou ao calor, e que estas modificações podem alterar a resposta dos microrganismos no processo de colonização do material, essencial para que ocorra a biodegradação (GILAN *et al.*, 2004; HADAD *et al.*, 2005; JAKUBOWICZ, 2003; KOUTNY *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 1991; MATSUNAGA e WHITNEY, 2000; SALOMÃO, 2006; SUDHAKAR *et al.*, 2007; WEILAND *et al.*, 1995; YAMADA-ONODERA *et al.*, 2001;). Desta forma, este estudo pretende analisar as modificações ocasionadas por tratamentos com luz ultravioleta, calor e exposição ao sol, bem como a resposta da microbiota natural do solo a estes tratamentos.

## **2. OBJETIVOS**

Avaliar os efeitos de diferentes tratamentos para a degradação de filmes de PE, através de experimentos de foto, termo e biodegradação em solo, utilizando-se para tal a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção no UV-visível, medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Polietileno

A estrutura química dos polímeros influencia diretamente em suas propriedades e, conseqüentemente, em suas aplicações. PEs são polímeros parcialmente cristalinos, flexíveis, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (COUTINHO *et al.*, 2003).

Os PEs são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, uma vez que a parafina consiste, na verdade, em uma pequena cadeia de PE, com cerca de 10 a 20 átomos de carbono. Além disso, sua inércia química se deve também à sua alta massa molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. São polímeros atóxicos, porém certos aditivos podem ser agressivos (ALBERTSSON *et al.*, 1987; COUTINHO *et al.*, 2003).

Apesar da classificação dos PEs estar ainda relacionada à densidade e ao tipo de processo usado na fabricação, atualmente estes materiais são mais apropriadamente descritos como PEs ramificados e lineares (COUTINHO *et al.*, 2003).

Neste sentido, os PEs são classificados em cinco principais tipos, os quais se diferenciam pelas condições reacionais e do sistema catalítico empregadas na polimerização (COUTINHO *et al.*, 2003). Somados, os diversos tipos de PE têm aplicação extremamente ampla, sendo acumulados em lixões em quantidades volumosas e preocupantes.

##### 3.1.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300° C. Para a polimerização, alguns peróxidos orgânicos têm sido usados como sistemas catalíticos (iniciadores), mas o

oxigênio é o principal. Trata-se de uma reação altamente exotérmica, o que, combinado à alta pressão utilizada, conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia.

PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50 a 60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115° e cuja densidade é de 0,912 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Trata-se de um polímero com relativa desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina. As ramificações, no PEBD, formam-se por transferência de cadeia inter ou intramolecular. No primeiro caso, formam-se ramificações tão longas quanto a cadeia principal do polímero, com algumas dezenas ou centenas de átomos, as quais têm efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução, o grau de cristalização, as temperaturas de transição e parâmetros cristalográficos, como o tamanho dos cristalitos. A transferência de cadeia intramolecular, por sua vez, produz ramificações n-butila, n-hexila e grupos etila.

Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa alongamento na ruptura e redução da resistência à tração. Ainda assim, tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis são as principais propriedades do PEBD.

O PEBD é usado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, 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. Na indústria, seu processamento se dá por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção (COUTINHO *et al.*, 2003).

### **3.1.2. Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)**

O processo de polimerização do etileno que origina o PEAD ocorre sob pressões próximas à atmosférica, ou seja, pressões baixas, se comparadas às do processo de produção do PEBD. A reação de polimerização a baixas pressões é possível por meio da utilização de sistemas iniciadores específicos. Os catalisadores para produção do PEAD são, principalmente, compostos organo-metálicos.

O PEAD é um polímero altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Sua temperatura de fusão é aproximadamente 132° C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

Comparativamente, as cadeias do PEAD são dobradas e os segmentos entre as dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono, enquanto as cadeias de PEBD são estendidas com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligados às zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais de cadeia.

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. Assim, as forças intermoleculares (Van der Waals) agem mais intensamente e, como conseqüência, a cristalinidade do PEAD é mais alta que do PEBD, bem como o ponto de fusão.

Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD finos são translúcidos, menos transparentes que os filmes de mesma espessura de PEBD.

A massa molar, o teor de ramificação, a estrutura morfológica e a orientação afetam as propriedades mecânicas. A massa molar influencia a cinética de cristalização, cristalinidade final e caráter morfológico da amostra. Amostras com baixo peso molecular são frágeis, mas, com o aumento do peso molecular, a resistência ao impacto e à tração aumenta.

A rigidez do polímero é maior quando as cadeias poliméricas estão orientadas, pois aumenta o empacotamento. PEAD altamente orientado é mais resistente que PEAD não orientado.

Pode-se dizer que o PEAD exibe baixa reatividade química e é relativamente resistente ao calor, porém, processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Além disso, sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa, especialmente com luz de  $\lambda$  menor que 400 nm.

Industrialmente, pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para confecção de bacias e baldes, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, contagotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outras aplicações. Pelo processo de sopro fabricam-se

embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, brinquedos, tanques, bombonas, etc. Por extrusão é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercado.

Os polietilenos de alta e baixa densidade têm muitas aplicações em comum, mas em geral o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente (COUTINHO *et al.*, 2003).

### **3.1.3. Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)**

PELBD é um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas.

O processo de produção de PELBD ocorre a baixas pressões e temperaturas, a polimerização é catalisada por uma gama de metais de transição, o que tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas.

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/  $\alpha$ -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final.

A estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Assim, as ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas, tais como rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. A densidade do PELBD está entre 0,92 e 0,94 g/cm<sup>3</sup> e sua temperatura de fusão é de 120 a 130° C.

Comparativamente, o PELBD é mais cristalino que o PEBD, devido ao menor teor de ramificações curtas e à ausência de ramificações longas. O processamento do PELBD é mais difícil que do PEBD, devido à maior resistência do primeiro. A cristalinidade do PELBD, situada entre os valores de PEBD e PEAD, em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas.

Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento.

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. Sua moldagem ocorre, em geral, por extrusão ou injeção. É utilizado em filmes de uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas, brinquedos, tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos. Em misturas com PEAD ou PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagens para ração animal e filme agrícola (COUTINHO *et al.*, 2003).

#### **3.1.4. Polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAMM ou UHMWPE)**

No processo de polimerização do PEUAMM a pressão fica próxima à atmosférica e a temperatura não ultrapassa 200° C. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um trietilalumínio. O polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão.

Em relação à estrutura química, o PEUAMM e o PEAD são muito parecidos, uma vez que o PEUAMM é um polietileno de alta densidade (0,93 – 0,94 g/cm<sup>3</sup>), com cristalinidade em torno de 45% e temperatura de fusão ao redor de 135° C. Tanto PEAD quanto PEUAMM são polímeros de cadeia essencialmente linear.

Constatou-se que o aumento da massa molecular produz melhorias nas propriedades físicas do polímero. Assim, a longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações na estrutura do PEUAMM proporcionam-lhe propriedades como alta resistência e dureza.

A alta massa molecular do polímero aumenta sua viscosidade. Desta maneira, não é possível processar o PEUAMM por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. É aplicado o método de moldagem por compressão ou variações como prensagem e extrusão por pistão, sendo necessário acabamento por usinagem.

As aplicações deste polímero relacionam-se a suas características, como resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, auto-lubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos, entre outras. Assim, o PEUAMM é

empregado na mineração, na indústria química, na indústria alimentícia e de bebidas, na indústria têxtil, além de aplicações como transportadores industriais, galvanoplastia, artigos esportivos, ortopédicos, e cirúrgicos (COUTINHO *et al.*, 2003).

### **3.1.5. Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE)**

O PEUBD foi sintetizado, primeiramente, pela necessidade de se criar materiais de densidades mais baixas por copolimerização. As propriedades do produto são determinadas pela presença de ramificações longas e pelo alto teor de 1-octeno incorporado. Desta forma, o PEUBD é um PE com densidade aproximadamente igual a  $0,865 \text{ g/cm}^3$  e oferece maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedades ópticas em relação ao PEBD, além de ser um produto de fácil processamento.

O PEUBD é principalmente usado com resina para PEs comuns (PEAD e PEBD) e polipropileno (PP). A adição de PEUBD aos PEs e ao PP melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros. Estas resinas são ideais para produzir embalagens de líquidos, pois evita infiltrações e derramamentos. O processamento de filmes planos se dá por sopro ou extrusão (COUTINHO *et al.*, 2003).

### **3.1.6. Blendas de polietileno-amido**

Blendas poliméricas são misturas de diferentes polímeros com ligações não covalentes de componentes poliméricos individuais comercialmente utilizáveis (La MANTIA, 1999). São importantes biotecnologicamente devido à modificação de propriedades mecânicas em relação aos polímeros originais, à melhora da força de impacto às baixas temperaturas, em particular, resistência ao aquecimento e principalmente a sua processabilidade (BILLINGHAM *et al.*, 1999)

A primeira modificação feita no PE no sentido de aumentar sua susceptibilidade à degradação foi a mistura física deste a algum aditivo biodegradável, como o amido. A mistura física destes polímeros, chamada blenda, pode ocorrer de distintas maneiras, as quais influenciam na quantidade de amido adicionado à matriz de PE, variando de 6 a 40%, em média. O amido pode ser

adicionado em grânulos ou na forma gelatinosa (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). A blenda de PE-amido pode ser preparada por fusão ou por casting, com uso de solução (RAJ *et al.*, 2004).

O filme originado por esta combinação, evidentemente, apresenta características diferentes do filme de PE puro, uma vez que PE e amido são substâncias quimicamente incompatíveis, ocorrendo pouca interação entre as cadeias apolares do PE e as cadeias polares do amido. Assim, a densidade do material aumenta com a maior concentração de amido adicionado, encontrando-se sempre entre os valores de densidade do amido e do PE. A força tênsil, o alongamento até a fratura e a resistência ao impacto são propriedades que também sofrem modificações, diminuindo com a maior concentração de amido na matriz polimérica. A superfície polimérica, por tornar-se mais porosa na presença do amido, permite maior penetração de vapor de água e de oxigênio; esta característica tem grande importância no que diz respeito à susceptibilidade ao ataque microbiano. As propriedades ópticas do filme, como esperado, diminuem em comparação com filmes de PE puro, devido à imiscibilidade da blenda. Apesar disso, o espectro obtido na região do infra-vermelho indica que o amido distribui-se uniformemente pela matriz de PE, pois os picos característicos de ambos os polímeros aparecem nitidamente no espectro (RAJ *et al.*, 2004).

As blendas de PE-amido formam filmes relativamente uniformes, porém caracterizados pela imiscibilidade, ocorrendo separação entre as duas fases, correspondente aos dois polímeros. O grau de separação entre as fases aumenta com o aumento da quantidade de amido. Quando submetidos a testes que avaliam a migração de moléculas do polímero para o meio em que se encontra o filme, observa-se que a migração aumenta. No entanto, esta migração corresponde a moléculas provenientes do amido, não representando, portanto, nenhum risco à utilização dos filmes para embalagens de alimentos, por exemplo (RAJ *et al.*, 2004). Desta forma, pode-se concluir que, para utilizar blendas de PE-amido, é necessário avaliar as propriedades do material formado, em relação ao uso que se dará ao mesmo, uma vez que muitas propriedades que conferem resistência ao PE são perdidas na presença do amido. Os benefícios ambientais trazidos pela mistura devem ser avaliados no sentido da biodegradabilidade do material, não visando apenas a diminuição da utilização do petróleo para produção de plásticos.

### 3.1.7. Polietileno oxi-biodegradável

Polímeros oxi-biodegradáveis contêm aditivos que promovem rápida oxidação do mesmo. Diversas substâncias têm sido usadas para atingir este fim, e sua junção ao polímero pode ser feita quimicamente, por copolimerização, ou fisicamente, por formação de blendas (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). Grande parte dos polímeros sintéticos utilizados em aplicações de curta duração, como polipropileno, poliestireno e polietileno já aparecem no mercado em suas versões oxi-biodegradáveis. A empresa brasileira RES Brasil destaca-se no mercado mundial pela produção destes polímeros.

Complexos metálicos, metais de transição ou compostos poliinsaturados, por sua ação como iniciadores da foto e termo-oxidação, aceleram reações de oxidação em poliolefinas em geral, sendo denominados aditivos pró-oxidantes. Sais metálicos são os aditivos pró-oxidantes mais utilizados na produção de PE oxi-biodegradável (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). Estes compostos produzem dois íons metálicos de estabilidade similar e cujo número de oxidação difere por uma unidade. O material degrada através da formação de radicais livres na cadeia polimérica, em uma reação de oxidação. Os primeiros produtos são hidroperóxidos, os quais sofrem termo e/ou fotólise na presença do aditivo pró-oxidante. Assim, ocorrem quebras de cadeia, produzindo moléculas de menor massa molecular, como ácido carboxílico, álcool, aldeído, cetona e hidrocarbonetos de baixa massa molecular. A peroxidação é também favorável à biodegradação por modificar a superfície polimérica, deixando-a mais hidrofílica e permitindo, portanto, sua colonização por microrganismos (ERLANDSSON *et al.*, 1997; CHIPELLINI *et al.*, 2003; JAKUBOWICZ, 2003). Após a colonização, espera-se que os microrganismos utilizem os fragmentos poliméricos de baixa massa molecular e que o resultado final seja a completa mineralização destas moléculas.

No entanto, existe certa polêmica no que diz respeito a estes novos plásticos. Os estudos de degradação envolvendo PE oxi-biodegradável mostram que, de fato, a aceleração da foto e termo-oxidação fragmenta a macromolécula (LEE *et al.*, 1991; ALBERTSSON *et al.*, 1995; KHABBAZ, *et al.*, 1999; CHIPELLINI *et al.*, 2003; JAKUBOWICZ, 2003). Porém, faltam estudos que demonstrem se estes fragmentos

são realmente mineralizados por ação dos microrganismos, ou se permanecem durante muito tempo no ambiente, constituindo-se assim, mesmo que de maneira inconspícua, uma forma de poluição ambiental. Defensores do PE oxo-biodegradável ressaltam que a maior parte dos aditivos pró-oxidantes são compostos de metais de transição presentes naturalmente no solo, como ferro, cobalto, cobre, níquel e manganês, e que, portanto, não modificam o ambiente e podem ser assimilados pelo mesmo após a fragmentação da molécula. Existem estudos que comprovam a colonização destes materiais e a produção de CO<sub>2</sub> pelos microrganismos (ORHAN *et al.*, 2004; KOUTNY *et al.*, 2009). No entanto, há ainda a necessidade de comprovar se os fragmentos de polímero formados chegam à sua mineralização total.

### **3.1.8. Polietileno verde**

Atualmente, têm sido desenvolvidos os chamados polímeros verdes. São produtos poliméricos produzidos com matéria-prima renovável, como material vegetal, e que apresentam propriedades equivalentes às dos polímeros de origem petroquímica. Estes materiais surgem como uma alternativa à utilização do petróleo para produção de plásticos. No entanto, estes projetos não visam nenhuma mudança nas características dos polímeros no que se refere à biodegradabilidade dos mesmos. Assim, o desenvolvimento dos polímeros verdes traz um paradoxo à questão ambiental, pois ao mesmo tempo em que oferecem a possibilidade da utilização de fontes renováveis em detrimento do uso do petróleo, novos impactos ambientais são trazidos a muitas áreas que estão sendo destinadas à produção de matéria-prima para estes novos materiais.

Em 2007, a empresa brasileira Braskem desenvolveu o primeiro polímero verde certificado internacionalmente, um polietileno de alta densidade feito a partir do etanol de cana-de-açúcar, matéria-prima renovável. Para viabilizar esse projeto, foi construída uma unidade piloto na cidade de Triunfo (RS), com capacidade para 12 toneladas anuais, que estão sendo direcionadas ao desenvolvimento comercial do produto. Em 2008, foi desenvolvido o primeiro polietileno linear verde, para aplicações em embalagens para alimentos (filmes). A Braskem finaliza os estudos para a implantação de uma nova planta industrial para produção de polietileno verde, com capacidade de 200 mil toneladas/ano, com previsão de iniciar suas

operações comerciais em 2010. O projeto Polietileno Verde recebe o investimento de R\$ 500 mil (BRASKEM, 2009).

### 3.2. Microbiota do solo

Em ecossistemas terrestres, o solo desempenha inúmeros papéis, relacionados ao fluxo de energia e à ciclagem da matéria. Neste contexto ecológico, a riqueza da biota dos solos é muito importante, podendo ser dividida em microbiota, mesobiota e macrobiota. A microbiota inclui algas, protozoários, fungos e bactérias. A mesobiota é constituída principalmente por nematóides e pequenos artrópodos. A macrobiota compreende raízes de plantas e alguns animais como roedores, répteis e anfíbios fossoriais (RICHARDS, 1987).

As comunidades microbianas do solo mostram uma ampla diversidade fenotípica e genotípica. Experimentos com desnaturação de DNA sugerem que há de quatro a sete mil genomas diferentes por grama de solo (SESSITSCH *et al.*, 2001). Ecologicamente, os constituintes mais importantes da microbiota do solo são as bactérias e os fungos, por sua função decompositora da matéria orgânica, o que viabiliza a ciclagem da matéria no ecossistema (RICHARDS, 1987). O crescimento destes microrganismos depende de alguns fatores como pH, temperatura, disponibilidade de nutrientes minerais, concentração de oxigênio e umidade (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). Neste sentido, a estrutura organizacional das partículas do solo provê um “habitat” heterogêneo para os microrganismos, caracterizado por diferentes substratos, nutrientes e concentrações de oxigênio e água, bem como pH variável (SESSITSCH *et al.*, 2001).

De maneira geral, os fungos são os principais constituintes para a biomassa do solo, podendo ser considerados agentes dominantes na decomposição da matéria orgânica (LYNCH, 1986; PAUL e CLARK, 1996). Porém, em algumas circunstâncias as bactérias podem predominar, como por exemplo em solos alagados, nos quais as bactérias anaeróbias crescem em importância (LYNCH, 1986). As bactérias identificadas do solo pertencem a aproximadamente 400 gêneros e estima-se que ocorram mais de  $10^4$  espécies (PAUL e CLARK, 1996).

Coletivamente, os microrganismos possuem a maior diversidade enzimática encontrada em todo o planeta e são capazes de metabolizar milhões de compostos

orgânicos, adquirindo energia para seu crescimento. Este metabolismo, denominado catabolismo ou biodegradação, é o principal guia no ciclo de degradação do carbono (WACKETT e ELLIS, 1999).

A decomposição da matéria orgânica pode resultar na formação de humo e compostos secundários, ou em sua mineralização, gerando água e gás carbônico. No entanto, a dinâmica da decomposição da matéria orgânica envolve diversos processos biológicos, químicos e físicos e apenas uma parte da real decomposição pode ser mensurada por medição de CO<sub>2</sub> ou quantificação do carbono orgânico (PAUL e CLARK, 1996).

### 3.3. Degradação do Polietileno

Polímeros podem ser degradados por vias térmicas, oxidativas, químicas, radioativas, mecânicas e biológicas (ALBERTSSON *et al.*, 1987). O PE e demais polímeros sintéticos são degradados naturalmente em escala de tempo inviável à recuperação do ambiente pela sociedade humana. A resistência do PE à degradação ambiental está relacionada à sua hidrofobicidade, alta massa molecular e ausência de grupos funcionais reconhecíveis por sistemas enzimáticos (CHIELLINI *et al.*, 2003). Assim, a procura por formas de degradar mais rapidamente este material é intensa e contínua.

O primeiro passo na degradação natural do PE envolve foto-oxidação. A foto-oxidação causa quebras de ligações, aumentando a porção de baixa massa molecular do polímero, além de aumentar sua hidrofiliabilidade, por introduzir grupos carbonila na matriz polimérica. Os grupos carbonila surgem a partir da absorção de luz ultravioleta pelo polímero, formando radicais livres. Eventualmente, oxigênio é absorvido e hidroperóxidos são formados, sendo os produtos finais destas reações os grupos carbonila (ALBERTSSON e KARLSSON, 1987). Assim, o material é mais facilmente atacado pelos microrganismos, uma vez que os átomos de carbono destes grupos estão disponíveis e acessíveis ao ataque enzimático, devido ao surgimento de regiões polares na cadeia polimérica e às mudanças ocorridas na superfície originalmente hidrofóbica do polímero.

A formação de grupos carbonila ocorre principalmente durante a foto-oxidação. O processo de oxidação é otimizado a altas temperaturas (ALBERTSSON

e KARLSSON, 1990; JAKUBOWICZ, 2003). Assim, sistemas bióticos e abióticos não diferem em termos de mudanças no polímero até a formação destes grupos. Após este período, o calor e a microbiota agem, fazendo com que o sistema biótico apresente modificações estruturais não encontradas no sistema abiótico, como é o caso de grupos éster e duplas ligações (ALBERTSSON e KARLSSON, 1990). Porém, duplas ligações terminais podem estar presentes também em sistemas abióticos, após a foto-oxidação (GILAN *et al.*, 2004). Ademais, a formação de éster pode ocorrer também pela continuidade do processo de oxidação abiótica (ALBERTSSON *et al.*, 1987). O surgimento de grupos éster tem grande importância na susceptibilidade de um polímero à biodegradação, uma vez que as esterases, enzimas que hidrolisam estas ligações, estão presentes na natureza (ALBERTSSON *et al.*, 1987). Em sistemas bióticos, podem surgir também alcoóis, como resultado da oxidação de grupos metila terminais de ramificações de cadeia pelos microrganismos (WEILAND *et al.*, 1995).

O processo de degradação de um polímero é iniciado na fase amorfa do mesmo. As lamelas cristalinas apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio, o que dificulta a foto e termo-oxidação. A oxidação do polímero se restringe, então, à fase amorfa interlamelar do mesmo (WEILAND *et al.*, 1995).

Por meio da oxidação abiótica, ocorre fragmentação da macromolécula em pedaços de menor massa molecular. Uma vez oxidado e fragmentado em produtos de menor massa molecular, o PE começa a ser bioassimilado (JAKUBOWICZ, 2003). Assim, o índice de carbonila de amostras de PE oxidadas e submetidas ao biotratamento cai conforme o tempo de incubação é prolongado, devido ao consumo destes grupos pelos microrganismos (ALBERTSSON *et al.*, 1987).

A ação de microrganismos sobre o PE é análoga à que ocorre em parafinas. Nesse processo, o alcano é oxidado a um ácido carboxílico. Este passa pelo processo de  $\beta$ -oxidação que, reagindo com coenzima A, remove dois fragmentos de carbono da molécula carboxílica. Os dois fragmentos de carbono, acetil-SCoA, entram no ciclo do ácido cítrico, no qual são produzidos dióxido de carbono e água. O número de moléculas de CO<sub>2</sub> liberado é igual ao número de átomos de carbono na cadeia polimérica (ALBERTSSON *et al.*, 1987).

Weiland *et al.* (1995) observaram amostras de PEBD, com aditivo pró-oxidante acetilacetato de cobalto, que catalisa a termo-oxidação. As amostras

termotratadas e incubadas em sistemas bióticos e abióticos não apresentaram diferenças até 83 dias de incubação. No entanto, após 150 dias, ocorreu redução significativa da massa molecular das amostras incubadas em sistemas abióticos, o que pode ser atribuído à termo-oxidação. As amostras incubadas em sistemas bióticos, por sua vez, apresentaram aumento na massa molecular, devido à eliminação das cadeias de baixa massa molecular pelos microrganismos, e o índice de carbonila diminuiu nesse período. A eliminação, devido ao consumo pelos microrganismos, de cadeias pequenas oxidadas, situadas na fase amorfa, foi evidenciada também pelo aumento da cristalinidade das amostras em sistemas bióticos.

Desta forma, pode-se dizer que, na degradação do PE, etapas abióticas contribuem e são essenciais para a degradação total. No entanto, levando-se em consideração todo o processo de degradação, sistemas bióticos evidentemente apresentam maior eficiência (ALBERTSSON e KARLSSON, 1988). No início, os principais agentes de degradação são a luz ultravioleta, o calor e outros agentes oxidantes. Assim que grupos polares são formados, as cadeias podem ser atacadas pelos microrganismos que degradam os pequenos fragmentos de cadeias de PE, até seus produtos finais, gás carbônico e água (ALBERTSSON *et al.*, 1987; ALBERTSSON e KARLSSON, 1990). Irradiação com luz UV e calor otimiza, de fato, a oxidação abiótica. O índice de carbonila cresce com o aumento do tempo de irradiação, até um limite, a partir do qual o índice decresce. A relação parabólica se repete quando analisado o índice de carbonila em função da evolução de CO<sub>2</sub> (ALBERTSSON *et al.*, 1987). Existe, portanto, uma estreita interação entre a oxidação abiótica de filmes poliméricos e sua biodegradação (WEILAND *et al.*, 1995). Devido a este forte sinergismo, a auto-oxidação e a biodegradação criam um efeito acumulativo que leva à deterioração final do polímero, em um processo dependente da presença de água (ALBERTSSON *et al.*, 1987).

O processo de completa degradação do polietileno e demais poliolefinas ocorre em três fases ou estágios, avaliando-se a evolução de CO<sub>2</sub> em um sistema. A primeira fase é constituída por uma taxa rápida e constante de degradação, dependente do ambiente; o material sofre mudanças até que um tipo de equilíbrio é estabelecido com o ambiente. No segundo estágio ocorre um declínio, caracterizado por baixa absorção de oxigênio, baixa evolução de CO<sub>2</sub> e mudanças lentas nas

propriedades mecânicas, cristalinidade e massa molecular do polímero. O terceiro estágio é marcado por uma rápida deterioração da estrutura; a degradação aumenta novamente e todas as propriedades mecânicas se perdem pouco a pouco, caminhando para o colapso final da estrutura, ou seja, a mineralização total do material (ALBERTSSON e KARLSSON, 1988). Os três estágios ocorrem também em polímeros biodegradáveis.

Albertsson e Karlsson (1990) chegaram a uma curva caracterizada por uma progressão linear nos primeiros 100 dias de biotratamento para PEAD e PEBD. Logo, ocorreu um declínio nítido na degradação de ambos os polímeros, seguido por um aumento progressivo na liberação de CO<sub>2</sub> nos sistemas que continham amostras de PEBD. Tal seqüência de eventos demonstra a ocorrência dos dois primeiros estágios para ambos os polímeros, e o início do terceiro estágio para PEBD. A estrutura dos polímeros explica as diferenças encontradas na taxa de degradação, pois o PEBD, sendo mais ramificado e, portanto, mais amorfo que o PEAD, é mais susceptível ao ataque microbiano, facilitando a ocorrência e observação dos três estágios. Além disso, a síntese do PEBD utiliza oxigênio como iniciador. Desta forma, catalisadores metálicos não são encontrados neste polímero, ou seja, a auto-oxidação não ocorre facilmente. Já no PEAD, pode ocorrer um processo auto-oxidativo desde o momento da fabricação do polímero, pois metais de transição são utilizados para a polimerização, e podem ficar resíduos metálicos na matriz polimérica (Albertsson e Karlsson, 1988, 1990).

No entanto, todo o processo de degradação do PE se dá de maneira muito lenta. Vários experimentos confirmam a lentidão do ataque enzimático ao PEAD e PEBD, mesmo após irradiação das amostras por luz ultravioleta (ALBERTSSON e KARLSSON, 1990; MATSUNAGA e WHITNEY, 2000; HAKKARAINEN *et al.*, 2003; HADAD *et al.*, 2005), ou termotratamento das amostras antes do biotratamento (WEILAND *et al.*, 1995; CHIELLINI *et al.*, 2003). O processo de biodegradação é afetado por vários fatores, como luz ultravioleta, calor, umidade, morfologia do material, área de superfície do material, antioxidantes, surfactantes, aditivos, massa molecular, presença de microrganismos, etc.

Um modo de acelerar a degradação do PE, otimizando sua utilização como fonte de carbono pelos microrganismos, é a substituição de parte da matriz do polímero por amido, formando blendas PE-amido. A utilização do amido pelos microrganismos aumenta a porosidade do material e a área superficial do filme,

aumentando assim a permeabilidade ao oxigênio. Existe, também, um polímero a base de PE, combinado com amido e com aditivos pró-oxidantes, em uma composição que visa otimizar a foto-oxidação, termo-oxidação e a biodegradação (GRIFFIN, 1973, 1974, 1988 *apud* HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

Testes de biodegradação com blendas de PE-amido mostram que, com o aumento da concentração de amido adicionado ao PE, a taxa de biodegradação aumenta, causando significativa perda de massa (RAJ *et al.*, 2004). No entanto, a concentração de amido deve ser muito alta para que ocorra, de fato, o ataque microbiano à matriz polimérica e, ainda assim, o ataque pode ocorrer apenas à fase da blenda correspondente ao amido (WEILAND *et al.*, 1995).

Os aditivos pró-oxidantes ganham espaço no mercado, formando os polímeros oxi-biodegradáveis. Estas formulações visam acelerar a degradação abiótica do material, essencialmente oxidativa, de modo a facilitar a degradação biótica. No processo oxidativo, variações na quantidade de oxigênio no sistema não alteram a taxa de degradação do polímero. Por outro lado, a quantidade de aditivo pró-oxidante tem efeitos na taxa de oxidação do polímero, isto é, menores quantidades de aditivos pró-oxidantes propiciam oxidação e conseqüente fragmentação mais lenta do polímero (JAKUBOWICZ, 2003).

A taxa de biodegradação de PEBD com aditivos pró-oxidantes pode aumentar quando o sistema é agitado, umedecido, e os microrganismos reinoculados. O PEBD com aditivos pró-oxidantes responde rapidamente à bioassimilação quando oxidado e fragmentado (CHIELLINI *et al.*, 2003).

Albertsson e Karlsson (1990) testaram amostras de PEAD, PEBD e PE com aditivo foto-sensível (palmitato férrico e óxido férrico), marcadas com  $^{14}\text{C}$  e enterradas em solo. Verificaram o efeito da irradiação de luz ultravioleta, e acompanharam a evolução de  $\text{CO}_2$  nos sistemas durante 10 anos. A taxa de degradação obtida foi, de fato, maior quando a amostra foi foto-tratada com luz UV por um período considerável (26 e 42 dias), antes de ser submetida ao biotratamento em solo. Além disso, de maneira geral, as amostras sem adição de sensibilizador UV apresentaram taxa de degradação muito mais lenta. Os autores observaram, também, que a taxa de degradação por unidade de massa nos diferentes sistemas não era constante, comprovando que a quantidade de polímero no sistema afeta a taxa de degradação. Alguns sistemas foram enriquecidos com

surfactantes, adição que aumentou a taxa de degradação do PE, por sua ação na hidrofobicidade da superfície polimérica.

Ensaio de biodegradação em solo foram realizados por Orhan *et al.* (2004), em sistemas contendo amostras de PEAD, PEBD e polietileno contendo amido e aditivos pró-oxidantes (ésteres de ácido graxo auto-oxidável, agentes catalíticos e metais de transição). Verificaram que PE contendo amido e pró-oxidantes apresentou maior perda de massa, seguido por PEBD; a perda de massa de PEAD foi bastante tardia. Em relação à microbiota dos sistemas, o crescimento bacteriano foi inibido pela presença de PEAD e PEBD. Já o crescimento fúngico ocorreu satisfatoriamente nos sistemas que continham PEBD e PE com amido e pró-oxidantes, verificado pela queda de pH, que ocorreu devido à acumulação de ácidos orgânicos e gases resultantes da biodegradação. As propriedades mecânicas foram severamente modificadas em PE com amido e pró-oxidantes, seguido por PEBD e, por último, PEAD. Além disso, bandas de carbonila apareceram nas amostras de PEBD e de PE com amido e pró-oxidantes, mas estavam ausentes nas amostras de PEAD. Concluíram, assim, que PEAD tem alta resistência às condições do solo, PEBD apresenta pouca degradação e PE com amido e pró-oxidantes apresenta degradação mais intensa e bastante satisfatória.

Algumas outras formas foram desenvolvidas para aumentar a biodegradabilidade do PE, como copolimerização com álcool vinílico, com unidades de grupos éster e de grupos carbonila (HAKKARAINEN *et al.*, 2003). Estes grupos, por serem colocados na cadeia no momento da polimerização, propiciam uma rápida resposta do PE à oxidação e conseqüente biodegradação.

A área de superfície tem importante influência na degradação. A foto-oxidação está limitada a reações na superfície polimérica ou perto dela, pelo que fatores como cristalinidade e orientação também têm importância. Os produtos da foto-oxidação servem como iniciadores ou carreadores para a termo-oxidação, e têm os mesmos efeitos na biodegradação. A oxidação catalisada por metais e a biodegradação são, também, reações que ocorrem principalmente na superfície polimérica (ALBERTSSON e KARLSSON, 1990). Para que a biodegradação ocorra, é necessária a colonização da superfície polimérica pelos microrganismos, com formação de biofilme, de modo que estes utilizem o substrato. O PE é um substrato sólido não solúvel e apolar, o que dificulta a formação de biofilme (GILAN *et al.*, 2004). Além disso, a energia de superfície do PE é baixa, o que causa uma

formação bastante pobre de colônias microbianas (MATSUNAGA e WHITNEY, 2000). No entanto, a utilização de pré-tratamentos pode melhorar significativamente estas condições. Após tratamento com luz UV, o componente polar da tensão superficial de PEBD aumenta até três vezes, aumentando a hidrofiliabilidade do material e melhorando as condições para a colonização (KOUTNY *et al.*, 2009). Na superfície de amostras termo-oxidadas, o crescimento microbiano é inversamente proporcional à massa molecular, ou seja, o crescimento microbiano é maior em amostras de menor massa molecular, independentemente de outros parâmetros (WEILAND *et al.*, 1995).

Matsunaga e Whitney (2000) trataram filmes de PEBD com luz UV e descarga corona, e avaliaram os efeitos destes tratamentos no processo de colonização microbiana. Confirmaram que ambos os pré-tratamentos aumentaram a energia de superfície, medida através dos ângulos de contato das amostras; oxidaram a superfície do PEBD, criando grupos carbonila, e enriqueceram a colonização microbiana, como resultado da molhabilidade da superfície polimérica. Crescimento significativo das colônias foi observado para *Fusarium sp.*, *Paecilomyces variotii* e *Trichoderma longibrachiatum*. O tratamento por descarga corona foi mais efetivo e prático que o tratamento por UV, em termos de velocidade e qualidade de modificação das características dos filmes de PEBD. No entanto, a descarga corona não teve grandes efeitos na força tênsil e no alongamento até a fratura, enquanto a luz UV causou séria deterioração física no filme, demonstrando que a luz UV é capaz de modificar não só a superfície, como também a estrutura interna dos filmes.

Uma determinada cepa de *Rhodococcus ruber* é também capaz de colonizar e degradar satisfatoriamente a superfície de PEBD, causando uma perda de até 8% do peso seco do polímero em 4 semanas. Ocorrem interações hidrofóbicas entre a parede da bactéria e a superfície do polímero, o que facilita a adesão de *R. ruber* ao PE, uma vez que a bactéria é capaz de formar envelopes hidrofóbicos e metabolizar longas moléculas não polares (GILAN *et al.*, 2004; KOUTNY *et al.*, 2009). Grupos carbonila e duplas ligações surgem no processo de foto-oxidação, obtida através de pré-tratamento com luz UV, e o índice de duplas ligações e de carbonila diminui após o biotratamento com *R. ruber*, devido ao consumo destes grupos pela bactéria (GILAN *et al.*, 2004).

Sudhakar *et al.* (2007) comprovaram a eficiência de bactérias marinhas (*Bacillus spp.*) na degradação de PEBD, PEAD e PEBD com amido termotratados.

Foi observada perda de massa, diminuição da força tênsil e redução do ângulo de contato. No estudo, PEAD mostrou-se mais resistente, seguido por PEBD, enquanto a blenda de PEBD-amido sofreu maiores alterações durante os testes de degradação.

*Penicillium simplicissimum* YK é um fungo capaz de utilizar PEAD como fonte de carbono. Em sistemas contendo PEAD irradiado por luz UV e tratado quimicamente com ácido nítrico quente, o crescimento de *P. simplicissimum* YK é mais acelerado, em relação ao PEAD não pré-tratado. As hifas do fungo são mais efetivas na biodegradação do que os esporos, pois enzimas extracelulares parecem ajudar na rápida degradação do material. Logo, o tempo de degradação do PEAD por *P. simplicissimum* YK depende da fase de crescimento em que o fungo se encontra. Além disso, *P. simplicissimum* YK é capaz de quebrar duplas ligações surgidas durante os processos de pré-tratamento dos filmes (YAMADA-ONODERA *et al.*, 2001).

Salomão (2006) avaliou a colonização da superfície polimérica de PEAD por fungos. Observou que o pré-tratamento dos filmes por luz UV acarreta em um maior crescimento dos fungos. Os microrganismos identificados foram *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium* spp., *Gliocadium* spp., *Mucor* spp. e *Cladosporium* spp.; os quatro primeiros foram selecionados em função de seu maior crescimento sobre o filme. Constatou-se, também, que a degradação do filme de PEAD não é afetada pela presença de outra fonte de carbono no meio, e que, na presença de PEAD, observam-se altos níveis de enzima peroxidase e alterações significativas no filme polimérico após o biotratamento.

Uma bactéria termofílica, *Brevibacillus borstelensis*, é capaz de degradar PEBD, sendo ele a única fonte de carbono em um sistema ou estando presente em um sistema com outras fontes de carbono. A irradiação do polímero com luz UV otimiza a formação de biofilme sobre o polímero, aumentando, conseqüentemente, a taxa de degradação do material pela bactéria. No entanto, não se observa diferença entre PEBD com e sem aditivos pró-oxidantes, no que diz respeito à colonização por *B. borstelensis*. Além disso, *B. borstelensis* é capaz de utilizar fragmentos de alta massa molecular de PEBD não irradiado, mostrando-se eficiente na degradação de filmes de PEBD não modificados (HADAD *et al.*, 2004).

Recentemente foram isolados microrganismos capazes de crescer sobre a superfície de PEBD contendo compostos organometálicos como aditivos pró-

oxidantes. *Pseudomonas* e *Rhodococcus* foram os gêneros mais encontrados, seguidos por *Flavobacterium*, *Delftia* e *Ralstonia*. As cepas isoladas não se mostraram significativamente hidrofóbicas, com exceção de *Rhodococcus*. De maneira geral, grupos carbonila, carboxila e hidroxila, capazes de estabelecer interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, presentes na superfície do PEBD oxidado, mediam as interações entre a superfície polimérica e a da célula microbiana. *Pseudomonas* e *Rhodococcus* produzem substâncias extracelulares que agem como surfactantes, atuando como um adesivo entre a célula e o polímero, o que justifica o maior crescimento destes gêneros. Nenhum fungo ou levedura foi isolado, o que pode refletir a maior afinidade de bactérias para atacar e crescer na superfície do polietileno oxidado (KOUTNY *et al.*, 2009). Lee *et al.* (1991) constataram esta maior afinidade de bactérias no processo de degradação de filmes de PE, por meio de testes em cultura pura de *Streptomyces* spp. e *Phanerochaete chrysosporium*. As espécies de *Streptomyces* testadas mostraram-se muito eficientes na degradação de filmes de PE contendo amido e pró-oxidantes, enquanto *P. chrysosporium* não foi capaz de biodegradar os filmes.

### 3.4. Métodos de estudos de biodegradação

A biodegradabilidade de um material é considerada uma característica do mesmo, sendo, portanto, testada por métodos científicos. Nestas metodologias, valores ótimos de umidade, temperatura, pH, etc. são estabelecidos, apesar da necessidade de representatividade das condições, visando as condições reais. Além disso, os testes devem oferecer resultados reproduzíveis e informações que permitam a previsão da degradação do material, ou de fatores que influenciam o processo.

Levando-se em consideração os testes padronizados para avaliar a biodegradabilidade de um material, pode-se dizer que este é biodegradável apenas em relação a condições ambientais específicas, ocorrendo a biodegradação em grau e tempo aceitáveis. Sem dúvida, testes que incluem a exposição a ambientes naturais trazem informações mais confiáveis e aplicáveis sobre o destino do polímero em situações reais. Além disso, é importante saber o destino final de todos

os componentes e identificar os produtos intermediários e finais da degradação, de modo a compreender todo o processo de degradação.

É importante, também, a realização de testes de toxicidade, nos quais se avaliam os efeitos biológicos dos compostos formados durante a degradação do material. Alguns organismos como plantas terrestres, peixes e diplópodos são considerados organismos padrão para a realização destes testes.

Propriedades mecânicas (tensão), químicas (redução da massa molecular, mudanças de grupos funcionais) ou biológicas (evolução de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>, balanço carbônico) podem ser medidas e usadas como indicadores de que o polímero passou por degradação. Modificações de natureza macromolecular como mudanças das propriedades mecânicas, perda de massa ou alterações de massa molecular indicam apenas os primeiros estágios de biodegradação. A massa molecular e a distribuição da massa molecular mudam como resultado de cisão de cadeia, mas não indicam necessariamente a ocorrência de biodegradação com mineralização final do material (HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

Diversas características e propriedades das amostras de filmes poliméricos devem ser analisadas após a realização de ensaios de biodegradação. Técnicas como espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do UV-visível, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, medidas do ângulo de contato, medidas da força tênsil e do alongamento até a fratura, são usadas para avaliar as possíveis alterações ocorridas no polímero em decorrência de sua exposição ao processo de biodegradação.

#### **3.4.1. Plaqueamento em ágar**

O teste de plaqueamento é usado para determinar se microrganismos são capazes de crescer sobre o material polimérico. Consiste na inoculação de espécies de microrganismos, na presença do polímero, sob condições favoráveis de crescimento. Um resultado positivo indica que o microrganismo coloniza o substrato, mas não significa que o material seja biodegradável, uma vez que o crescimento dos microrganismos pode estar relacionado à presença de impurezas, contaminantes ou frações oligoméricas presentes no polímero. Assim, análises adicionais (absorção na região do infravermelho e UV-visível, medidas de massa molar, etc.) devem ser

feitas para verificar as possíveis alterações ocorridas no polímero (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

### **3.4.2. Ensaio enzimático**

Em ensaios enzimáticos, o polímero é adicionado a um sistema contendo um ou alguns tipos de enzimas. Trata-se de um método importante para examinar a cinética da despolimerização e/ou a liberação de oligômeros e monômeros. No entanto, alguns erros podem ocorrer pela presença de outras enzimas no sistema ou pela redução da atividade, por diversos fatores, das enzimas testadas (HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

### **3.4.3. Evolução de CO<sub>2</sub>**

Testes respirométricos são usados para avaliar a atividade microbiana aeróbia, através da medida da utilização de oxigênio, uma vez que a biodegradação aeróbia requer oxigênio para a oxidação de compostos e formação de seus constituintes inorgânicos, como água e gás carbônico (HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

A evolução de gás carbônico ou de metano é um parâmetro direto pra avaliar a mineralização. Através dos testes respirométricos, a liberação destes compostos é medida por titulações, que oferecem inferências sobre a atividade microbiana em sistemas que contêm o polímero e em sistemas nos quais o polímero está ausente. A marcação com <sup>14</sup>C em polímeros permite distinguir o CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> produzido pela metabolização do polímero do CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> gerado por outras fontes de carbono presentes no meio testado, como solo ou meio de cultura (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

### **3.4.4. Enriquecimento do solo**

O teste de soterramento do material polimérico em solo é feito, em laboratório, utilizando-se solo peneirado e muitas vezes enriquecido com inóculo de microrganismos ou com compostagem. Trata-se de um teste relativamente demorado, pois tem o objetivo de simular minimamente condições naturais para a

deterioração dos polímeros. É possível, através deste método, selecionar espécies de microrganismos capazes de crescer sobre o filme polimérico em solo (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

#### **3.4.5. Teste de biodegradação anaeróbia**

A biodegradação inerente que ocorre em polímeros submetidos a condições anaeróbias é testada em lodo com presença de fermentação anaeróbia. Os gases liberados, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, são medidos para avaliar o processo (HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

a. Polímeros:

PEBD: Polietileno de baixa densidade; densidade 0,912 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>; temperatura de fusão 102 a 112°C.

PEAD: Polietileno de alta densidade; densidade 0,950 a 0,968 g/cm<sup>3</sup>; temperatura de fusão 125 a 135°C.

b. Solo: coletado na UNESP - Campus Rio Claro.

c. Equipamentos utilizados:

- Balança analítica.
- Medidor de pH.
- Prensa hidráulica com aquecimento.
- Fonte UV: lâmpada de mercúrio comum, 400W.
- Fonte de calor: estufa com temperatura controlada.
- Suporte universal com garras para expor os filmes ao sol.
- Espectrofotômetro IR (FTIR).
- Espectrofotômetro UV-visível.
- Microscópio eletrônico (MEV).
- Aparelhagem para medidas de ângulo de contato.

### 4.2. Metodologia

#### 4.2.1. Preparo dos filmes

Os filmes de polietileno (PEAD e PEBD) foram preparados por fusão em prensa hidráulica com aquecimento marca SOLAB, modelo SL-099.

Alguns testes foram realizados para adequar as condições de preparo dos filmes. Assim, os filmes de PEAD foram preparados pesando-se 0,2 g do polímero em pellets e submetendo-os à temperatura de 130° C, peso de uma tonelada,

permanecendo na prensa por cinco minutos. Preparou-se os filmes de PEBD pesando-se 0,2 g do polímero em pellets e submetendo-os à temperatura de 120° C, peso de uma tonelada, permanecendo na prensa por cinco minutos.

Após a preparação dos filmes poliméricos, mediu-se sua espessura e massa. Os filmes de PEAD apresentaram valores de espessura entre 50 e 60 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e massa entre 0,0950 e 0,1050 gramas. Os filmes de PEBD apresentaram entre 70 e 80  $\mu\text{m}$  de espessura e massa de 0,1250 a 0,1400 gramas.

#### **4.2.2. Tratamento térmico**

Os filmes de polietileno foram termicamente tratados em uma estufa de alta potência a 65°. Duplicatas de PEAD e de PEBD foram expostas ao calor durante 40 e 50 horas.

#### **4.2.3. Fototratamento**

Uma fonte de luz UV foi colocada em um sistema fechado com ventilação e exaustão apropriadas. No sistema, as amostras dos filmes foram colocadas em suportes situados a 30 cm da fonte.

O fototratamento foi feito nas duplicatas de PEAD e de PEBD por irradiação com lâmpada de mercúrio de 400W, durante 40 e 50 horas.

#### **4.2.4. Exposição ao sol**

Os filmes foram expostos à luz e calor do sol em duplicatas de PEAD e PEBD, durante 40 e 50 horas, utilizando-se um suporte universal com garras. A exposição ocorreu apenas em dias ensolarados e no período entre 10:00 e 16:00 horas.

#### **4.2.5. Biotratamento em solo**

O solo, coletado no Campus da UNESP - Rio Claro, foi peneirado e colocado em caixa de plástico. Foi feita caracterização do solo por cálculos de pH e

quantidade de matéria orgânica. As amostras de filmes termotratadas, fototratadas, tratados em luz solar e não tratadas (controle) foram enterradas na caixa, em duplicatas. A figura 1 apresenta o esquema utilizado para o biotratamento, constituído de uma caixa plástica (aproximadamente 70x40 cm) e um sistema de irrigação por um galão de água ligado a um tubo ramificado, cujas extremidades gotejavam água no sistema, através de controle por pequenas torneiras.

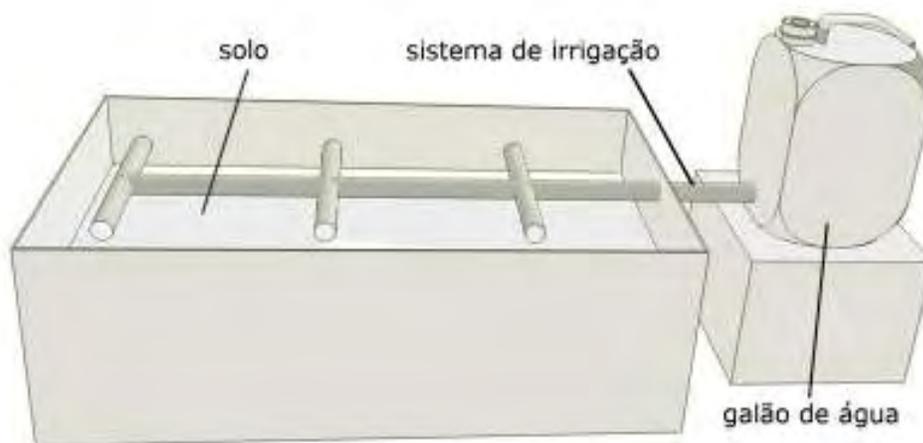


Figura 1: Esquema representativo do sistema de biotratamento.

O sistema foi mantido a temperatura ambiente por 150 dias. Durante este período, a umidade do solo foi controlada por sistema de gotejamento e os cálculos de umidade foram feitos periodicamente durante o experimento, bem como as medidas de temperatura do solo (a cada 20 dias).

Após esse período, os filmes foram retirados, lavados com água corrente, secos em papel de filtro e colocados em dessecador a vácuo por 24 horas. As amostras foram submetidas a diferentes análises estruturais e morfológicas, para comparação entre si e com os filmes originais.

#### **4.2.6. Medidas de umidade**

A umidade do solo presente no sistema de biotratamento foi medida periodicamente. A cada 20 dias, retirava-se 5,0g de solo do sistema, colocados em cadinhos e levados à estufa a 105° C por 24 horas, para secagem. Após esfriamento

em dessecador, pesava-se a amostra a fim de determinar a umidade do solo, por diferença de massa. As medidas foram feitas em duplicatas.

#### **4.2.7. Medidas de pH**

Foram feitas três medidas de pH do solo presente no sistema de biotratamento (inicial, intermediária e final), utilizando-se pHmetro marca Digimed, modelo DMPH-1.

A solução de solo foi preparada pesando-se 10,0g de solo triturado e peneirado e adicionando-se 25 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$ . Após agitação por 30 minutos e repouso por 30 minutos, foi possível determinar o pH da solução. Estas medidas foram feitas em duplicatas.

#### **4.2.8. Medidas do teor de matéria orgânica**

O teor de matéria orgânica inicial, intermediário e final foi determinado por calcinação em mufla, pesando-se 2,0g de solo, colocado em cadinho e submetido a  $600^\circ\text{C}$ , por 4 horas. Estas medidas foram feitas em duplicatas.

A calcinação em mufla queima o material orgânico, restando o inorgânico. Por diferença de massa, é possível determinar o teor de matéria orgânica das amostras de solo.

#### **4.2.9. Perda de massa**

As massas dos filmes, antes e após os tratamentos, foram obtidas em balança analítica da marca CHYO modelo JK 200.

#### **4.2.10. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)**

As medidas foram feitas em espectrofotômetro IR com transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo FTIR – 8300, com resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.11. Espectroscopia de absorção no UV- visível (UV-vis)

Todas as amostras de filmes de polietileno foram medidas por absorção óptica em espectrofotômetro UV-visível de marca Shimadzu, modelo UV – 2401PC, na faixa de 200 a 800 nm.

#### 4.2.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma amostra de cada duplicata (selecionada aleatoriamente) foi cortada, metalizada com ouro (metalizador MED 010 Balzers) e acoplada a suportes com fita de carbono. As análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura modelo Zeiss DSM 940 A (ESALQ – USP).

#### 4.2.13. Medidas do ângulo de contato

Todos os filmes tiveram seus ângulos de contato determinados, utilizando-se para isso uma gota de água sobre o filme polimérico. A figura 2 esquematiza o método utilizado para medir o ângulo de contato, segundo Deshmukh (2003).

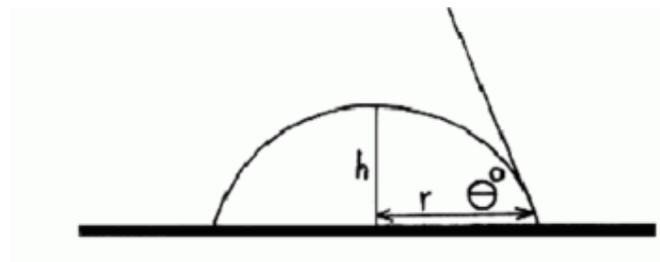


Figura 2: Esquema de medição de ângulo de contato da gota sessil sobre superfície dos filmes poliméricos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização do solo

Considerando-se a importância da temperatura, umidade, pH e teor de matéria orgânica sobre a população microbiana do solo, estes parâmetros foram avaliados a diferentes tempos de experimentação.

Na figura 3 apresenta-se a variação dos valores de temperatura e umidade obtidos durante o biotratamento.

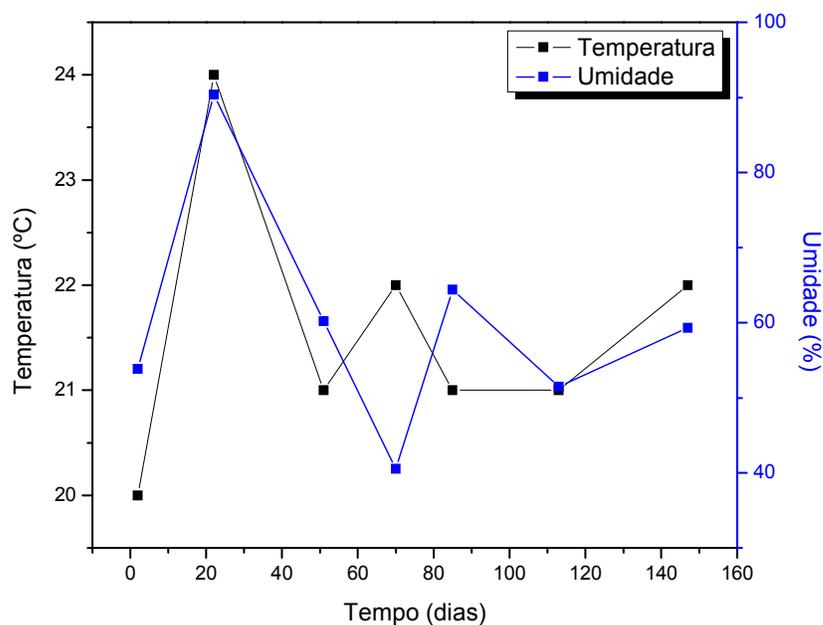


Figura 3: Umidade e temperatura do solo em função do tempo, durante o biotratamento.

A quantidade de água presente no solo afeta não somente a umidade disponível para os organismos como também o estado de aeração, a natureza e quantidade de substâncias solúveis, a pressão osmótica e o pH do solo. A temperatura do solo, por sua vez, tem influência sobre a taxa de metabolismo dos organismos e sobre as características físico-químicas do ambiente, como pressão,

potencial redutor, difusão, viscosidade, tensão superficial, etc. (PAUL e CLARK, 1996).

A temperatura do sistema apresentou pequenas variações. Verificou-se uma maior variação durante os primeiros 20 dias. Isto pode estar relacionado a variações da temperatura do ambiente e à atividade microbiana durante o período inicial de adaptação, levando a pequenas alterações metabólicas nos microrganismos.

A umidade do solo apresentou variações, apesar de mantida por sistema de gotejamento. Particularmente, no período entre 20 e 70 dias, observou-se uma diminuição de 50%, que pode estar relacionada à umidade do ar.

Na tabela 1 apresentam-se os valores de pH e porcentagem de matéria orgânica medidos no início, após 60 dias (intermediário) e aos 150 dias de experimento (final).

Tabela 1: Medidas de pH e porcentagem de matéria orgânica do solo durante o biotratamento.

	<i>pH</i>	<b>Matéria Orgânica (%)</b>
<b>Inicial</b>	6,30	57,86
<b>Intermediária</b>	5,65	49,74
<b>Final</b>	5,30	53,04

De maneira geral, solos são naturalmente ácidos, devido à presença de vários ácidos orgânicos, como ácidos húmicos, e inorgânicos, como o ácido nítrico, cujo ciclo, intrínseco ao processo de ciclagem de matéria, ocorre em pH entre 4,0 e 6,0 (PAUL e CLARK, 1996). Além disso, a maioria das enzimas microbianas tem sua atividade dependente da presença de íons  $H^+$  (LYNCH, 1986). Durante o biotratamento, o pH do solo não variou significativamente, mantendo-se entre os valores comuns de pH de solos naturais.

A matéria orgânica do solo sofreu pequenas alterações, que podem decorrer da atividade microbiana do solo, mesmo que não ocorra biodegradação do polietileno no sistema.

## **5.2. Aspecto macroscópico e perda de massa**

O aspecto macroscópico, como coloração, presença ou ausência de furos e irregularidades na superfície polimérica, etc., não foi significativamente alterado após

o biotratamento. Na figura 4 apresenta-se a caixa, na qual os filmes foram biotratados, no momento da retirada dos mesmos após 120 de experimentação. Na figura 5 é possível observar alguns filmes de PE recém retirados do sistema de biotratamento, estando ainda em contato com partículas de solo. Macroscopicamente, as amostras apresentaram-se intactas após o tratamento. Além disso, não foi observada perda de massa significativa em nenhuma amostra.

O PE, por ser um polímero sintético extremamente resistente, é capaz de persistir no ambiente por décadas. É possível observar alterações visíveis macroscopicamente e perda de massa significativa em estudos mais longos, de aproximadamente um ano, trabalhando com culturas puras (GILAN *et al.*, 2004; HADAD *et al.*, 2004; LEE *et al.* 1991; Salomão, 2006; SUDHAKAR *et al.*, 2007; YAMADA-ONODERA *et al.*, 2001). Em culturas puras, as condições são muito diferentes das naturais, favorecendo o processo de colonização e degradação do material testado, uma vez que ocorre a seleção de microrganismos, que não enfrentam processos ecológicos naturais como a competição entre espécies e a disponibilidade de inúmeras outras substâncias para sua alimentação.

Testes de biodegradação que simulem condições naturais devem ser feitos em períodos muito longos para que o PE sofra alterações conspícuas. Em solo, Albertsson e Karlsson (1990) conseguiram observar alterações significativas que demonstraram a ocorrência dos três estágios na degradação do PE. Estes autores acompanharam um sistema de biotratamento durante 10 anos, o que mostra a resistência do material à degradação em condições naturais.



Figura 4: Filmes de polietileno sendo retirados do sistema de biotratamento.



Figura 5: Amostras de polietileno logo após a retirada do sistema de biotratamento.

Orhan *et al.* (2004) observaram alterações macroscópicas e perda de massa significativas em amostras de PEAD, PEBD e PEBD com aditivos pró-oxidantes em período mais curto, de 15 meses, não chegando, porém, a observar o último estágio de degradação.

Neste sentido, pode-se dizer que alterações macroscópicas e deterioração física que envolva perda de massa não ocorreriam de nenhuma maneira em solo durante um período de apenas 150 dias.

### **5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A utilização do microscópio eletrônico de varredura permite observar possíveis alterações da morfologia superficial do material.

Na figura 6 apresentam-se as micrografias das amostras de PEAD e PEBD originais, submetidas a 50 horas de exposição à luz UV, seguidas pelo biotratamento. Esta seqüência foi considerada a mais extrema, devido à oxidação abiótica que poderia ocorrer por ação de raios UV durante o foto-tratamento por maior período de tempo.

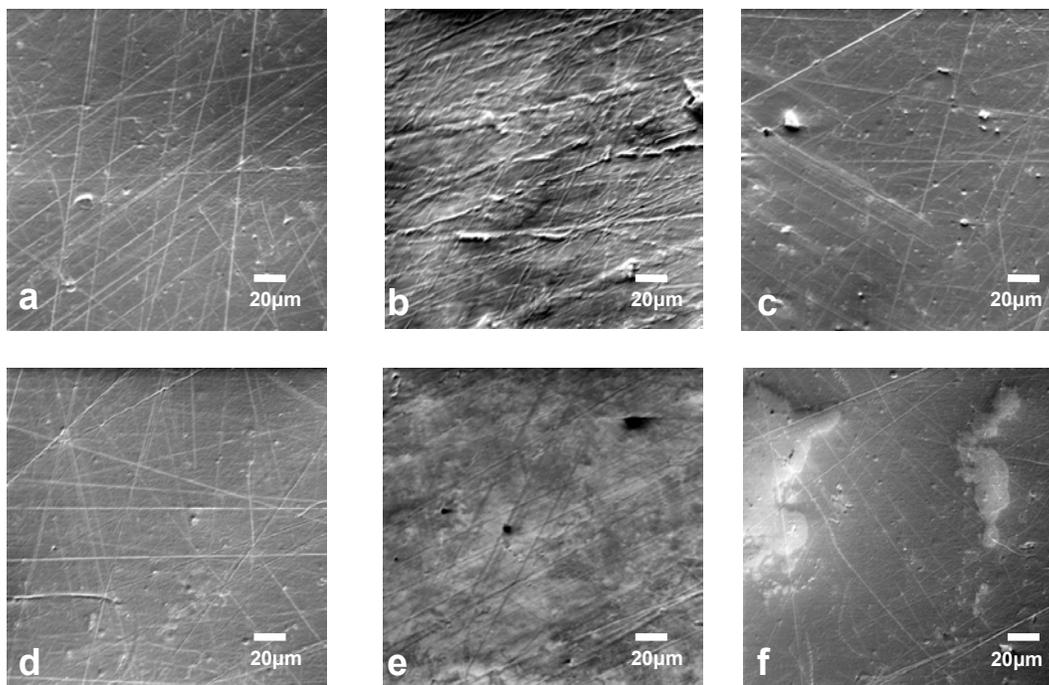


Figura 6: Micrografias eletrônicas da superfície de filmes de (a) PEAD original; (b) PEAD submetido a 50 horas de fototratamento; (c) PEAD submetido a 50 horas de fototratamento e a 150 dias de biotratamento; (d) PEBD original; (e) PEBD submetido a 50 horas de fototratamento; (f) PEBD submetido a 50 horas de fototratamento e a 150 dias de biotratamento.

Os riscos, manchas e irregularidades de superfície que se observam nas micrografias provêm da prensa hidráulica e do filme de Kapton que foram utilizados para a preparação dos filmes de PE. Não foi possível constatar alterações, como furos, fraturas ou descamação da superfície por ação microbiana, devido ao curto período de tratamento. Albertsson e Karlsson (1990) constataram mudanças na superfície polimérica em amostras irradiadas com luz UV por 26 e 42 dias e biotratadas por 10 anos, períodos de tempo muito mais longos que aqueles adotados neste estudo. Weiland *et al.* (1995) observaram modificações em um período de 150 dias, porém, apenas em amostras de PEBD com aditivo pró-oxidante. Assim, a análise microscópica da superfície polimérica permite constatar a resistência do PEAD e PEBD.

#### 5.4. Medidas do ângulo de contato

O ângulo de contato é uma medida da molhabilidade de um material. Materiais hidrofílicos apresentam ângulo de contato menor e materiais hidrofóbicos, maior ângulo de contato.

O PE, por ser uma poliolefina, é uma substância apolar e, portanto, hidrofóbica (HAKKARAINEN *et al.*, 2003).

Matsunaga e Whitney (2000) verificaram diminuição do ângulo de contato em amostras de PEBD pré-tratadas com luz UV e descarga corona. Estes tratamentos oxidaram a superfície do PEBD e facilitaram a colonização microbiana, refletindo um aumento da molhabilidade da superfície polimérica.

Sudhakar *et al.* (2007) comprovaram a eficiência de microrganismos marinhos na degradação do PE. Observaram, entre outras alterações, redução do ângulo de contato. No estudo, o ângulo de contato para o PEAD apresentou menos modificações, seguido por PEBD, enquanto a blenda de PEBD-amido sofreu diminuição drástica de seu ângulo de contato.

Nas tabelas 2 e 3 apresentam-se os valores de ângulo de contato de PEAD e PEBD, respectivamente.

Tabela 2: Valores dos ângulos de contato das amostras de PEAD, para o filme original e submetidos aos diferentes tratamentos.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de contato <math>\gamma</math></b>
Original	83,55
Fototratada com luz UV	81,10
Foto e biotratada	82,57
Termotratada a 65°C	82,64
Termo e biotratada	74,84
Tratada ao sol	78,93
Tratada ao sol e biotratada	78,12

Tabela 3: Valores dos ângulos de contato das amostras de PEBD, para o filme original e submetidos aos diferentes tratamentos.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de contato <math>\gamma</math></b>
Original	87,71
Fototratada com luz UV	84,54
Foto e biotratada	79,54
Termotratada a 65°C	86,93
Termo e biotratada	82,92
Tratada ao sol	85,87
Tratada ao sol e biotratada	80,44

Em PEAD, o valor do ângulo de contato da amostra termo e biotratada diminuiu mais do que nas demais amostras. Já em PEBD, as amostras submetidas aos três pré-tratamentos (foto, termo e luz UV) e biotratadas apresentaram diminuição do ângulo de contato. Verifica-se que os tratamentos podem aumentar a hidrofiliabilidade da superfície polimérica. Este resultado pode otimizar a colonização de microrganismos e conseqüente degradação do PE, pois a atividade enzimática depende da disponibilidade de água para hidrolisar as cadeias poliméricas. Aparentemente, o PEAD se mostra mais hidrofóbico do que o PEBD. O PEAD possui estrutura mais cristalina com cadeias lineares altamente empacotadas, enquanto o PEBD é mais amorfo, apresentando numerosas ramificações e, portanto, carbonos terciários que, segundo Arcana *et al.* (2006), que realizou estudos com polipropileno e poli(hidroxibutirato), são mais facilmente oxidados.

### **5.5. Espectroscopia de absorção no infra-vermelho (FTIR)**

Neste trabalho, os processos de foto, termo e biotratamento também foram avaliados através da espectroscopia de absorção no infra-vermelho, para verificar possíveis modificações na estrutura dos polímeros, causadas pela degradação abiótica (induzida pela temperatura e radiação UV) e degradação biótica.

As medidas de FTIR foram analisadas para os filmes originais e comparados com os diferentes tratamentos.

Os espectros de PEAD e PEBD foram normalizados pela intensidade de absorbância de uma banda considerada de padrão interno em  $1463\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento dos grupos  $\text{CH}_2$ , segundo Hadad *et al.* (2005).

Foram consideradas alterações espectrais como aumento ou diminuição de intensidade (mais que 10%), deslocamento, aparecimento e desaparecimento de banda(s).

Na figura 7 apresentam-se os espectros de FTIR na região de 3300 a 400  $\text{cm}^{-1}$  da amostra de PEBD original, após 50 horas de exposição à luz UV e após o biotratamento por 150 dias, sendo esta seqüência considerada a mais extrema.

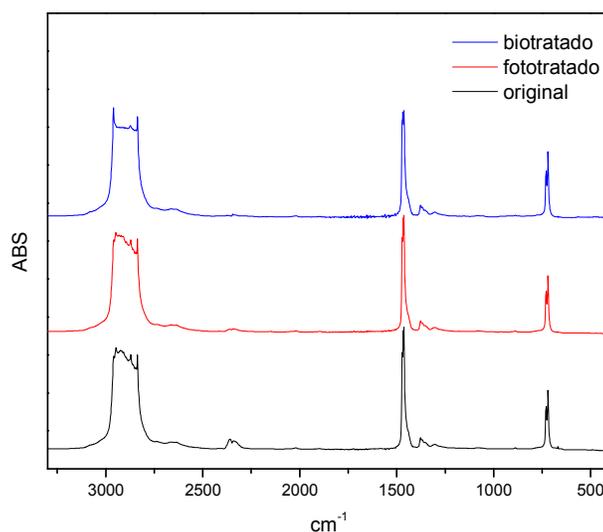


Figura 7: Espectros de FTIR de filmes de PEBD

Indícios de degradação de PE podem ser constatados pela presença de bandas de carbonila na região de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , bem como bandas de duplas ligações terminais na região de 910  $\text{cm}^{-1}$ , conforme estudos realizados por Hadad *et al.* (2005) e Gilan *et al.* (2004), que submeteram PE a fototratamento seguido de tratamento microbiano.

Pode ser observado, na figura 7, que a exposição à radiação UV não causou alterações que indiquem formação de grupos carbonila ou de duplas ligações. Da mesma forma, a amostra de PEAD não sofreu alteração nestas bandas.

Nas figuras 8 e 9 comparam-se os espectros de FTIR na região de 3300 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos filmes originais, pré-tratados e biotratados.

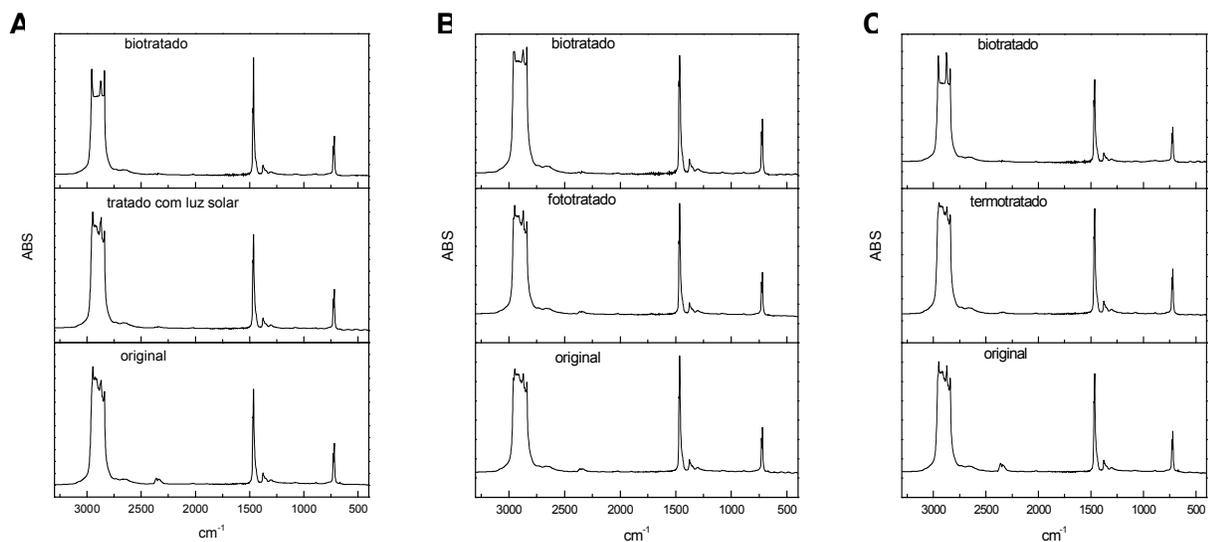


Figura 8: Espectros de FTIR na região de  $3300$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  de filmes de PEAD originais; pré tratados por 50 horas (a) com luz solar, (b) com luz UV, (c) termicamente; e biotratados. Obs.: absorvância em  $1463\text{ cm}^{-1}$  como padrão interno.

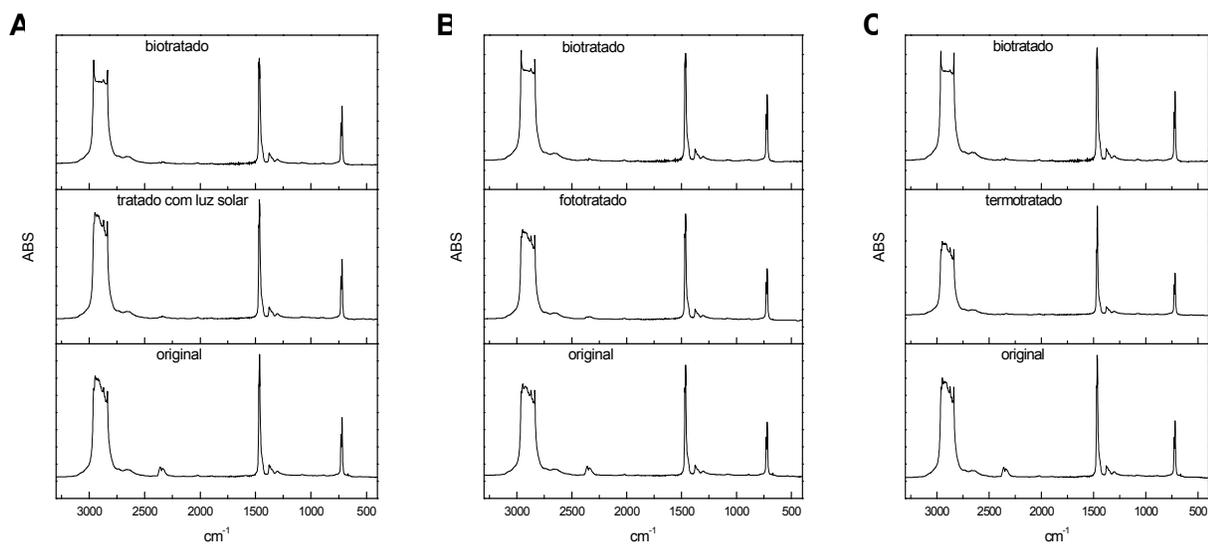


Figura 9: Espectros de FTIR na região de  $3300$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  de filmes de PEBD originais; pré tratados por 50 horas (a) com luz solar, (b) com luz UV, (c) termicamente; e biotratados. Obs.: absorvância em  $1463\text{ cm}^{-1}$  como padrão interno.

Pela análise dos espectros não é possível verificar mudanças significativas, evidenciando a resistência dos polietilenos aos diferentes tratamentos.

### **5.6. Espectroscopia de absorção no UV-visível (UV-vis)**

As amostras tiveram seus espectros varridos na região do UV-visível, porém, nenhuma modificação foi verificada.

## 6. CONCLUSÃO

Os filmes de PEAD e PEBD não sofreram transformações significativas que pudessem indicar ocorrência de degradação após os tratamentos com luz UV, calor, luz solar e biotratamento em solo por 150 dias. Isto demonstra que estes polímeros são resistentes e, portanto, capazes de persistir no ambiente por décadas.

Apesar de não terem sido constatadas alterações nos polímeros pelas análises de FTIR e MEV, os resultados das medidas de ângulo de contato indicam que PEAD permanece mais hidrofóbico que PEBD após os tratamentos, tornando-o mais resistente à degradação, uma vez que a molhabilidade permite a colonização e a atividade enzimática na superfície polimérica.

Para sistemas que simulam condições naturais, como a degradação do polímero em solo, há necessidade de acompanhamento por maior período de tempo para monitorar todos os estágios da degradação.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTSSON, A. C.; BÁNHIDI, Z. G. Microbial and oxidative effects in degradation of polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 25, p. 1655-1671, 1980.

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

ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. The three stages in degradation of polymers – polyethylene as a model substance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 35, p. 1289-1302, 1988.

ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene. **Progress in Polymer Science**, v. 15, p. 177-192, 1990.

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

ARCANA, I. M.; SULAEMAN, A.; PANDIANGAN, K. D.; HANDOKO, A.; LEDYASTUTI, M. Synthesis of polyblends from polypropylene and poly(R,S)- $\beta$ -hydroxybutyrate, and their characterization, **Polym. Internat.**, v. 55, p. 435-440, 2006.

ARRUDA, G. Reciclagem de plásticos cresce no país. **Saneamento Ambiental**, ano XIX, n. 139, p. 15, fev 2009.

BILLINGHAM, N. C. et al. Macomol. Symp. 1999. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p. 405-14, 1999.

BRASKEM, disponível em <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)>. Acesso em 03 mar. 2009.

CAMPOS, A. Blendas de PVC/PCL foto/termo e biotratadas com fungos de solo (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*). **Dissertação de Mestrado**. 114 p. Instituto de Biociências de Rio Claro, UNESP. Rio Claro, 2004.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, n. 81, p. 341-351, 2003.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DESHMUKH, R. R.; BHAT, N. V. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. **Mat Res Innovat**, n. 7, p. 283-290, 2003.

ERLANDSSON, B.; KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A. C. The mode of action of corn starch and pro-oxidant system in LDPE: influence of thermo-oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes. **Polymer Degradation and Stability**, n. 55, p. 237-245, 1997.

FADINI, P. S.; FADINI, A. A. B. Lixo: desafios e compromissos. **Química Nova na Escola**, n. 1, p. 9-18, 2001.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GILAN, I.; HADAR, Y.; SIVAN, A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. **Applied Microbial and Cell Physiology**, n. 65, p. 97-104, 2004.

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

HAKKARAINEN, M.; KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. Biodegradation of polyethylene followed by assimilation of degradation products in MATSUMURA, S.; STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers: Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers**. Vol.9, Wiley-vch, p. 369-394, 2003.

IBGE, disponível em <[www.ibge.org](http://www.ibge.org)>. Acesso em 30 out. 2008.

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

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermal-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, n. 63, p. 127-138, 1999.

KOUTNY, M.; AMATO, P.; MUCHOVA, M.; RUZICKA, J.; DELORT, A. M. Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 63, p. 354-357, 2009.

LA MANTIA, F. P. Handbook of polymer degradation. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p. 405-14, 1999.

LEE, B.; POMETTO, A. L.; FRATZKE, A.; BAILEY, T. B. Biodegradation of degradable plastic polyethylene by *Phanerochaete* and *Streptomyces* species. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, n. 3, p. 678-685, 1991.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. Traduzido por SIMÕES, A. A.; LODI, W. R. N. Editora Sarvier, 2ª edição, São Paulo, 1995.

LOPES, P. R. M. Estudo da biodegradação de efluente oleoso automotivo de diferentes origens em meio aquoso. **Trabalho de Conclusão de Curso**. 112 p. Instituto de Biociências de Rio Claro, UNESP. Rio Claro, 2006.

LYNCH, J. M. **Biotecnologia do Solo**. Editora Manole, 1ª edição, São Paulo, 1986.

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

MENEZES, M. G.; BARBOSA, R. M.; JÓFILI, Z. M. S.; MENEZES, A. P. A. B. Lixo, cidadania e ensino: entrelaçando caminhos. **Química Nova na escola**, n. 22, p. 38-41, 2005.

ORHAN, Y.; HRENOVIC, J.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions. **Acta Chim. Slov.**, n. 51, p. 579-588, 2004.

OHTAKE, Y.; KOBAYASHI, T.; ASABE, H.; MURAKAMI, N. Studies on biodegradation of LDPE: observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil. **Polymer Degradation and Stability**, n. 60, p. 79-84, 1998.

PAUL, E. A.; CLARK, F. E. **Soil Microbiology and Biochemistry**. Academic Press, 2<sup>nd</sup> edition, San Diego, 1996.

RICHARDS, B. N. **The Microbiology of Terrestrial Ecosystems**. Longman Scientific & Technical, 1<sup>st</sup> edition, New York, 1987.

SALOMÃO, P. F. F. Biodecomposição de filmes polietileno pela ação de fungos filamentosos. **Dissertação de Mestrado**. 57 p. Instituto de Química de Araraquara, UNESP. Araraquara, 2006.

SUDHAKAR, M.; DOBLE, M.; MURTHY, P. S.; VENKATESAN, R. Marine microte-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2007.

RAJ, B.; SANKAR, U. K.; SIDDARAMAIAH. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications. **Advances in Polymer Technology**, v. 23, n. 1, p. 32-45, 2004.

SESSITSCH, A.; WEILHARTER, A.; GERZABEK, M. H.; KIRCHMANN, H.; KANDELER, E. Microbial population structures in soil particle size fractions of a long-term fertilizer field experiment. **Applied Environmental Microbiology**, v. 67, n. 9, p.4215-4224, 2001.

WACKETT, L. P.; ELLIS, L. B. M. Predicting biodegradation. **Environmental Microbiology**, v. 1, n. 2, p. 119-124, 1999.

WEILAND, M.; DARO, A.; DAVID, C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, n. 48, p. 275-289, 1995.

YAMADA-ONODERA, K.; MUKUMOTO, H.; KATSUYAYA, Y.; SAIGANJI, A.; TANI, Y. Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. **Polymer Degradation and Stability**, n. 72, p. 323-327, 2001.

---

Maíra Barbosa Pereira  
(aluna)

---

Prof. Dr. José Carlos Maronato  
(orientador)