

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BRUNA MAYUMI SECCO SHIMOMOTO

DEGRADABILIDADE DE SACOLAS PLÁSTICAS

São Carlos

2016

BRUNA MAYUMI SECCO SHIMOMOTO

DEGRADABILIDADE DE SACOLAS PLÁSTICAS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Orencio Monje Vilar

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S555d Shimomoto, Bruna Mayumi Secco
Degradabilidade de sacolas plásticas / Bruna Mayumi
Secco Shimomoto; orientador Orencio Monje Vilar. São
Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2016.

1. degradação. 2. biodegradação. 3. sacolas
plásticas. 4. plástico. 5. oxibiodegradável. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Bruna Mayumi Secco Shimomoto**

Data da Defesa: 18/11/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Orencio Monje Vilar (Orientador(a))

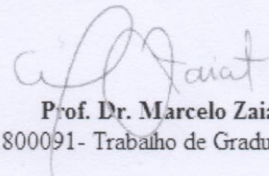
APROVADA

Marcelo Zaiat

Aprovada

Valeria Guimarães Silvestre Rodrigues

APROVADA



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Margareth e Luiz, que sempre se esforçaram ao máximo para me proporcionar uma boa educação, tanto na escola quanto dentro de casa. Tudo que eu sou hoje, devo a vocês.

Ao professor Orencio que, na urgência, decidiu me ajudar neste fim de graduação e orientar tal monografia, sugerindo um tema moderno e interessante e me auxiliando da melhor maneira possível.

Ao meu irmão, Fabio, que sempre esteve ao meu lado, me dando suporte e sendo um alicerce indestrutível no qual eu sempre posso contar.

Aos meus grandes amigos (Juju, Raynha, Jew, Mona, Dodo, Bruno, Matheus, Zunde, Coco, Tenda, Rocha) que não necessariamente contribuíram diretamente na realização deste trabalho, porém foram e são muito importantes em minha formação como pessoa durante todos esses anos de graduação em São Carlos. Vocês sempre estarão comigo, em mente e coração.

À Bibi, por ter me ajudado a editar as fotos do trabalho. Você fez um borrão nelas, porém clareou minha vida de uma maneira inexplicável com a sua amizade.

Aos professores que tive ao longo da minha vida. Obrigada por todo o ensinamento dentro e fora da sala de aula.

Ao professor Zaiat e Valeria, que aceitaram fazer parte da banca. É uma grande honra ter minha monografia avaliada por vocês.

RESUMO

SHIMOMOTO, B. M. S. **Degradabilidade de sacolas plásticas**. 2016. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Sacolas plásticas alteraram os hábitos sociais e de consumo nas últimas décadas tendo se tornado um item praticamente indispensável no cotidiano das pessoas. De forma geral, os plásticos apresentam durabilidade, o que é vantajoso ao considerar a questão comercial, porém desvantajoso do ponto de vista ambiental pois sua degradação é lenta e a sua disposição no meio ambiente traz uma série de consequências indesejáveis, como entupimento de drenagens e incremento da poluição de mares, rios e meio ambiente no geral. Assim, as sacolas tendem a permanecer em seus ambientes de disposição – sendo os aterros sanitários os mais comuns destes – afetando os mecanismos e atividades ali presentes e gerando impactos ambientais. Essas questões têm levado ao desenvolvimento de novos produtos denominados como plásticos oxibiodegradáveis. No trabalho em questão, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a degradabilidade de plásticos, com ênfase nas sacolas, em que se procura atualizar o conhecimento sobre o assunto e as normas aplicáveis ao problema da biodegradação com o intuito de estabelecer protocolos de estudo do problema focado sob a ótica da Geotecnia. Ademais, coletaram-se amostras de sacolas plásticas, provenientes de lojas comerciais da cidade de São Carlos, as quais foram avaliadas quanto à degradação em dois ambientes, exposição às intempéries e enterramento em solo orgânico em um período de 26 semanas. A análise visual do comportamento das sacolas levou à conclusão de que, mesmo aquelas que são classificadas como “oxibiodegradáveis”, não sofreram biodegradação quando em contato com os húmus, porém uma delas (amostra B) sofreu degradação de forma mais rápida que as outras quando sujeitas a ação de luz solar, chuva e vento. Da literatura e dos resultados preliminares observados, parece haver controvérsias quanto à degradação dessas sacolas ditas como “oxibiodegradáveis”. Além disso, deve-se considerar também os aditivos utilizados em sua fabricação, pois contêm íons metálicos que, se em quantidades excessivas, podem ocasionar impactos adversos no meio ambiente e na saúde humana. Embora o período de ensaio tenha sido relativamente curto, os resultados chamam a atenção para a necessidade de aprofundamento de estudos relacionados ao tema.

Palavras-chave: degradação, biodegradação, sacolas plásticas, plástico, oxibiodegradável.

ABSTRACT

SHIMOMOTO, B. M. S. **Degradability of plastic bags**. 2016. Monograph (Undergraduate Work in Environmental Engineering) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2016.

In the last decades, plastic bags have changed people's social and consumption habits and have become an indispensable item in daily life. In general, plastics present durability, which is advantageous when considering the trade issue, but disadvantageous when it comes to an environmental point of view since its degradation is slow and its disposal in the environment leads to a number of undesirable consequences, such as drainages clogging and increment of pollution of sea, rivers and environment generally. Thus, plastic bags tend to stay in their disposal environments – the most common of these are the landfills – and end up affecting the mechanisms and activities there, generating environmental impacts. These issues have led to the development of new products denominated as oxo-biodegradable plastics. In this work, a literature review on plastics degradability, with emphasis on the bags, is presented with the objective of updating the knowledge on the subject and on applicable standards to biodegradation problem in order to establish study protocols of the problem focused from the perspective of Geotechnics. Furthermore, plastic bags samples were collected from shops in the city of São Carlos and were evaluated for their degradation in two environments, exposure to weathering and burial in organic soil in a period of 26 weeks. The visual analysis of these bags behavior led to the conclusion that, even those classified as “oxo-biodegradable”, did not suffer biodegradation when in contact with humus, however one of these (sample B) has degraded faster than the others when subjected to sunlight, rain and wind. From literature and preliminary results obtained in this study, it seems that there is controversy regarding the degradation of these “oxo-biodegradable” plastic bags. Moreover, people should consider the additives used in their manufacture, once they contain metal ions that, if in excessive amounts, can cause adverse impacts on the environment and human health. Although the test period is relatively short, the results point to the need for further studies related to the topic.

Keywords: degradation, biodegradation, plastic bags, plastic, oxo-biodegradable.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema simplificado de uma extrusora.....	24
Figura 2 – Classificação de polímeros biodegradáveis conforme a fonte de obtenção.....	25
Figura 3 – Análise visual das amostras de acordo com o tempo de exposição ao envelhecimento acelerado.....	39
Figura 4 – Região de interesse dos espectros de FTIR para as amostras de PEAD em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado.....	39
Figura 5 – Valores do índice de carbonila para amostras de PEAD em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado.....	40
Figura 6 – Análise visual das amostras de acordo com o tempo de exposição ao intemperismo natural.....	41
Figura 7 – Curvas TG (esquerda) e DTG (direita) antes e após exposição ao intemperismo natural.....	42
Figura 8 – Espectros de FTIR das sacolas oxibiodegradáveis antes e após exposição ao intemperismo natural.....	43
Figura 9 – Evolução do total de biogás produzido pelas amostras (em branco, com PE com aditivos e controles positivos e negativos) pela duração do período de teste (em dias) a temperaturas de 35°C (letra “a”) e 50°C (letra “b”).....	47
Figura 10 – Evolução do total de biogás produzido pelas amostras (em branco, com PET com aditivos e controles positivos e negativos) pela duração do período de teste (em dias) a temperaturas de 35°C (letra “c”) e 50°C (letra “d”).....	47
Figura 11 – Teste 1 – Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, controle positivo e filmes de PE em função do tempo.....	49
Figura 12 – Teste 1 – Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo e filmes de PE em função do tempo.....	50
Figura 13 – Teste 1 – Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, controle positivo e folhas de PET em função do tempo.....	51
Figura 14 – Teste 1 – Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo e folhas de PET em função do tempo.....	51
Figura 15 – Teste 2 – Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, controle positivo e filmes de PE em função do tempo.....	52

Figura 16 – Teste 2 – Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo e filmes de PE em função do tempo.....	53
Figura 17 – Índice de carbonila dos filmes PE e PE S1 em função do tempo.....	54
Figura 18 – Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, PE e PE S1 (expostas à radiação UV) e controle positivo em função do tempo.....	55
Figura 19 – Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo, PE e PE S1 (expostas a radiação UV) em função do tempo.....	56
Figura 20 – Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, pó de PE e controle positivo em função do tempo.....	57
Figura 21 – Variação da porcentagem da mineralização do controle positivo e pó de PE em função do tempo.....	57
Figura 22 – Evolução visual dos filmes de PE enterrados no solo arenoso em um período de 95 dias (“a” e “b” correspondem ao PE; “c” e “d” ao PE E5; “e” e “f” ao PE W5; e “g” e “h” ao PE S5)	59
Figura 23 – Evolução visual dos filmes de PET enterrados no solo arenoso em um período de 1095 dias (“a” e “b” correspondem ao PET; “c” e “d” ao PET E5, e “e” e “f” ao PET W5.....	60
Figura 24 – Formação das colônias nos filmes de PE em placas de MALC.....	63
Figura 25 – Comportamento dos pedaços de PE após incubação de 28 dias.....	64
Figura 26 – ACA das amostras controle, YT1 e YP1, respectivamente.....	64
Figura 27 – Valores do número de células nos filmes de PE ao longo da incubação.....	66
Figura 28 – Morfotipo das células nos biofilmes maduros do controle, YT1 e YP1, da esquerda para a direita.....	66
Figura 29 – Imagens de microscopia com fluorescência dos biofilmes do controle, YT1 e YP1 (da esquerda para a direita)	67
Figura 30 – Caracterização da topografia das superfícies de PE das amostras controle, YT1 e YP1.....	68
Figura 31 – Porcentagem da perda de peso ao longo do experimento das amostras controle, YT1 e YP1.....	70

Figura 32 – Resultados da espectrometria de ionização de massa de electrospray mostrando as intensidades dos valores de m/z nas amostras de controle, YT1 e YP1.....	71
Figura 33 – Amostras de sacolas plásticas utilizadas no estudo.....	73
Figura 34 – Corpos de prova das amostras A, B, C, D, E e F.....	74
Figura 35 – Corpos de prova das amostras A', B', C', D', E' e F'	75
Figura 36 – Pesagem de amostra utilizando balança eletrônica de precisão semi analítica.....	76
Figura 37 – Geogrelha utilizada no experimento dobrada e amarrada por arame.....	77
Figura 38 – Esquema representativo da distribuição das amostras na geogrelha (sem escala).....	78
Figura 39 – Exposição das amostras a intempéries.....	78
Figura 40 – Amostra sendo colocada em solo orgânico.....	79
Figura 41 – Balde pronto contendo em seu interior solo orgânico e as amostras.....	80
Figura 42 – Esquema representativo da distribuição das amostras enterradas em solo orgânico (sem escala).....	80
Figura 43 – Sacolas plásticas depois de ficarem dentro de um saco plástico preto por 26 semanas.....	81
Figura 44 – Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (2ª semana).....	82
Figura 45 – Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (10ª semana).....	82
Figura 46 – Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (17ª semana).....	83
Figura 47 – Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (19ª semana).....	83
Figura 48 – Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (26ª semana).....	84
Figura 49 – Amostras A', B', C', D', E' e F' logo após serem desenterradas do solo orgânico (ainda sujas)	86
Figura 50 – Amostras A', B', C', D', E' e F' depois de desenterradas e limpas.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Simbologia de reciclabilidade e identificação das embalagens plásticas.....	19
Tabela 2 – Siglas, nomes, características e exemplos de aplicações dos diferentes tipos de plásticos.....	20
Tabela 3 – Limite máximo de elementos químicos na embalagem inteira e no item de embalagem.....	29
Tabela 4 – Valores máximos de concentração, em mg/kg, para elementos metálicos.....	36
Tabela 5 – Tonset e T _{máx} (em °C) e perda de massa (%) das sacolas de acordo com o tempo de exposição ao intemperismo natural.....	42
Tabela 6 – Relação entre O/C e a área relativa das ligações químicas das amostras.....	69
Tabela 7 – Relação entre amostras A, B, C, D, E e F e seus fabricantes.....	75
Tabela 8 – Massas (g) das amostras A, B, C, D, E e F.....	77
Tabela 9 – Massas (g) das amostras A', B', C', D', E' e F'.....	79
Tabela 10 – Valores das massas das amostras A', B', C', D', E' e F' antes e depois do experimento (em gramas) e a porcentagem de redução de massa.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABF	–	Ágar de broto de feijão
ABIPLAST	–	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	–	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACA	–	Ângulo de contato com a água
ADP	–	Ágar de dextrose de batata
ANVISA	–	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APC	–	Ágar de peptona de carne
ASE	–	Água salina esterilizada
ASTM	–	American Society for Testing and Materials
DSS	–	Dodecil sulfato de sódio
EPA	–	Environmental Protection Agency
FDA	–	Food and Drug Administration
FTIR	–	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
Inmetro	–	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	–	International Organization for Standardization
OECD	–	The Organization for Economic Cooperation and Development
MALC	–	Meio de ágar livre de carbono
MLLC	–	Meio líquido livre de carbono
Mn	–	Peso molecular médio numérico
Mw	–	Peso molecular médio ponderal
PE	–	Polietileno
PEAD	–	Polietileno de alta densidade
PEBD	–	Polietileno de baixa densidade
PELBD	–	Polietileno linear de baixa densidade
PEUAPM	–	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD	–	Polietileno de ultrabaixa densidade
PET	–	Politereftalato de etileno
Rpm	–	Rotação por minuto
SPE	–	Substância polimérica extracelular
UFC	–	Unidade formadora de colônia
UV	–	Ultravioleta

- TG – Termogravimetria
- DTG – Termogravimetria derivada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Plásticos - Generalidades	18
2.2 Degradação de plásticos.....	20
2.3 Normas aplicáveis à biodegradação de plásticos	27
2.3.1 ABNT NBR 15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 2 Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio	27
2.3.2 ASTM D-5338-15: Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbia de materiais plásticos sob condições controladas de compostagem (incluindo temperaturas termofílicas).....	30
2.3.3 ASTM D-6400-12: Especificação padrão para a classificação de plásticos destinados à compostagem aeróbia em instalações municipais ou industriais.....	31
2.3.4 ASTM D-6954-04: Guia padrão para plásticos expostos em teste que sofrem degradação no meio ambiente por uma combinação de oxidação e biodegradação.	33
2.3.5 ABNT PE-308.01 - Rótulo Ecológico para Aditivos Plásticos com Função Oxibiodegradável	34
2.4 Experimentos acerca da degradação de plásticos	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
3.1 Preparação e caracterização das amostras.....	73
3.2 Exposição das amostras a intempéries	76
3.3 Enterramento em solo orgânico	79
4.1 Sacolas de controle	81
4.2 Amostras expostas a intempéries	81
4.3 Amostras enterradas em solo orgânico	85
5 CONCLUSÃO.....	88
REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Com o forte investimento por parte do Estado na indústria de base, a década de 1970 mostrou um incremento no desenvolvimento de novos produtos, especialmente os de base polimérica como diferentes tipos de plásticos. Esses materiais passaram a fazer parte do cotidiano das pessoas nas mais diferentes aplicações substituindo, por exemplo, fibras naturais na fabricação de tecido ou outros materiais, como na indústria automobilística. Este intenso desenvolvimento modificou o hábito das pessoas, estas cada vez mais acostumadas com a presença do plástico em suas vidas.

Fechine (2010) afirma que vêm ocorrendo uma substituição dos materiais convencionais na maioria dos setores da economia pelos polímeros por diversas razões como, por exemplo, seu baixo custo e o desenvolvimento de suas múltiplas funcionalidades, apresentando inúmeras aplicabilidades (fibras, elastômeros ou, simplesmente, plásticos).

Assim, a partir dos anos 70, houve a substituição no mercado das embalagens tradicionais de papel pelas sacolas plásticas, o que pode ser explicado pelas diversas vantagens apresentadas por estas como, por exemplo, leveza, transparência, flexibilidade, assepsia, baixo custo e capacidade de suportar peso sem rompimento (SANTOS; FREIRE; COSTA, 2011).

A popularidade dos sacos plásticos foi crescendo de forma cada vez mais rápida, principalmente devido ao fato das lojas e supermercados os distribuírem de forma gratuita (OLIVEIRA et al., 2012).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2016) cerca de 1,5 milhão de sacolas plásticas são distribuídas por hora no Brasil e entre 500 bilhões e 1 trilhão das mesmas são consumidas anualmente no mundo inteiro.

O consumo excessivo dessas sacolas prejudica demasiadamente o meio ambiente. Em sua produção, são consumidos água, energia e, na maioria das vezes, recursos naturais não renováveis como gás natural e/ou petróleo, com a liberação de rejeitos líquidos, conhecidos como efluentes, e gases tóxicos potencializadores do efeito estufa. Além disso, em relação ao total de sacolas plásticas utilizadas, poucas são aquelas que passam pelo processo de reciclagem. O descarte incorreto delas tem como consequência a poluição e também o entupimento de bueiros responsáveis por escoar as águas das chuvas. Podem também acabar

sendo ingeridas acidentalmente por animais em matas e oceanos, ocasionando mortes por sufocamento (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

Um destino final comum das sacolas plásticas é a disposição em aterros sanitários. Isto provoca consequências negativas nesses ambientes de disposição de resíduos sólidos, como a redução da permeabilidade de gases e líquidos (oriundos da decomposição dos resíduos e da infiltração de águas pluviais), modificando a atividade química e biológica dos aterros e, por conseguinte, comprometendo os mecanismos de degradação que tendem a ocorrer nestes grandes biodigestores. Além disso, ao diminuir a permeabilidade, há o favorecimento da formação de bolsões de lixiviado e de gases que provavelmente afetarão a estabilidade do aterro. Isso pode acarretar em sua ruptura e, conseqüentemente, em implicações sérias nas questões econômicas, ambientais e sociais, inclusive levando a perda de vidas (BENVENUTO e CUNHA, 1991).

Por outro lado, uma consequência curiosa e interessante da presença de plásticos nos aterros refere-se à sua capacidade de aumentar a resistência do resíduo pelo efeito de reforço que proporcionam (VILAR e CARVALHO, 2004). Assim, não são raros cortes verticais que superam os cinco metros de altura completamente estáveis que assim não estariam, caso inexistisse o citado efeito. Embora esse efeito positivo seja conhecido, havendo teorias para retratá-lo e considerar em projeto (MACHADO et al., 2002, dentre outros), o fato é que pouco se sabe de sua manutenção ao longo do tempo, à medida que os mecanismos de degradação do resíduo avançam, incluindo também os plásticos presentes. Trata-se de uma questão em aberto e objeto de muitos estudos, não existindo um consenso na atualidade sobre o que esperar nesse caso (CAICEDO et al., 2002; 2005; ZHAN, CHEN, LING, 2008; REDDY et al, 2009). Disso resulta muito importante entender como se processa a degradação das sacolas plásticas ditas “degradáveis”, pois desse comportamento certamente se poderá num futuro próximo definir como esses materiais afetam o comportamento geotécnico do corpo de resíduos em um aterro sanitário.

Diante de toda essa problemática envolvendo as sacolas plásticas, são evidenciados quatro R's: Recusar, Reduzir, Reutilizar e Reciclar. A primeira ação a ser feita é recusar a sacola sempre que possível, ou seja, quando não houver necessidade de obtenção dela. O segundo passo é reduzir seu consumo, otimizando o uso da sacola ao aproveitar toda a sua capacidade de volume permitido e também levando aos mercados sacolas retornáveis. Se, mesmo assim, a quantidade de sacolas plásticas ainda for demasiada, a alternativa é reutilizá-las ao servirem de

objeto de acondicionamento do lixo ou até mesmo de decoração. Como último passo, há a opção de reciclar as sacolas plásticas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

Assim, deve-se limpar e colocar no lixo reciclável as sacolas que não puderem ser mais reutilizadas, encaminhando-as para a coleta seletiva. Entretanto, a grande maioria da população usa este material plástico para o acondicionamento de lixo, comprometendo sua disponibilidade para a reciclagem (SANTOS; FREIRE; COSTA, 2011).

Mesmo com toda essa política cuja finalidade é diminuir cada vez mais a quantidade de sacolas plásticas no mundo, estas sempre vão existir e apresentarão diversos impactos sobre o meio ambiente. Sendo assim, estudos sobre sua degradação se fazem cada vez mais necessários a fim de entender seu comportamento nos mais variados locais de descarte ou disposição. Porém, para compreender sua degradação, é necessário também entender a características dos plásticos.

O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sobre plásticos degradáveis, com ênfase nas sacolas plásticas utilizadas no comércio em geral. Simultaneamente, fez-se uma análise visual do comportamento de sacolas plásticas disponíveis no comércio de São Carlos, quando expostas a intempéries e enterradas em um substrato orgânico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plásticos - Generalidades

O termo “plástico” tem origem no nome grego “plásticos”, cujo significado é “capaz de ser moldado”. É um material que pode ter origem natural (fontes renováveis como, por exemplo, milho ou cana de açúcar) ou sintética (obtido a partir de derivados de petróleo) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST, 2016). Para Tokiwa et al. (2009), o termo é designado aos polímeros que possuem grande peso molecular e que podem ser degradados por processos diversos.








Os plásticos são polímeros formados por macromoléculas que contêm repetições múltiplas de um ou mais tipos de monômeros (unidades químicas simples), os quais são unidos por reações de polimerização nas quais a molécula inicial se agrupa de forma sucessiva com outras (ABIPLAST, 2016).

Segundo Fachine (2010), os polímeros podem ocorrer de forma natural – celulose, algodão, lã de carneiro, etc. – ou obtidos sinteticamente. Os polímeros formados por hidrocarbonetos (polietileno, polipropileno, poliestireno, entre outros) apresentam resistência a ataques biológicos e químicos e, conseqüentemente, aos microrganismos, mostrando sua principal propriedade: a durabilidade.

Há a divisão dos materiais plásticos em duas grandes categorias: os termofixos, aqueles que, em sua moldagem, sofrem reações químicas que os impossibilitam de sofrerem nova fusão (conseqüentemente, não são recicláveis) e os termoplásticos, os quais podem ser moldados diversas vezes por efeito de pressão e temperatura, mostrando-se recicláveis. Os tipos de plásticos mais consumidos na atualidade podem ser considerados como “commodities” em virtude da produção em larga escala e da aplicação destes materiais. Alguns exemplos destes plásticos são o polietileno, polipropileno, poliestireno e policloreto de vinila, os quais são termoplásticos (ABIPLAST, 2016).

A Tabela 1 abaixo fornece os símbolos para identificação das resinas termoplásticas utilizadas na fabricação de embalagens de acondicionamento plásticas e resinas termoplásticas, bem como suas abreviaturas em português e inglês. Tais símbolos, ao mostrarem a composição dos produtos, auxiliam na separação e reciclagem dos mesmos.

Tabela 1: Simbologia de reciclabilidade e identificação das embalagens plásticas.

Símbolo	Resina termoplástica	Abreviatura em português	Abreviatura em inglês
 1 PET	Poli(tereftalato de etileno)	PET	PET
 2 PEAD	Poli(etileno de alta densidade)	PEAD	HDPE
 3 PVC	Poli(cloreto de vinila)	PVC	V
 4 PEBD	Poli(etileno de baixa densidade)	PEBD	LDPE
	Poli(etileno de baixa densidade linear)	PEBDL	LLDPE
 5 PP	Polipropileno	PP	PP
 6 PS	Poliestireno	PS	PS
 7 ^a OUTROS	Outras resinas	Outros	Other

Fonte: ABNT NBR 13.230 (2008)

As principais aplicações dos polímeros são a fabricação de embalagens, eletrodomésticos, automóveis, brinquedos, utensílios domésticos, peças diversas para a

indústria mecânica, elétrica e química, e materiais de consumo em geral. A Tabela 2 logo a seguir mostra um resumo das informações sobre os tipos de plásticos, com suas características e exemplos de aplicações.

Tabela 2: Siglas, nomes, características e exemplos de aplicações dos diferentes tipos de plásticos.

SIGLA	NOME	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
PET	Polietileno Tereftalato	Transparente, inquebrável e leve.	Frascos e garrafas de uso doméstico.
PEAD	Polietileno de alta densidade	Resistente a baixas temperaturas, inquebrável, impermeável e leve.	Sacolas de supermercados, tambores para tintas, embalagens para detergentes.
PVC	Policloreto de Vinila	Resistente à temperatura, inquebrável, transparente, impermeável.	Embalagens de água mineral, tubulação de água, mangueiras, bolsas de sangue.
PEBD	Polietileno de baixa densidade	Flexível, leve, impermeável, transparente, baixo custo.	Sacolas de lojas.
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade	Leve, flexível, transparente, impermeável.	Sacolas de lojas, filmes para embalar leite, bolsa de soro medicinal.
PP	Polipropileno	Brilhante, transparente, inquebrável, resistente a temperaturas, rígido.	Potes, fraldas, seringas descartáveis, caixa e bebidas, fios e cabos.
PS	Poliestireno	Leve, brilhante, transparente, impermeável, inquebrável, rígido.	Aparelho de barbear, pratos, pote de iogurte e sorvete.
Outros: ABS/SAN, EVA e PA		Flexível, leve, resistente à abrasão, possibilidade de design diferenciado.	Chinelos, pneus, acessórios esportivos e náuticos.

Fonte: Programa A Química do Fazer. Plástico. Vestuários e Embalagens (2016).

2.2 Degradação de plásticos

Considerando especificamente polímeros, a *degradação* refere-se a qualquer mecanismo que cause, a algum tipo de propriedade, danos irreversíveis (FECHINE, 2010).

Esta alteração das propriedades de um polímero é um resultado de diversas reações químicas intra ou intermoleculares. Diferentes eventos e fatores podem ocasionar a degradação, sendo ela dependente do material do polímero, da forma de processamento (todo polímero passa por este processo para que alcance seu formato final) e também de seu uso (DE PAOLI, 2008).

Ainda de acordo com De Paoli (2008), a primeira etapa da degradação sempre está atrelada à quebra de uma ligação química covalente, gerando espécies reativas (na maioria das vezes, radicais livres) que se responsabilizam pela propagação do processo. Diversos fatores podem ser capazes de fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas

(ocasionando a formação dos radicais livres) como, por exemplo, calor, radiação de alta energia, tensão mecânica, luz e ataque químico ou biológico.

Sendo assim, há vários tipos de degradação dos polímeros, tais como: degradação térmica, mecânica, termoxidação, fotoxidação, degradação termomecânica, mecanoquímica, biodegradação, fotobiodegradação, entre outros (VIANA e ANTUNES, 2016). Vale lembrar que as reações de degradação também ocorrem durante o processamento, estocagem e/ou utilização do produto polimérico (ABIPLAST, 2015) e não somente quando este é descartado.

A degradação térmica acontece quando o rompimento das ligações químicas resulta do efeito da temperatura na ausência de oxigênio, sendo a energia térmica, incidente sobre o polímero, superior à energia das ligações intramoleculares. A estabilidade térmica do polímero é uma característica que depende dos grupos químicos presentes nele e sua resistência à temperatura na qual são expostos. A termoxidação, por sua vez, pode ocorrer na presença de oxigênio atmosférico ou outros agentes oxidantes e, para acontecer, depende da presença de ligações e grupos facilmente oxidáveis na macromolécula (ABIPLAST, 2015).

A fotoxidação ocorre quando a radiação ultravioleta (UV) é absorvida pelo polímero, o que causa um aumento da excitação entre os elétrons e resulta no rompimento das macromoléculas. Os polímeros possuem comportamentos diferentes quanto à radiação UV, ou seja, esse processo é dependente de sua estrutura química (ABIPLAST, 2015).

Quando a degradação é realizada e catalisada por microrganismos, passa a ser denominada de *biodegradação*, na qual há a fragmentação do objeto de estudo e a ocorrência de danos em algum tipo de propriedade, formando dióxido de carbono, biomassa e água, quando em condições aeróbias. Já na ausência de oxigênio, há também a formação de gás metano (FECHINE, 2010).

A biodegradação ocorre em dois estágios: despolimerização e mineralização. No primeiro, há a quebra das ligações poliméricas por clivagem, um tipo de fragmentação do material, o que aumenta a área de contato do polímero com os microrganismos e, assim sendo, as macromoléculas começam a se decompor em cadeias menores. Todo este estágio ocorre na superfície do material e quanto maior a hidrofobicidade do polímero, mais facilitado é o início da degradação. Em seguida, a mineralização se inicia com o transporte dos pequenos fragmentos oligoméricos pelo interior dos organismos onde serão, primeiramente, transformados em biomassa e, por fim, mineralizados, produzindo gases (gás carbônico, metano, nitrogênio e hidrogênio), sais minerais, água e novas biomassas (FECHINE, 2010).

Para o processo de biodegradação de polímeros no estado sólido, existem três elementos imprescindíveis: os organismos, a estrutura do polímero e o ambiente. Os microrganismos, por meio de suas ações metabólicas, sintetizam as enzimas responsáveis pelo início da despolimerização e mineralizam o que foi formado neste processo (monômeros e oligômeros). A estrutura do polímero - incluindo tipos de ligação química, nível de ramificação, de polimerização e de hidrofiliçidade, distribuição da massa molar, estereoquímica, cristalinidade e outras características morfológicas - influencia diretamente na biodegradação. Porém, isso tudo não seria possível se não fosse um ambiente com fatores favoráveis ao processo como, por exemplo, temperatura, umidade (fator mais importante) e sais adequados (FECHINE, 2010).

Entretanto, na maioria das vezes, o processo de biodegradação dos polímeros não ocorre. Fechine (2010) afirma que o polietileno, polipropileno, policloreto de vinila e politereftalato de etileno são exemplos de polímeros sintéticos convencionais cuja estrutura química não absorve a radiação UV de maneira muito danosa e nem permite a degradação por outros mecanismos como, por exemplo, pela ação de microrganismos. Além disso, as indústrias também utilizam substâncias em sua composição que são responsáveis por retardar a degradação.

Quando polímeros são produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis (milho, celulose, ou cana-de-açúcar, entre outros), eles são denominados como biopolímeros. Há um grande interesse neste tipo de polímero que pode ser justificado por diversos fatores (BRITO et al., 2011). Segundo Harada (2008), a utilização dos bioplásticos contribui para a economia de recursos fósseis, diminuindo a dependência apresentada pelas atuais gerações dos mesmos, auxilia no equilíbrio entre a oferta e a demanda dos produtos plásticos (considerando o tempo de consumo e o tempo de produção da matéria-prima) e, além disso, reforça a sustentabilidade, uma vez que são enormes os impactos ambientais ocasionados na extração e refino do petróleo, por exemplo.

Entretanto, ser um biopolímero não significa necessariamente que o polímero é biodegradável. Há, por exemplo, o polietileno verde e o policloreto de vinila verde, ambos produzidos a partir do etanol da cana de açúcar, que não demonstram biodegradabilidade (BRITO et al., 2011). De acordo com a empresa Braskem (2016), pioneira na produção do polietileno verde de fonte 100% renovável, o etanol proveniente da cana de açúcar passa por um processo de desidratação, resultando no etileno, o qual é polimerizado em unidades de produção do polímero.

Segundo Oliveira et al (2012), as sacolas plásticas de supermercado são produzidas a partir do polietileno e, em alguns casos, do polipropileno, que são polímeros derivados do petróleo e não suscetíveis à biodegradação, confirmando ainda mais a problemática da biodegradabilidade destas embalagens.

O polietileno, por exemplo, possui diversas características que o fazem ser resistente à biodegradação, tais como: suas ligações covalentes C-C e C-H altamente estáveis; seu elevado peso molecular que acaba dificultando sua entrada nas paredes das células dos microrganismos; a falta de grupos facilmente oxidáveis e/ou hidrolisáveis; e sua natureza altamente hidrofóbica (GAUTAM; BASSI; YANFUL, 2007 apud YANG et al., 2014).

Podem ser produzidos cinco tipos de polietileno de acordo com o sistema catalítico utilizado na polimerização e das condições reacionais: de baixa densidade (PEBD), de alta densidade (PEAD), linear de baixa densidade (PELBD), de ultra alto peso molecular (PEUAPM) ou de ultrabaixa densidade (PEUBD). (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003)

Viana (2010) ressalta que, na fabricação de sacolas plásticas, há dois tipos de polietileno mais empregados, os de alta densidade (PEAD) e os de baixa densidade (PEBD).

Para que consiga chegar em seu formato final para sua utilização, todo polímero passa por um ou mais métodos de processamentos que, ao serem considerados os termoplásticos, podem ser: termoformagem, calandragem, extrusão, moldagem por compressão, extrusão e sopro, injeção, rotomoldagem e injeção seguida de sopro. No decorrer desses processos, os termoplásticos passam por aquecimento, cisalhamento e pressão (DE PAOLI, 2008).

Coutinho, Mello e Santa Maria (2003) afirmam que, quando são utilizados para a produção de sacolas plásticas, os polietilenos passam por um processamento de extrusão.

Neste método, há um sistema de bombeamento para fluidos viscosos representado por uma extrusora. Ela contém um cilindro (também chamado de canhão) que possui dentro de si uma rosca, além de um cabeçote com uma matriz. Ao longo da rosca e do cabeçote, há diversas zonas de aquecimento e uma das principais características da rosca é o L/D , ou seja, a razão entre o seu comprimento e o diâmetro. Este valor está diretamente relacionado com o tempo de residência e a ação de mistura (quanto maior o L/D , maiores os dois fatores mencionados). Quando o processo de mistura precisa apresentar melhor eficiência, usam-se extrusoras de dupla-rosca. A Figura 1 mostra um esquema simplificado desse equipamento, porém com

somente uma rosca. “A” corresponde ao lugar onde ocorre a alimentação, “b” à rosca e o cilindro (ou canhão), e “c” ao cabeçote com a matriz (DE PAOLI, 2008).

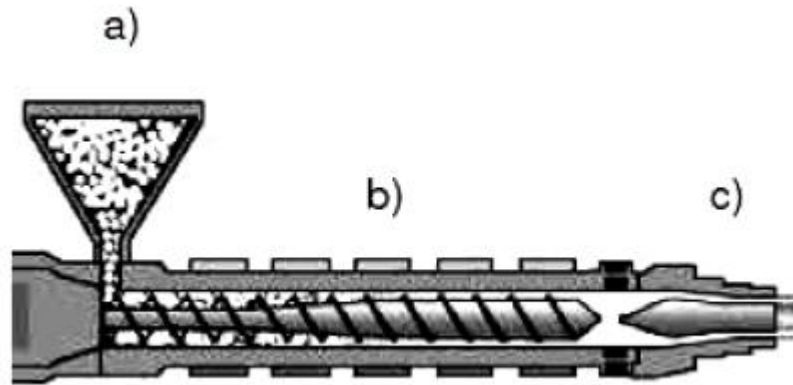


Figura 1: Esquema simplificado de uma extrusora.
Fonte: De Paoli (2008)

Basicamente, o processo consiste em forçar, de maneira controlada, a passagem do material granulado (matéria prima) por dentro do canhão aquecido, passando pela(s) rosca(s) existente(s) ali, as quais são responsáveis pelo transporte, mistura e compactação dos plásticos. Quando passa pela saída do cilindro, o material é comprimido contra uma matriz que dá formato a ele, originando o produto final que será calibrado, resfriado e cortado (ABIPLAST, 2016).

Contrastando com os polímeros recém citados, há também os aqueles capazes de passar por uma degradação ativada biologicamente por meio da ação enzimática – os biodegradáveis. Estes polímeros, em sua grande maioria, são derivados de plantas. Processos não enzimáticos, como a fotólise ou a hidrólise, também podem quebrar essas cadeias poliméricas, porém só há biodegradação quando há ação enzimática (FECHINE, 2010). De Paoli (2008) afirma que, para ocorrer o crescimento dos microrganismos que utilizam o material como fonte de nutriente, eles devem produzir as enzimas apropriadas para a quebra de alguma ligação química da cadeia polimérica.

Os materiais poliméricos biodegradáveis podem ter seu uso em diversas aplicações, tais como: revestimento de plantações, liberação controlada de pesticidas, contenção de encostas, encapsulamento de sementes e, sobretudo, embalagens descartáveis (DE PAOLI, 2008).

Mesmo com as várias aplicações existentes, há certos empecilhos para a substituição dos não-biodegradáveis para os biodegradáveis como, por exemplo, as limitações na performance destes e seu alto custo, o qual não é justificado apenas pelo valor da matéria prima

utilizada para sua síntese, mas principalmente pelo fato de ser produzido em uma pequena escala (FECHINE, 2010).

Segundo Tokiwa et al. (2009), é importante ressaltar que a biodegradabilidade dos plásticos não depende somente e/ou necessariamente da origem deles. Há aqueles que são derivados do petróleo, porém podem ser degradados por microrganismos, enquanto há aqueles produzidos da biomassa ou energias renováveis que não são biodegradáveis.

BRITO et al. (2011) classificou alguns polímeros que apresentam biodegradabilidade a partir de sua fonte de obtenção, como mostra a Figura 2.

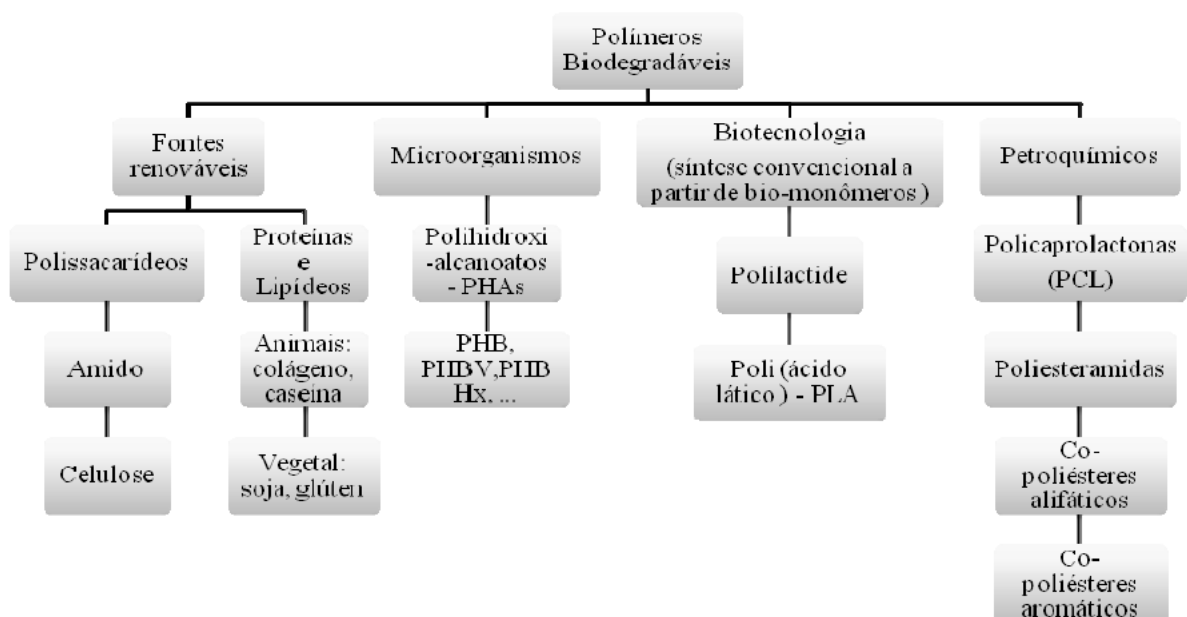


Figura 2 – Classificação de polímeros biodegradáveis conforme a fonte de obtenção
Fonte: BRITO et.al (2011)

Há também os plásticos chamados “oxibiodegradáveis”, compostos de termoplásticos baseados em polímeros frequentemente utilizados no comércio (polietileno, poliestireno e polipropileno). Eles contêm em sua composição certos aditivos - constituídos de sais de metais de transição tais como ferro, níquel, manganês ou cobalto - que são responsáveis por acelerar a degradação em certas condições de umidade, temperatura e/ou presença de luz. Segundo alguns fabricantes desses aditivos, esses plásticos passam por duas etapas de degradação, uma abiótica que é acelerada por um catalisador e outra biótica, a qual o próprio nome já diz, ocorre na presença de microrganismos (DE PAOLI, 2008).

Dessa forma, acredita-se que a degradação do polietileno pode ser alcançada por foto ou termoxidação e, por conseguinte, pela atividade biológica de microrganismos. Quando

amostras deste polímero recebem um pré-tratamento representado por luz UV ou termoxidação, há a despolimerização das cadeias do PE, resultando na formação de produtos de baixo peso molecular (alcanos, alcenos aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos graxos), os quais são mais suscetíveis a sofrer, por fim, a degradação microbiana (ALBERTSSON; ANDERSSON; KARLSSON, 1987).

Estes pré-tratamentos, pelo fato de introduzirem grupos como carbonila, carboxila e hidroxila, acabam aumentando a polaridade das moléculas, diminuindo a hidrofobia do polímero e o tornando mais propenso à biodegradação (ARUTCHELVI et al., 2008)

Sendo assim, o valor do índice de carbonila ($-C=O-$) é um parâmetro que serve de auxílio no monitoramento do grau de degradação dos filmes, uma vez que este grupo funcional está presente na maioria dos produtos de degradação do polietileno (CHIELLINI et al., 2006 apud SELKE et al., 2015).

A medição do índice de carbonila é feita pela razão entre as densidades ópticas das bandas de absorção em 1716 cm^{-1} , ou seja, quando há pico de carbonila, e em 1463 cm^{-1} , quando há deformação angular fora do plano do CH_2 (AMARAL et al., 2009). Tais valores de comprimento de onda (1716 cm^{-1} e 1463 cm^{-1}) podem apresentar uma pequena variação na literatura, porém nada muito significativa.

Voltando aos aditivos pró-degradantes, os íons metálicos presentes nestes conseguem provocar efeitos de degradação do polímero mesmo em pouca quantidade, todavia isso não isenta a preocupação para com o meio ambiente, pois o uso de metais como magnésio, cobre, alumínio, entre outros, pode apresentar impactos ambientais e também riscos para a saúde humana. A título de exemplo, dependendo de sua concentração, classifica-se o cobalto como cancerígeno, além de apresentar toxicidade muito alta para organismos marinhos (ABIPLAST, 2015).

Scott (2009 apud SANTOS et al., 2011) afirma que, se dispostos em aterros sanitários, os plásticos oxibiodegradáveis só irão parcialmente apresentar desintegração e biodegradação se ficarem na superfície do aterro ou, pelo menos, próximo a ela. Se ficarem a uma profundidade maior, se assemelharão aos plásticos convencionais, ficando inertes devido à ausência do oxigênio.

Porém, para De Paoli (2008), apesar dos fragmentos moleculares menores se mostrarem biodegradáveis ao apresentar uma faixa molar adequada (permitindo sua absorção pelos

microrganismos), a matriz polimérica utilizada na produção desses polímeros não exibe biodegradabilidade.

De acordo com o Instituto Plastivida (2008), o aparecimento de sacolas oxidegradáveis veio acompanhado de uma série de informações incorretas. O termo “oxidegradáveis” é confundido com “oxibiodegradáveis”, o que acaba gerando muito desentendimento, posto que não há desaparecimento desses plásticos na natureza – eles somente degradam. Sendo assim, o que acontece é a fragmentação do material em pequenas partículas que acabam se dispersando no ambiente, fazendo com que ocorra a “poluição invisível”, inviabilizando sua coleta e reciclagem e, conseqüentemente, causando danos ao meio ambiente.

Por sua vez, a empresa RES Brasil (2016) declara que, desde a fabricação até a destinação final, há inúmeras vantagens apresentadas pelos plásticos aditivados com os pró-oxidantes. Complementarmente, ainda garante que os plásticos aditivados com seu produto são seguros quanto ao contato com alimentos e que estão em conformidade com agências governamentais internacionais e nacionais, como a brasileira ANVISA e a norte-americana FDA, e com padrões de testes requeridos pelas normas ASTM D 6954-04 e BS 8472.

2.3 Normas aplicáveis à biodegradação de plásticos

As normas internacionais relacionadas aos oxibiodegradáveis são a americana (ASTM D 6954-04), a inglesa (BS 8472), a francesa (AFNOR ACT51-808) e a brasileira ABNT PE-308.01 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016). Quanto à biodegradabilidade de plásticos, existem a ASTM D 5338-15, ASTM D 6400-12 e a ABNT NBR 15448-2. Algumas delas são descritas a seguir.

2.3.1 ABNT NBR 15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis.

Parte 2 Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio

Em razão da importância da revalorização orgânica na recuperação dos materiais plásticos, tem-se dado cada vez mais importância ao processo de compostagem. Assim, a caracterização e a correta identificação das embalagens plásticas são necessárias para que estas consigam desintegrar e biodegradar nas condições específicas de compostagem de forma eficiente.

Para realizar a determinação da compostabilidade dessas embalagens, requisitos e métodos de ensaio são especificados por esta norma, a qual é baseada na norma europeia EN

13432:2000, sempre tendo em vista a revalorização dos resíduos pós-consumo e considerando a biodegradação aeróbia do material plástico, sua desintegração e o impacto que gera no ambiente de compostagem.

As amostras devem ser representadas por embalagens plásticas (garrafas, sacolas, caixas, etc.) prontas para uso e, antes dos ensaios, não podem sofrer quaisquer tipos de degradação acelerada ou desintegração.

Na caracterização dos itens de embalagem (rótulos, frascos, tubos, tampas, alças, etc.), estes devem ser identificados anteriormente pelo fornecedor que deve conceder ao laboratório informação e comprovação do atendimento aos regulamentos nacionais em vigor e da composição de cada constituinte dos materiais (resinas de polietileno, polipropileno, poliácido láctico, aditivos, pigmentos, cargas, etc.), bem como a comprovação de que as substâncias que se fazem presentes nas embalagens estão de acordo com os limites máximos de concentração de elementos químicos impostos na Tabela 3 e a comprovação do teor de carbono orgânico, de sólidos secos totais e de sólidos voláteis, este último devendo ser de, no mínimo, 50%.

Os elementos químicos e suas concentrações limites, expostos na Tabela 3 a seguir, foram obtidos da EN 13432, com ressalva do cobalto (Co), cujo limite foi obtido da Instrução Normativa nº 10 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Tabela 3: Limite máximo de elementos químicos na embalagem inteira e no item de embalagem.

Elementos	Teor máximo mg/kg
As	5
Cd	0,5
Co	10
Cr	50
Cu	50
F	100
Hg	0,5
Mo	1
Ni	25
Pb	50
Se	0,75
Zn	150

Fonte: ABNT NBR 15448-2 (2008)

De acordo com a norma ABNT NBR 15448-2, são três os fatores necessários para avaliação da compostagem satisfatória de uma embalagem plástica: biodegradação aeróbia, desintegração (considerando os impactos durante o processo) e qualidade do composto.

Para que seja organicamente recuperável, a embalagem deve ser biodegradável. Considerando esta característica, devem ser levados em conta os requisitos: *constituintes orgânicos significativos* (todo constituinte, de origem orgânica, do material e que se faça presente em mais de 1% em massa seca do material) e a biodegradabilidade de cada um, sendo válido ressaltar que a quantidade total de constituintes orgânicos que não precisam ter sua biodegradabilidade avaliada não deve ultrapassar 5% em massa seca do material; e o *limite de biodegradação aeróbia*, o qual é representado por, no mínimo, 90% de carbono orgânico convertido a dióxido de carbono em um prazo de, no máximo, 6 meses para todos os materiais de embalagem e seus constituintes. Para isso, analisa-se a razão de conversão do dióxido de carbono e seu valor teórico (CO_2/T_hCO_2).

No que concerne à *desintegração*, depois de um período máximo de 12 semanas na compostagem, a embalagem deve ter no máximo 10% de sua massa seca original retida em uma peneira de malha de 2 mm. Quanto ao *impacto no processo*, a biomassa vegetal e a germinação de plantas devem apresentar mais de 90% do crescimento das mesmas espécies vegetais em

relação ao composto orgânico de referência. Além disso, para que seja denominado como compostável, a embalagem não pode possuir nenhum item que apresente impacto negativo no processo.

Por fim, é imprescindível o atendimento aos regulamentos nacionais pertinentes pelo composto orgânico resultante para fins de uso no solo.

O método de ensaio de determinação da biodegradação aeróbia deve ser realizado de acordo com a norma ISO 14855. Já o ensaio de desintegração é feito em conformidade com a norma EN 14045 e o impacto no processo deve ser ensaiado de acordo com o item 8.2 da EN 13432:2000. A seleção das espécies vegetais deve ser feita utilizando as orientações da OECD 208 e escolhendo pelo menos uma espécie de cada categoria (monocotiledônea ou dicotiledônea).

2.3.2 ASTM D-5338-15: Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbia de materiais plásticos sob condições controladas de compostagem (incluindo temperaturas termofílicas)

Devido à grande variação de construção e operação das instalações de compostagem e também aos mais variados requisitos regulamentares para tais sistemas, o procedimento existente nesta norma, equivalente à ISO 14855, não pretende simular o ambiente de qualquer sistema particular de compostagem. Mais especificamente, o procedimento tem como objetivo criar um ambiente de laboratório padrão que permite uma determinação rápida e reprodutível da biodegradabilidade aeróbia em condições de compostagem controlada, na qual temperatura, aeração e umidade são rigorosamente monitoradas.

Inicialmente, há a preparação das amostras. Obtém-se um inóculo da compostagem municipal dos resíduos sólidos (quaisquer itens inertes grandes como, por exemplo, pedaços de vidro, pedra, madeira, etc. devem ser removidos e descartados). A amostra em branco corresponde somente ao inóculo, enquanto que as amostras de teste são representadas pelos materiais plásticos – que podem estar em forma de filmes, grânulos ou pó – misturados com o inóculo e água (resultado em um teor de 50% de sólidos secos). Como referência, são utilizados também o controle positivo, o qual contém uma fina camada de celulose, e o controle negativo, composto por polietileno. Vale ressaltar que, ao final do teste, se não for encontrada uma biodegradação de pelo menos 70% do controle positivo, o experimento deve ser tomado como inválido e repetido com outro inóculo.

Assim sendo, as amostras são colocadas em recipientes de compostagem, pesadas e expostas a um jato de ar, o qual garante que a taxa de fluxo de ar seja sempre suficientemente alta (o nível de oxigênio não pode ficar abaixo de 6% na saída de ar), em um lugar escuro (ou em luz difusa) onde não haja vapores tóxicos para os microrganismos e que apresente uma temperatura de $58 \pm 2^\circ\text{C}$, por um período de 45 dias.

Deve-se checar o fluxo de ar diariamente antes de passar pelos recipientes de compostagem e também nas saídas, ajustando quando necessário e assegurando de que não há nenhum vazamento presente no sistema completo. É fundamental a manutenção da concentração de pelo menos 2% de volume de CO_2 do volume total para que a concentração deste gás na saída de ar seja a mais exata possível. Também é necessário, durante todo o processo, garantir condições apropriadas à compostagem (por exemplo, agitar semanalmente os recipientes para que haja uniformidade e uma distribuição melhor da umidade dentro deles) e também registrar as observações visuais, considerando a estrutura do composto, o teor de umidade, a coloração, o desenvolvimento de fungos, o cheiro da saída de ar e a desintegração das amostras. Se a biodegradação de alguma amostra ainda estiver acontecendo de forma significativa, o período de 45 dias pode ser estendido.

Em seguida, determina-se a concentração de sólidos secos remanescentes no material compostado e a perda de peso dele. O valor do pH é um fator importante, uma vez que se for inferior a 7, deve ser medida a concentração de ácidos graxos voláteis e, se forem formadas mais de 2 gramas de ácidos graxos voláteis por quilograma de matéria seca no recipiente de compostagem, o teste é considerado como inválido.

Por fim, mede-se também a evolução do dióxido de carbono e avalia-se o grau de biodegradação. A porcentagem de biodegradabilidade é obtida pela determinação da porcentagem de carbono na substância de teste que é convertida a gás carbônico durante o teste. Essa porcentagem de biodegradabilidade não inclui a quantidade de carbono da substância em teste que se converteu em biomassa celular e que, por sua vez, não é metabolizada em dióxido de carbono durante o teste.

2.3.3 ASTM D-6400-12: Especificação padrão para a classificação de plásticos destinados à compostagem aeróbia em instalações municipais ou industriais

A norma americana ASTM D-6400-12, cujo método de teste é equivalente ao da ISO 17088, é um guia cujo objetivo é estabelecer critérios para identificar se certos produtos feitos de plásticos ou polímeros terão uma compostagem aeróbia em instalações municipais e

industriais (sob condições termofílicas) de forma satisfatória ou não. São apresentadas propriedades necessárias quando se deseja determinar se os produtos finais (incluindo embalagens), que usam plásticos e polímeros como revestimento ou substâncias ligantes, serão adequadamente compostados em tais condições já citadas.

Os produtos que atendem às características especificadas abaixo devem ser classificados como “compostáveis em instalações aeróbias municipais ou industriais”, conforme as diretrizes da Comissão Federal de Comércio dos Estados Unidos da América. As características são:

- Desintegração durante a compostagem.

Um produto ou material de plástico deve desintegrar durante sua compostagem de modo que nenhum residual de plástico remanescente seja facilmente distinguível dos materiais orgânicos presentes no produto final. Considera-se que o produto plástico tem uma desintegração satisfatória quando depois de 12 semanas (84 dias), em um experimento de compostagem controlado, no máximo 10% do seu peso seco original permanecer ao passar por uma peneira com malha de 2mm.

- Biodegradação.

O produto plástico deve demonstrar uma velocidade de biodegradação satisfatória ao atingir determinada conversão do carbono orgânico para o dióxido de carbono dentro de 180 dias, utilizando os métodos de testes ASTM D-5338-15, ISO 14855-1 ou ISO 14855-2. Um total de 90% do carbono orgânico presente no objeto em estudo deve ser convertido a dióxido de carbono até o final do teste, quando comparado ao controle positivo ou em termos absolutos.

- Ausência de impactos adversos sobre a capacidade do composto de auxiliar no crescimento das plantas.

Os materiais testados não podem apresentar impactos adversos na habilidade dos compostos de auxiliar no crescimento das plantas, quando comparado a compostos derivados de resíduos biológicos sem qualquer adição de produtos testados ou materiais de referência. Além disso, os produtos ou materiais poliméricos não podem apresentar níveis inaceitáveis de metais regulamentados ou substâncias perigosas para o ambiente após a decomposição da amostra (suas concentrações de metais regulamentados devem ser menores que 50% daqueles prescritos para lodos ou compostos no país onde são vendidos). Também, a velocidade de germinação e da biomassa vegetal das amostras não devem ser inferiores a 90% dos compostos da amostra

em branco, considerando duas espécies de plantas diferentes, de acordo com OECD Guideline 208.

2.3.4 ASTM D-6954-04: Guia padrão para plásticos expostos em teste que sofrem degradação no meio ambiente por uma combinação de oxidação e biodegradação.

Neste guia, utiliza-se uma abordagem baseada em três níveis e critérios diferenciados para avaliar a seguinte sequência: a oxidação dos produtos plásticos, sua biodegradabilidade e, por fim, seus impactos ecológicos em certas aplicações e ambientes de disposição. Foi escolhida em laboratório tal abordagem (em níveis) pelo fato de se apresentar conveniente quanto à separação dos processos da oxidação, biodegradação e impactos ecológicos, embora que, em situações reais, muito provavelmente os três processos ocorram concomitantemente ao invés de forma consecutiva.

No nível I, mede-se a velocidade e a extensão da perda de peso molecular resultante da oxidação (termo e foto), o que indica na perda das propriedades físicas por este processo. Os testes acelerados devem ser realizados sob condições de temperaturas e umidades típicas dos ambientes específicos de aplicação ou de descarte considerados (as condições oxidativas podem ser encontradas nas normas D 5208, D 5510, D 5071). Além do peso molecular, o índice de polidispersidade – razão entre o peso molecular médio ponderal (M_w) e o peso molecular médio numérico (M_n) – e a porcentagem de colóide, cuja presença pode ser uma reação comum na degradação por oxidação dos polímeros, também devem ser determinados.

No nível II, é medida a biodegradação, também em condições laboratoriais apropriadas, de todos os produtos do nível I, seguindo os métodos de ensaio das normas ASTM D 5988, D 5338 e D 5526. A evolução do dióxido de carbono pelo tempo é registrada e, para produtos formados por apenas um único polímero, 60% do carbono orgânico deve ser convertido em dióxido de carbono antes do teste terminar e o teor de colóide no nível I não pode ultrapassar 10%. Já para produtos formados por mais de um polímero, 90% do carbono orgânico deve ser convertido em dióxido de carbono antes do fim do teste.

Por fim, no nível III, testa-se a ecotoxicidade do material residual do nível II. Além da taxa e grau de biodegradação, é importante saber do impacto dos plásticos decompostos biologicamente na qualidade do solo, compostagem e água, principalmente no que diz respeito a qualquer toxicidade que os residuais dos plásticos podem apresentar em seu ambiente de

descarte ou aplicação. Portanto, é necessário medir os impactos ecológicos a fim de garantir a segurança da degradação biológica aeróbia ou anaeróbia.

Segundo a norma ASTM D 5951, que fornece um guia para avaliação da toxicidade subsequente dos testes de biodegradação ou de compostagem, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a determinação de efeitos toxicológicos, tanto em ambiente terrestre quanto aquático. Alguns testes terrestres serão resumidamente explicados a seguir. Vale ressaltar que deve ser feita a avaliação do material em teste, em solo ou água, antes e depois do nível II e os metais pesados ou outras substâncias preocupantes devem ser determinados diretamente no material antes da degradação, a fim de verificar se estão nos limites aceitáveis de concentração baseados nas listas de materiais tóxicos da Environmental Protection Agency (EPA).

O teste de crescimento de plantas, descrito no guia OECD 208, determina a fitotoxicidade através da mistura do composto com o solo, proporcionando a avaliação da sobrevivência e do crescimento das plantas (geralmente, três espécies). A duração do teste é de aproximadamente um mês e os resultados do material biodegradado é comparado a um controle.

Outro teste, em conformidade com o guia OECD 207, é o relacionado a minhocas. O procedimento determina uma possível toxicidade ao misturar o material biodegradado com um tipo específico de solo. Medem-se a mudança de peso das minhocas bem como a sua sobrevivência e os resultados também são comparados a um controle.

Cada nível da degradação desta norma é avaliado de forma independente a fim de permitir uma avaliação conjunta do desempenho ambiental de um polímero em um ambiente controlado de laboratório. Isso permite uma avaliação laboratorial em ambientes de disposição como solo, água, compostagem, aterro sanitário e também o uso de produtos agrícolas, evitando prejuízos e danos ao meio em questão.

2.3.5 ABNT PE-308.01 - Rótulo Ecológico para Aditivos Plásticos com Função Oxibiodegradável

A ABNT possui um programa chamado de “Rotulagem Ambiental” cujo objetivo é melhorar e/ou manter a qualidade ambiental ao reduzir o consumo de materiais e energia e também diminuir os impactos de poluição oriundos da produção, utilização e disposição de serviços e produtos.

Existem determinados produtos com aditivos que são responsáveis pela aceleração do processo de degradação de poliolefinas – polímeros cujos monômeros são representados pelo grupo funcional orgânico das olefinas simples – em condições de exposição ao meio ambiente como os aterros sanitários ou a compostagem. Para que tais produtos recebam a licença para uso da Marca ABNT de Qualidade Ambiental (Rótulo Ecológico ABNT), eles devem atender aos requisitos apresentados no procedimento da norma.

Os produtos que este procedimento considera contêm aditivos, utilizados em embalagens com poliolefinas em suas estruturas, que aceleram a degradação dos materiais e tornam possível a biodegradação em ambientes abertos. Esses aditivos são frequentemente utilizados em plásticos flexíveis como, por exemplo, sacolas, produtos agrícolas e/ou descartáveis, embalagens, entre outros.

Em relação às substâncias utilizadas no processo de fabricação dos produtos finais, estas não podem se mostrar cancerígenas, mutagênicas e/ou disruptores endócrinos.

Para verificar a funcionalidade dos produtos fabricados com aditivos oxibiodegradáveis, esses passam por ensaios de: degradação abiótica, biodegradação, eco toxicologia.

No primeiro ensaio, o grau de degradação é avaliado ao determinar o teor de gel e ao medir a perda de propriedades mecânicas, da viscosidade e do peso molecular através de testes que ocasionam o envelhecimento de UV, envelhecimento por calor ou qualquer outro método paralelo que simule os processos degradativos.

No ensaio de biodegradação, são feitos ensaios, de acordo com o teste OECD 301B, com os resíduos provenientes dos testes de degradação ao misturar a amostra com uma quantidade de solo adequado e medindo a taxa de liberação de dióxido de carbono (digestão aeróbia) – esta variando entre 60 e 90%, uma vez que depende do tipo de polímero ou mistura – ou metano (digestão anaeróbia). Se o produto apresentar massa molecular média abaixo de 5.000 g/mol, é considerado como biodegradável.

No teste da ecotoxicologia, o material oriundo dos dois testes anteriores, quando analisado por espectroscopia de absorção atômica, não deve exceder os níveis máximos de concentração de certos elementos metálicos apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Valores máximos de concentração, em mg/kg, para elementos metálicos.

Elemento	Substância seca (mg/ kg)
Cr	50
Mo	1
Se	0.75
As	5
F	100
Hg	0,5
Zn	150
Cu	50
Ni	25
Cd	0.5
Pb	50

Fonte: ABNT PE-308.01

Adicionalmente, devem ser realizados ensaios na presença de diversos organismos vivos com o intuito de avaliar os efeitos do material no solo e verificar se os resíduos do processo de degradação abiótico não são danosos ao meio ambiente. Os testes podem medir taxa de germinação de sementes, taxa de crescimento de uma variedade de plantas ou taxa de sobrevivência de minhocas, por exemplo.

Os produtos comercializados que terão contato direto com alimentos devem atender a legislação local. Aqui no Brasil, devem cumprir com o Regulamento geral sobre embalagens e materiais em contato com alimentos da ANVISA (Resolução – RDC nº 17, de 12 de janeiro de 2008).

Ainda de acordo com a norma ABNT PE-308.01, a embalagem primária do aditivo, deve ser de material reciclável e ele deve apresentar informações sobre seu tempo de vida útil, formas de disposição e eliminação e rastreabilidade.

Deve ser fornecido também um relatório que relate todos os detalhes e características do material em teste tais como sua espessura, aditivo, material polimérico e uso final, além dos resultados dos testes e o período de tempo que foram realizados.

Ademais, é realizado um controle de qualidade tanto na compra, recebimento e produção dos produtos quanto na distribuição deles, seja por transporte próprio ou terceirizado. Quanto ao processo produtivo dos materiais, devem ser estabelecidos programas de otimização do consumo de água e energia e de gestão dos resíduos gerados, considerando os critérios ambientais aplicáveis a esta etapa do ciclo de vida dos produtos.

Os fabricantes devem atender a requisitos legais no que tange a legislações ambientais aplicáveis aos fatores de resíduos, efluentes e emissões e a regulamentos trabalhistas, anti discriminatórios e de segurança, considerando os três níveis de governo (federal, estadual e municipal).

É necessário dar atenção aos laboratórios pelos quais ocorrerão os testes. Eles devem ser acreditados pelo Inmetro ou qualquer outro organismo do exterior com o qual o Inmetro tenha acordo. Se não forem acreditados, devem passar por uma avaliação considerando os requisitos do item 7.5 do PG-11- Procedimento Geral da Marca ABNT Qualidade Ambiental.

O processo de certificação dos produtos é constituído por: documentação; análise preliminar; pré auditoria (opcional); auditoria de certificação, na qual são realizadas as avaliações dos produtos e do atendimento aos critérios técnicos e aos requisitos legais e a coleta de amostras e ensaios; avaliação inicial da qualidade; e, por fim, a concessão da certificação. Entretanto, é necessário que haja a manutenção dessa certificação, cujo processo contém: auditorias de manutenção; avaliação dos produtos; avaliação da conformidade; autocontrole; e acordos de reconhecimento.

2.4 Experimentos acerca da degradação de plásticos

Amaral et al. (2009) estudou a degradação de sacolas plásticas de PEAD oxidegradáveis expostas ao envelhecimento acelerado por um período de 42 dias. Através de dois métodos diferentes de caracterização, análise visual e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), avaliou-se o efeito da degradação termo e foto oxidativa destes polímeros.

As sacolas tinham espessura de 15 μm e foram expostas a luz, radiação, calor e vapor d'água em um equipamento – que simulava um ambiente natural, porém em processo acelerado, e foi estruturado de acordo com a norma ASTM G154 – 00. O equipamento possuía sistema de ventilação, evaporação de água e manutenção da umidade, suportes para os corpos de prova, leitores da umidade e temperatura e oito lâmpadas de radiação ultravioleta (UV) (AMARAL et al., 2009).

Logo, acondicionaram-se as amostras (com tamanhos de 10 x 10 cm^2) nesta câmara, deixando-as sob uma incidência direta dos raios das lâmpadas UV a uma temperatura de 45°C e umidade do ar de 65% (AMARAL et al., 2009).

Para visualizar uma degradação macroscópica, foram tiradas fotografias dos corpos de prova antes do ensaio e no 7º, 14º, 21º, 28º, 35º e 42º dia. Depois, para identificar alterações na estrutura das amostras, foi feita uma análise da transmitância (razão entre a quantidade de luz que atravessa um meio e a que incide sobre ele) dos filmes por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro FTIR “Michelson Bomem Hartmann & Braun” na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , Série MB-Q100. (AMARAL et al., 2009). Realizou-se também a medição do índice de carbonila pela razão entre as densidades ópticas das bandas de absorção em 1716 cm^{-1} e em 1463 cm^{-1} (AMARAL et al., 2009).

A Figura 3 revela o efeito, observado visualmente, dos raios UV sobre as amostras. Notou-se que as fissuras começaram a surgir no 21º dia, levando à fragmentação das sacolas depois de 35 e 42 dias do ensaio (AMARAL et al., 2009). O parâmetro de alterações visuais, apesar de não provar a degradação do PEAD contendo aditivo, serve como um primeiro indicativo do processo (SHAH et al, 2008).

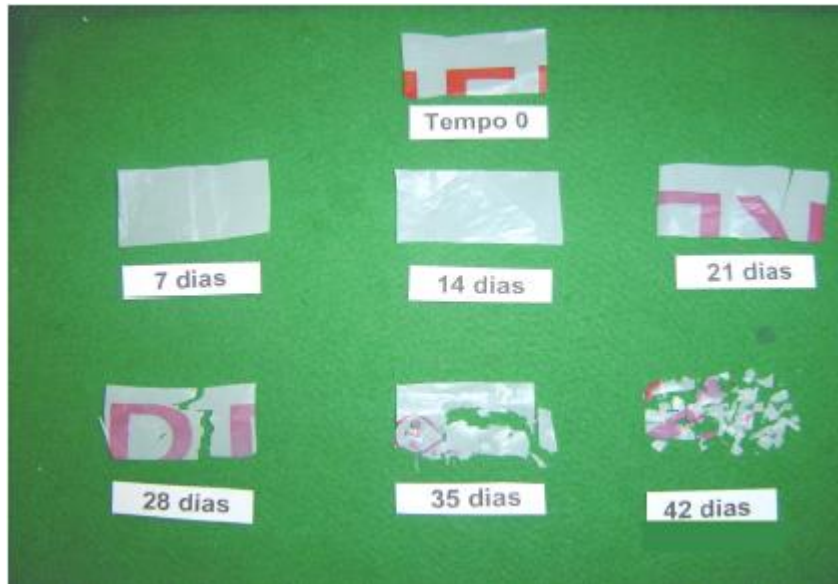


Figura 3: Análise visual das amostras de acordo com o tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. Fonte: Amaral et al.. (2009)

Sabendo que a oxidação do PE leva à acumulação dos grupos carbonila, a caracterização por FTIR demonstrou visivelmente a oxidação do material de PEAD, como exibe a Figura 4 a seguir (AMARAL et al., 2009).

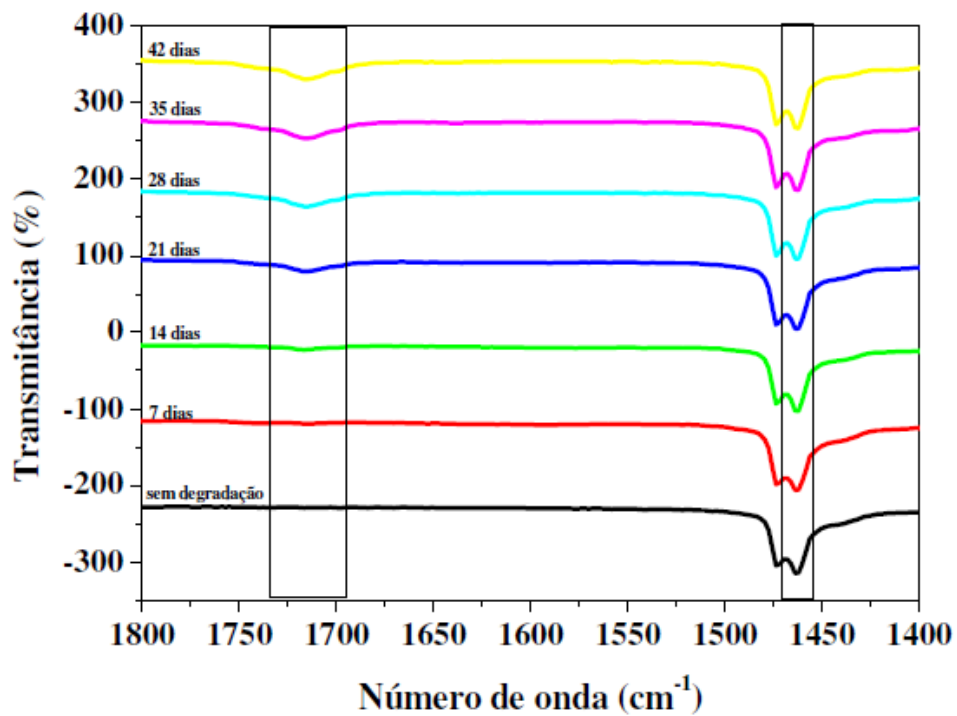


Figura 4: Região de interesse dos espectros de FTIR para as amostras de PEAD em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. Fonte: Amaral et al. (2009)

Foi observado um intenso pico em 1463 cm^{-1} (correspondendo à deformação angular fora do plano do CH_2) e, a partir do 14º dia, houve o aparecimento do pico de carbonila em 1716 cm^{-1} (AMARAL et al., 2009).

A obtenção do índice de carbonila foi feita pela razão entre a densidade óptica da banda de absorção em 1716 cm^{-1} e em 1463 cm^{-1} . De acordo com a Figura 5, percebeu-se o aumento significativo deste índice a partir dos 14 dias de ensaio, determinando o avanço da degradação do polímero (AMARAL et al., 2009)

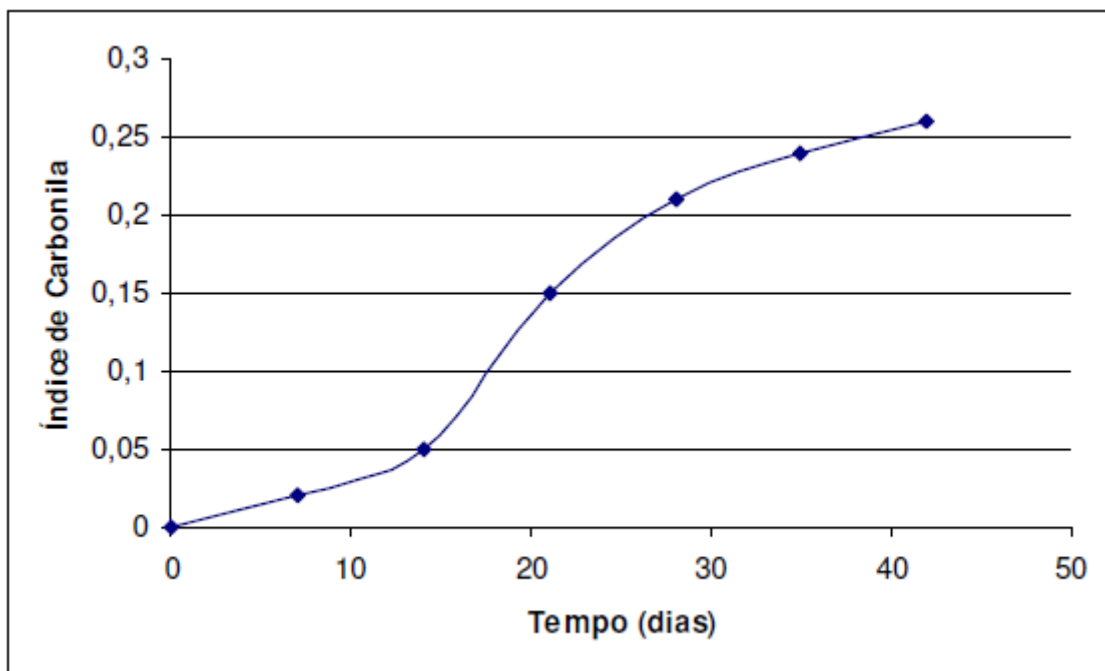


Figura 5: Valores do índice de carbonila para amostras de PEAD em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. Fonte: Amaral et al. (2009)

De acordo com as análises realizadas (visuais, FTIR e cálculo do índice de carbonila), Amaral et al. (2009) afirmaram que as sacolas plásticas oxidegradáveis sofreram alterações de forma bastante rápida quando expostas a um envelhecimento acelerado – em poucos dias houve a fragmentação total do material pelos raios UV.

Já Mazur et al. (2009) estudaram o comportamento de sacolas plásticas (de PEAD) oxidegradáveis expostas ao intemperismo natural, ao contrário do estudo mencionado anteriormente, cuja exposição era a um envelhecimento acelerado.

A espessura das sacolas testadas por Mazur et al. (2009) era de 10 μm e elas foram expostas sobre uma placa por um período de 240 dias à radiação natural em Joinville, SC, com um ângulo de 30° com a horizontal. A fim de analisar o nível de degradação, as amostras foram removidas mensalmente, fotografadas para observar alguma mudança em sua superfície e, em seguida, fez-se a análise através da técnica de termogravimetria (TG/DTG) e da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O resultado visual da exposição das embalagens oxidegradáveis a um ambiente natural é observado na Figura 6 (MAZUR et al., 2009).

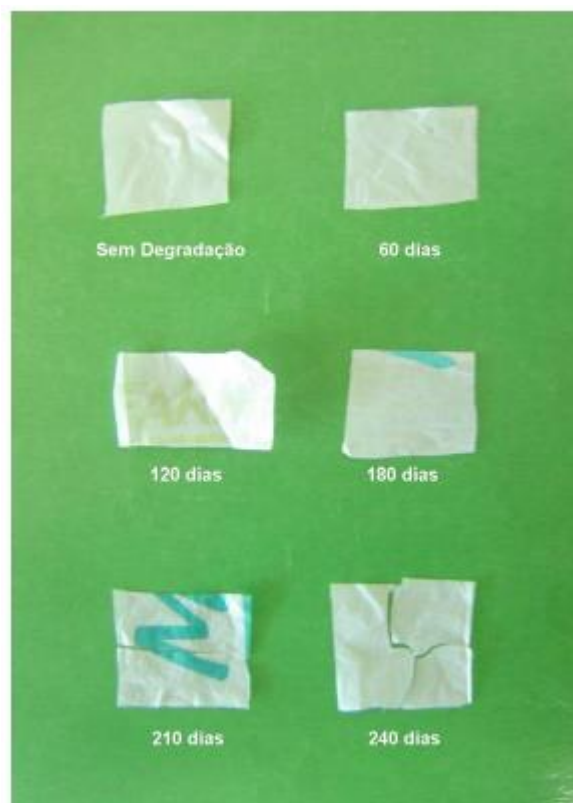


Figura 6: Análise visual das amostras de acordo com o tempo de exposição ao intemperismo natural. Fonte: Mazur et al. (2009)

Ao analisar a Figura 6, Mazur et al. (2009) observaram que as fissuras só começaram a aparecer no 210º dia de exposição e, aos 240 dias, se intensificaram, contudo não chegaram a se fragmentar em pequenos pedaços. Apesar de não provarem a presença de degradação, alterações visuais são encaradas como uma primeira indicação de qualquer processo de degradação (SHAH et al., 2008).

As curvas de análise de TG e DTG em função do tempo de exposição ao intemperismo natural são ilustradas na Figura 7 a seguir. Elas foram obtidas em uma termobalança TGA-50/Shimadzu e aquecidas de 25 a 600° a 10°C/min (MAZUR et al., 2009).

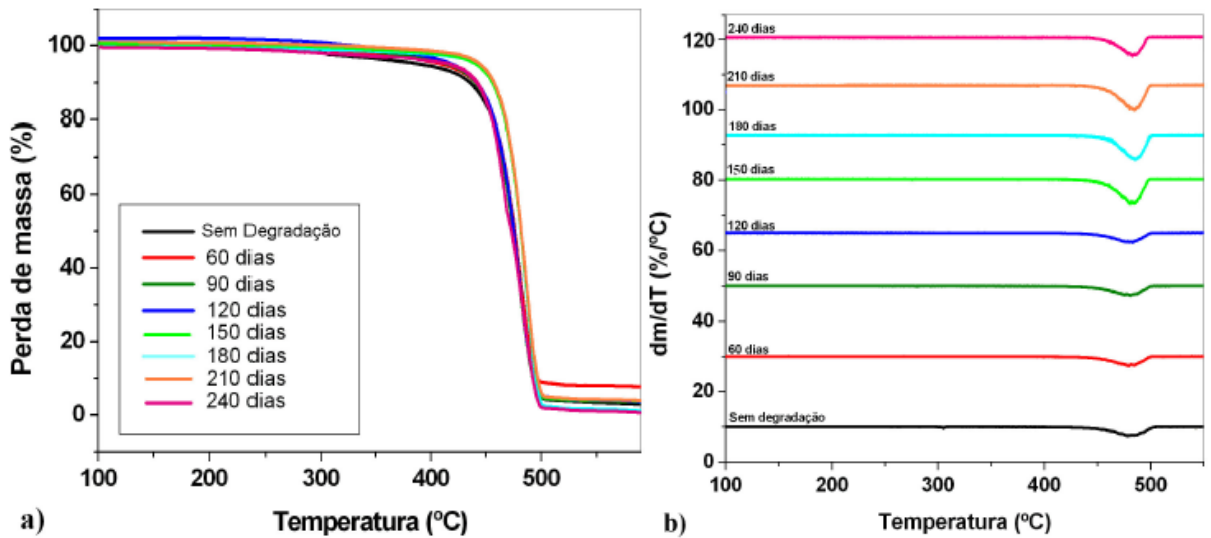


Figura 7: Curvas TG (esquerda) e DTG (direita) antes e após exposição ao intemperismo natural.
Fonte: Mazur et al. (2009)

A partir destas curvas, foi possível determinar certos dados como, por exemplo, os valores de T_{onset} e $T_{máx}$ que correspondem, respectivamente, aos pontos de início de degradação e de quando a taxa de degradação é a mais rápida. Tais valores, juntamente com as porcentagens de perda de massa estão relacionados na Tabela 5 (MAZUR et al., 2009).

Tabela 5: T_{onset} e $T_{máx}$ (em °C) e perda de massa (%) das sacolas de acordo com o tempo de exposição ao intemperismo natural

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	% perda de massa
sem degradação	452	482	85
60 dias	453	478	83
90 dias	454	480	87
120 dias	452	476	87
150 dias	455	482	89
180 dias	459	482	90
210 dias	455	484	88
240 dias	458	482	65

Fonte: Mazur et al. (2009)

Ao observar a Figura 7 e a Tabela 5 acima, pode-se perceber que houve pequenas variações nos valores de T_{onset} e $T_{máx}$ entre as amostras expostas e a sem degradação. Tal fato indica que a técnica termogravimétrica utilizada não apresentou sensibilidade suficiente para acompanhamento do processo de degradação das sacolas, pois, como será visto a seguir, a presença do pico da carbonila foi detectada pelos espectros de FTIR a partir dos 150 dias (MAZUR et al., 2009). Sendo assim, com a presença do grupo carbonila, era para ter tido modificações significativas dos valores de temperatura das amostras expostas a 150, 180, 210 e 240 dias devido à mudança na estrutura química do material.

Para finalizar o estudo, Mazur et al. (2009) analisaram as amostras com o espectrômetro FTIR Michelson Bomem Hartmann & Braun na região de 400 a 4000 cm^{-1} a uma resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados da espectroscopia FTIR em função do tempo estão apresentados na Figura 8.

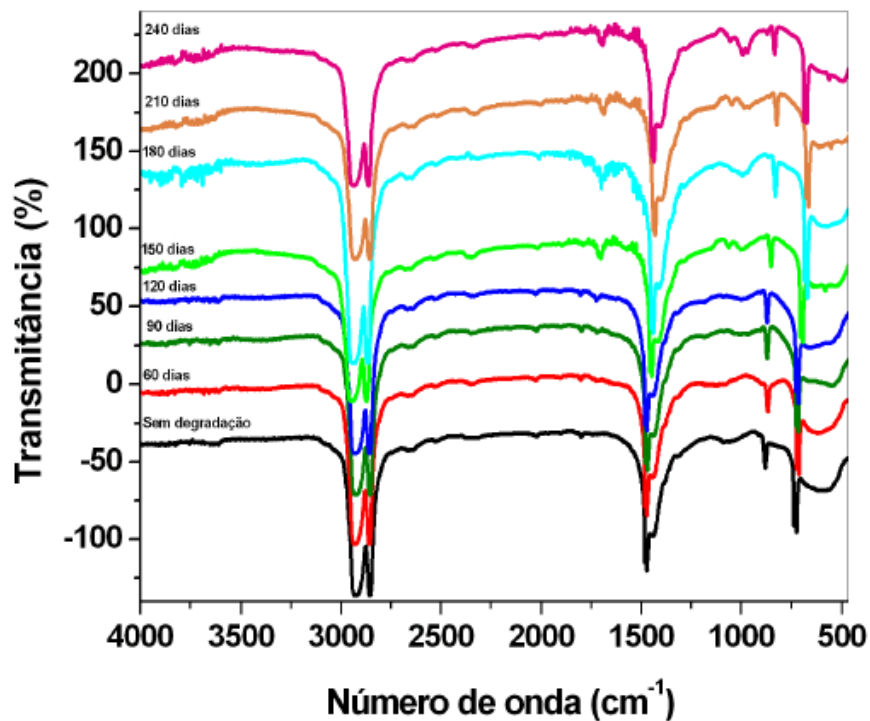


Figura 8: Espectros de FTIR das sacolas oxidegradáveis antes e após exposição ao intemperismo natural. Fonte: Manzur et al. (2009)

Constata-se, a partir de 120 dias de exposição, o aparecimento do pico de carbonila em 1716 cm^{-1} , o qual foi sendo intensificado conforme o tempo foi passando e possibilitando a observação do avanço da degradação do material polimérico (MAZUR et al., 2009).

Sabe-se que o polietileno é um polímero estável e é composto por longas cadeias de monômeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) e que, de uma forma geral, misturar o PE com aditivos reduz

o peso molecular do polímero, aumenta a auto oxidação e facilita a degradação por microrganismos dos materiais com baixo peso molecular. Apesar das mais variadas tentativas de misturas do polietileno a fim de aumentar sua biodegradabilidade, esta ainda se apresenta muito baixa ao considerar a parte da mistura relativa ao PE (TOKIWA et al., 2009).

Então, Selke et al. (2015) realizaram um estudo mais aprofundado. Foi avaliada a influência de certos aditivos de plásticos na biodegradabilidade de polietileno (PE) e politereftalato de etileno (PET) em três ambientes: digestão anaeróbia, compostagem e enterramento em solo.

Na produção dos filmes de PE no estudo de Selke et al. (2015), os autores utilizaram resinas da empresa *Dow Chemical Company* de polietilenos de baixa densidade (LDPE 501I) e de baixa densidade linear (DOWLEX 2045G) que, quando misturadas, apresentavam uma proporção em peso de 70:30. A espessura total do filme controle de polietileno era de $22,9 \pm 5,1$ μm . Em seguida, os aditivos específicos para o polímero em questão foram adicionados à mistura com concentrações de 1 e 5%, em peso. Tais aditivos foram obtidos de três empresas diferentes: *Wells Plastics Ltd. (Reverte for PE)*, *Ecologic (Eco-one EL 10)* e *Symphony (d_{2w})*. As amostras foram rotuladas como PE W1, PE E1 e PE S1 para os filmes de PE com 1% de aditivo da *Wells*, *Ecologic* e *Symphony*, respectivamente. Já as amostras contendo 5% de aditivo foram classificadas como PE W5, PE E5 e PE S5.

À resina de PET também foram adicionados aditivos promotores de biodegradação, em 1 e 5% em peso, provenientes apenas de duas das três empresas mencionadas, a *Wells Plastics Ltd. (Reverte for PET)* e a *Ecologic (Eco-one EC 80)*. As amostras foram classificadas como PET W1, PET E1, PET W5 e PET E5. A espessura total da folha de PET era de 234 ± 15 μm (SELKE et al., 2015).

É importante a avaliação da degradação de polímeros em condições anaeróbias para se ter uma ideia de como será seu comportamento em diversos cenários de disposição final como, por exemplo, mar, aterros e unidades de digestão anaeróbia para recuperação de energia. A maioria desses cenários operam em condições mesofílicas, aproximadamente 35°C, ou em condições termofílicas, sendo, no mínimo, uma temperatura de 55°C. A maioria dos materiais que degradam por digestão anaeróbia passa pelas seguintes etapas principais: *hidrólise* de matérias orgânicas complexas como proteínas, carboidratos e lipídios em aminoácidos, carboidratos menores, ácidos graxos e álcoois; *fermentação* desses aminoácidos e carboidratos menores, resultando em etanol, acetato, gás hidrogênio e dióxido de carbono; *oxidação*

anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois, tendo como produtos finais o acetato e o propionato; *oxidação anaeróbia* de ácidos graxos de cadeia curta como o propionato e o butirato em acetato e gás hidrogênio, processo denominado de *metanogênese*, resultando na liberação de gás carbônico e metano (PAVLOSTATHIS; GIRALDO-GOMEZ, 1991 apud SELKE et al., 2015).

No teste de biodegradação anaeróbia, o processo foi baseado no método apresentado na norma ASTM D5526-12. Nesse método, há a simulação de aterros biologicamente ativos onde são encontradas condições anaeróbias aceleradas, controlando a umidade e a temperatura, além da recuperação de gás (SELKE et al., 2015).

Os filmes de PE e as folhas de PET foram colocados em um agitador orbital modelo 361 da *Fisher Scientific* a 95 ± 5 rpm e expostos à digestão anaeróbia em incubadoras de modelo 11-690D também da marca *Fisher Scientific*, a temperaturas de 35 ± 1 e 50 ± 1 °C. O inóculo foi obtido diretamente de um digestor anaeróbio da *Michigan State University* (MSU), sendo este um resíduo orgânico que apresenta uma alta concentração de microrganismos anaeróbios capazes de produzir metano (SELKE et al., 2015).

Substituíram-se os resíduos domésticos pré-tratados por esterco fresco de uma fazenda da universidade, adicionando água para obter uma mistura de somente 5% de sólidos totais. Ao invés desse baixo teor, a ASTM D5526-12 recomenda uma concentração alta de sólidos totais. Porém, foi empregado um teor de sólidos menor, pois, de uma maneira geral, ele leva a uma maior biodegradação (FERNÁNDEZ; PÉREZ; ROMERO, 2010). O esterco se mostrou muito importante, sendo a única fonte de nitrogênio e também de carbono (além dos polímeros), além de atuar como tampão, mantendo o pH em sua faixa ideal – de 6,8 a 7,2 – para que os microrganismos consigam, assim, crescer e se desenvolver (SELKE et al., 2015).

Na preparação das amostras para o teste de biodegradação anaeróbia, os pedaços de PE e PET com e sem aditivos foram cortadas em peças com áreas de $0,635 \times 0,635$ cm² e pesadas antes da inserção delas em frascos de vidro contendo 125 mililitros de soro, hermeticamente fechados e equipados com septos a fim de medir a produção de gás. No teste, ao invés de utilizar a celulose usada em cromatografia em camada fina para ser a amostra de controle positivo, como é sugerido pela norma ASTM, foram usados amido de milho e celulose em pó. Também foi preparada a amostra em branco (M1), a qual continha apenas o inóculo e o esterco (SELKE et al., 2015).

Inicialmente, as amostras contendo 4,337 gramas de amido de milho e celulose em pó, representando os controles positivos, produziram grandes quantidades de gás, resultando em uma queda incontrolável do nível de pH para menos de 5 (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Assim, realizou-se um novo experimento com outra amostra em branco (M2), apresentando somente o inóculo e o esterco (assim como a M1) e outros dois controles positivos contendo apenas 0,55 e 1,1 grama de celulose (C 0,55 e C 1,10), sem o amido. A biodegradação anaeróbia dessas amostras (C 0,55, C 1,10 e M2) durou 250 dias, já os testes dos controles negativos, ou seja, contendo plásticos sem aditivos (PE e PET) e das amostras contendo plásticos com aditivos (PE E1, PE 35, PE S1, PE S5, PE W1, PE W5, PET E1, PET E5, PET W1 e PET W5) e da M1 continuaram por 464 dias (SELKE et al, 2015).

Todo o biogás produzido e acumulado das amostras com aditivos foi quantificado em mililitros, apresentando uma proporção de, aproximadamente, 2/3 de CH₄ e 1/3 de CO₂. A produção de gás foi medida com base no método de deslocamento de água. Inicialmente, realizavam-se as medidas a cada 3 dias nos primeiros 100 e, depois disso, a cada 7 dias (SELKE et al., 2015).

Depois de 464 dias da execução do experimento inicial, 0,55 grama de amido de milho foi adicionada às amostras de PE, PE E5, PE S5, PE W5, PET E5, PET W5 e à amostra em branco (M1) em ambas as incubadoras, a temperaturas de 35 e 50°C (vale ressaltar que só se adicionou amido na amostra contendo PET que se encontrava na incubadora a 50°C) (SELKE et al., 2015).

A produção de gás foi monitorada pelos 50 dias seguintes, assim como o nível de pH. Se este, por exemplo, estivesse abaixo de 6,7, era adicionada uma solução de 10% de NaOH aos frascos, garantindo que ficasse próximo de 6,9 (SELKE et al., 2015). Em concentrações baixas, o íon Na⁺ pode estimular o crescimento de bactérias anaeróbias, entretanto, em concentrações mais altas, o Na⁺ pode retardar e até mesmo inibir o crescimento bacteriano ao interromper seu metabolismo (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Quanto aos resultados da biodegradação anaeróbia, as Figuras 9 e 10 mostram a evolução do total de biogás produzido pelos filmes de PE e folhas de PET expostos a ambientes de digestão anaeróbia a 35 (representada pelas letras “a” e “c”) e 50 °C (representada pela letra “b” e “d”) que simulam um aterro por 464 dias (SELKE et al., 2015).

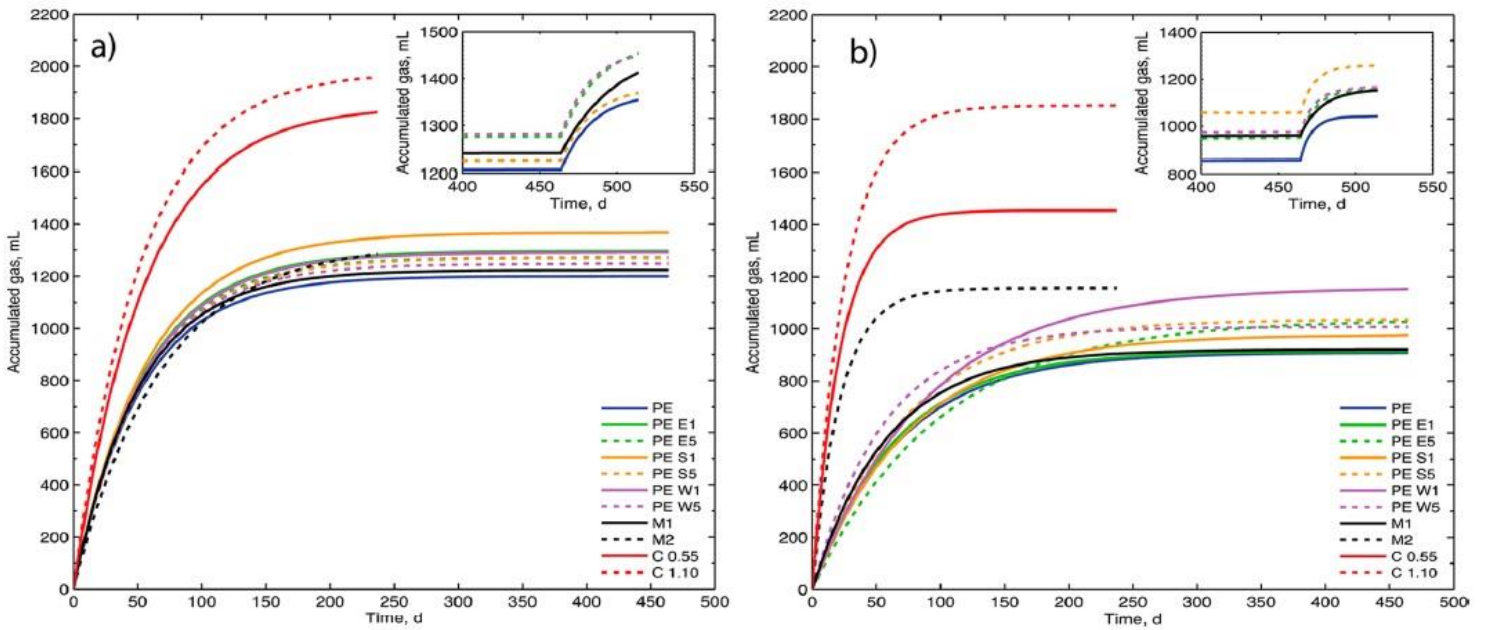


Figura 9 – Evolução do total de biogás produzido pelas amostras (em branco, com PE com aditivos e controles positivos e negativos) pela duração do período de teste (em dias) a temperaturas de 35°C (letra “a”) e 50°C (letra “b”)
Fonte: Selke et al. (2015)

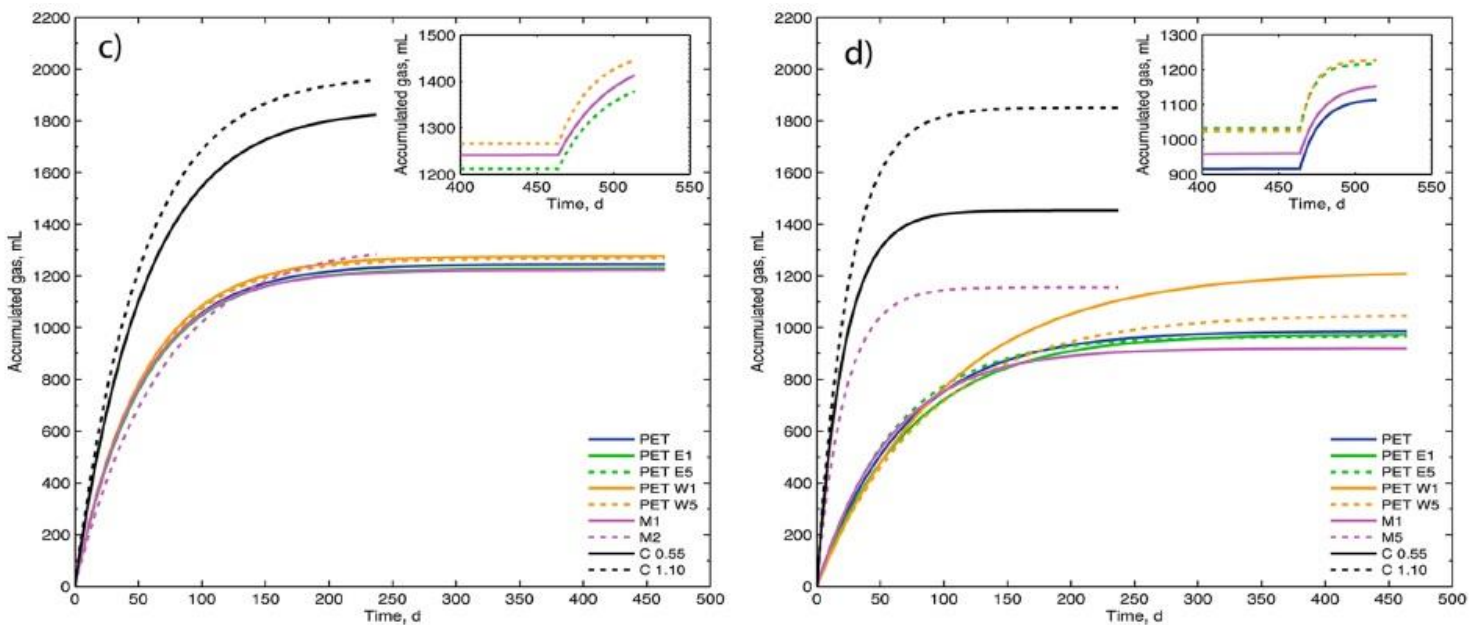


Figura 10 - Evolução do total de biogás produzido pelas amostras (em branco, com PET com aditivos e controles positivos e negativos) pela duração do período de teste (em dias) a temperaturas de 35°C (letra “c”) e 50°C (letra “d”)
Fonte: Selke et al. (2015)

Pode-se dizer que, de uma maneira geral, o total de gás acumulado, em ambas as temperaturas e polímeros, não foram significativamente diferentes das amostras em branco. Além disso, a microscopia óptica confirmou a formação de quantidades insignificantes de biofilme na superfície das amostras de plásticos. Depois de 464 dias, foi adicionado aos biorreatores selecionados – contendo PE, PE E5, PE S5, PE W5, PET E5, PET W5 e o branco (M1) – amido de milho e o aumento na produção de gás indicou que os microrganismos presentes nos biorreatores se tornaram ativos quando se forneceu uma fonte de alimento. O gás total acumulado para os filmes de PE e as folhas de PET nos biorreatores a 35 e 50 °C não foram significativamente diferentes das amostras em brancos durante esse tempo adicional, ou seja, até o 514º dia. (SELKE et al., 2015).

Ainda analisando as Figuras 9 e 10, não foi observada uma hidrólise e/ou oxidação anaeróbia adicional significativa dos filmes de PE e folhas de PET de modo a proporcionar mais produtos intermediários para um aumento expressivo da metanogênese final dos reatores. Dessa forma, esse teste de evolução de gás a longo prazo sugeriu que os filmes de PE e folhas de PET, com ou sem os aditivos promotores de biodegradação, dispostos em um ambiente anaeróbio com temperatura de até 50°C não degradariam consideravelmente em, pelo menos, 500 dias e, além disso, não foi encontrada nenhuma evidência de que uma exposição em um período maior de tempo mudaria os resultados (SELKE et al., 2015).

Considerando o trabalho de outros autores, os quais estudaram apenas o polietileno, e comparando tais resultados com os seus, Selke et al. (2015) concluiu que não há razão para se esperar que filmes de PE contendo aditivos promotores de biodegradação se degradarão substancialmente em ambientes de digestão anaeróbia.

Para a biodegradação aeróbia, foram realizados dois testes e utilizados dois tipos de compostos (que representaram as amostras em brancos): para o teste 1, o húmus *Earthgro* da *Scotts Miracle-Gro* e, para o teste 2, um composto de doze meses de idade da *MSU Composting Facility*. Em ambos os experimentos, os compostos passaram por uma peneira de malha de 10 milímetros e foram pré-condicionados a uma temperatura de 58°C por três dias. Foi adicionada água deionizada, a fim de aumentar o teor de umidade até cerca de 50%, e também vermiculita saturada da *Sun Gro Horticulture Distribution Inc.* em uma proporção de 1:4 (peso seco). O pH dos compostos dos testes 1 e 2 eram de 7,6 e 8,3, respectivamente, e a relação de C/N do composto, em ambos os casos, foi de 12,5. Todos os filmes de PE e folhas de PET foram cortados em pedaços de 1 x 1 cm² e celulose em pó, utilizada como controle positivo, foi obtida

da empresa *Sigma-Aldrich*. Os testes de compostagem aeróbia foram realizados a uma temperatura de $58 \pm 2^\circ\text{C}$ e uma umidade relativa de 60% (SELKE et al., 2015).

Os compostos foram pesados (550 gramas para o teste 1 e 400 para o teste 2) e misturados com 8 gramas do material em teste em um recipiente, obtendo-se misturas homogêneas e transferindo-as para os biorreatores, os quais foram preenchidos em até três quartos de seu volume (o espaço livre deve ser suficiente para possibilitar agitação manual). Em seguida, colocaram-se os biorreatores em uma câmara ambiental que foi pré-condicionada a uma temperatura constante de $58 \pm 2^\circ\text{C}$ e iniciou-se a aeração usando água saturada de dióxido de carbono livre de ar e a taxa de vazão de cada biorreator foi de $40\text{ cm}^3/\text{minuto}$. Os testes foram realizados no escuro durante um período de 140 e 60 dias para o teste 1 e 2, respectivamente, sempre adicionando água quando necessário a fim de evitar a secagem do composto (SELKE et al., 2015).

Em relação ao teste 1, como mostra a Figura 11, a evolução do gás carbônico da amostra em branco e dos filmes de PE não diferiram significativamente em 140 dias (SELKE et al., 2015).

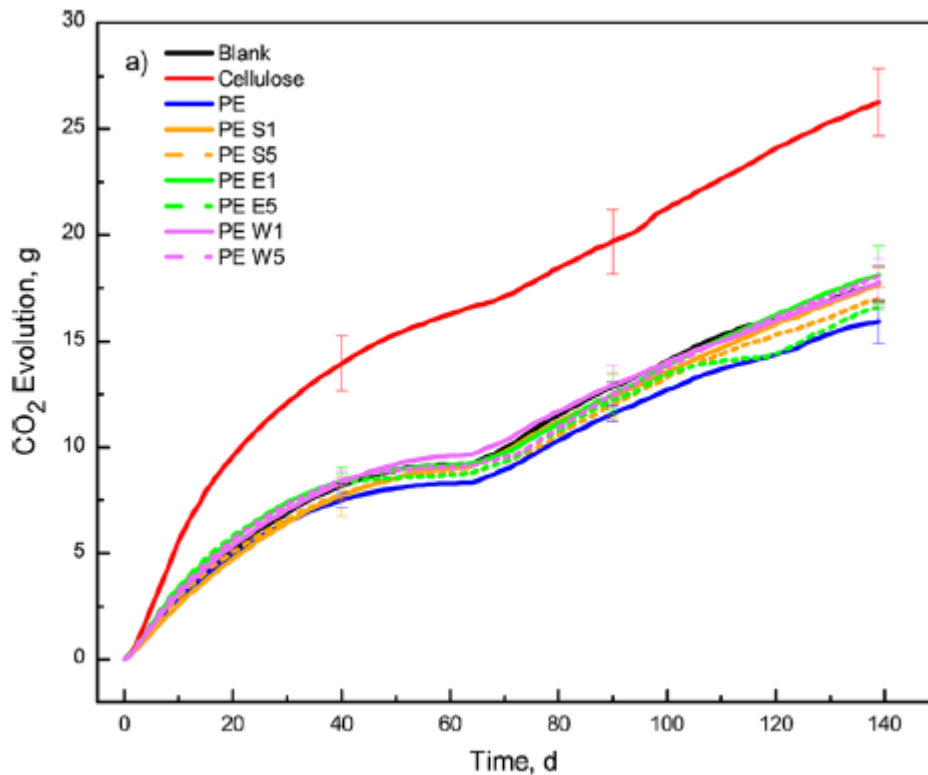


Figura 11: Teste 1 - Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, controle positivo e filmes de PE em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

Já a Figura 12 apresenta os valores de mineralização: 70% para a celulose, porém nenhuma para as amostras contendo aditivos (SELKE et al., 2015).

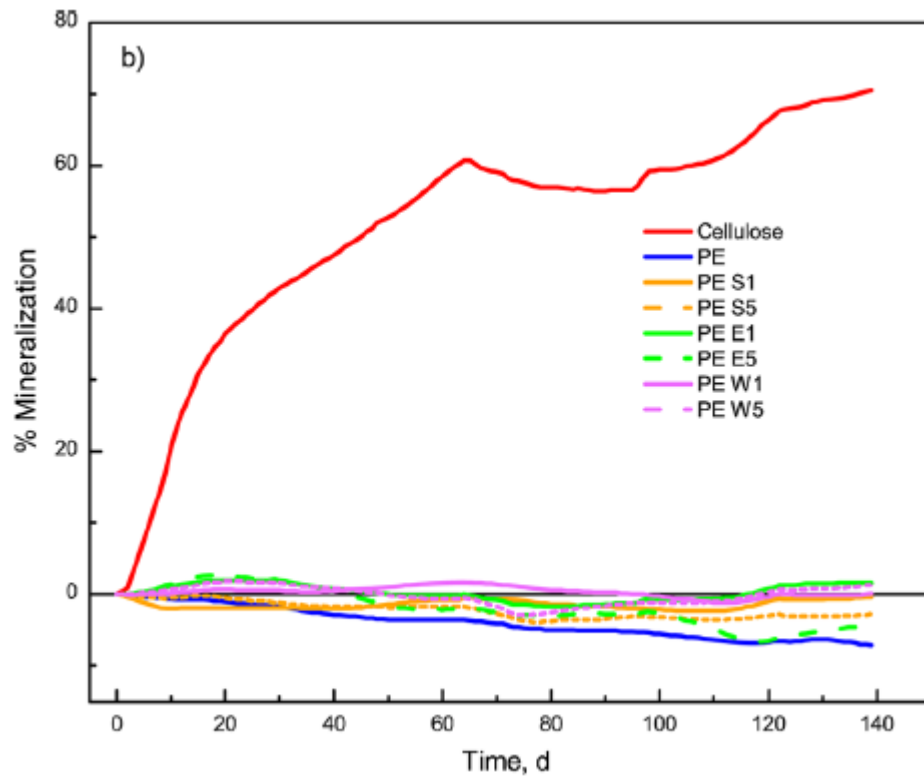


Figura 12: Teste 1 - Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo e filmes de PE em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

Com as Figuras 13 e 14, Selke et al. (2015) notou que, em relação às folhas de PET, um comportamento similar foi observado.

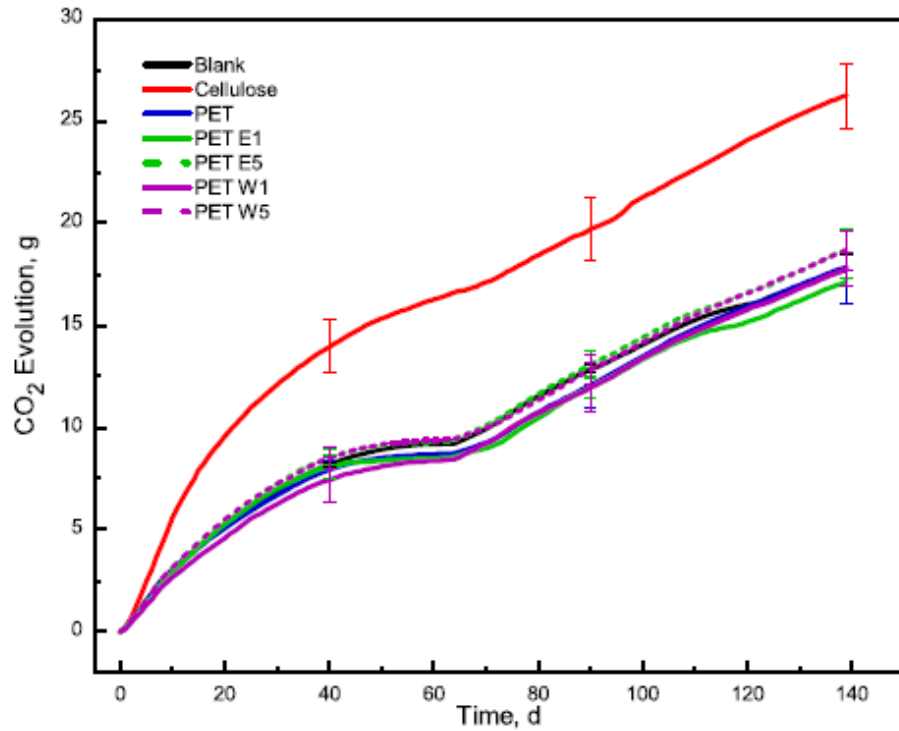


Figura 13: Teste 1 - Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, controle positivo e folhas de PET em função do tempo Fonte: Selke et al. (2015)

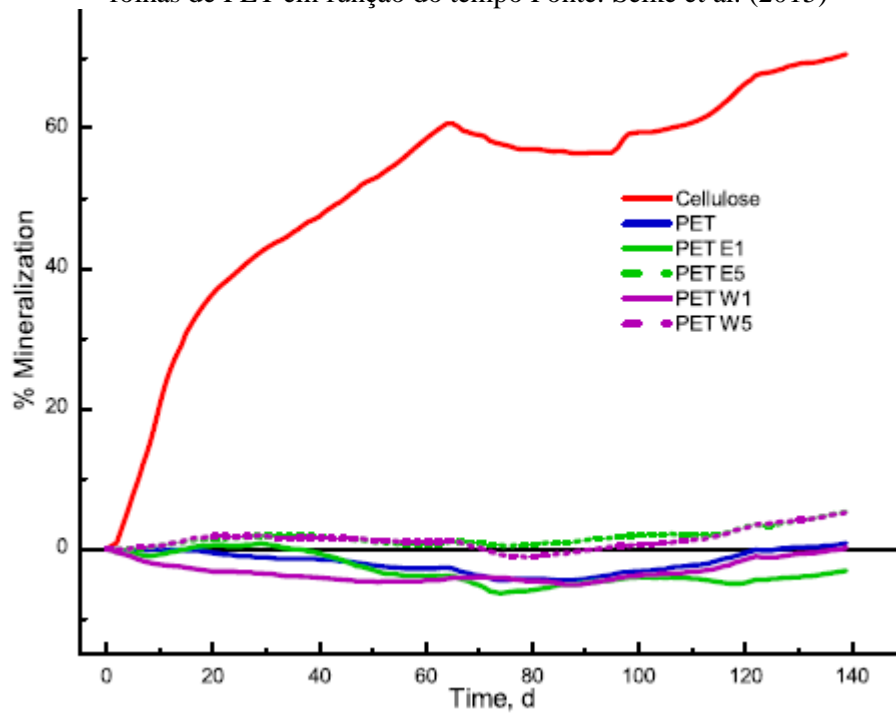


Figura 14: Teste 1 - Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo e folhas de PET em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

Como já mencionado, um segundo teste de biodegradação foi realizado, com um composto diferente, por 60 dias. A Figura 15 mostra a evolução do dióxido de carbono e, para filmes contendo 5% em peso dos aditivos, a evolução do gás foi visivelmente inibida (SELKE et al., 2015).

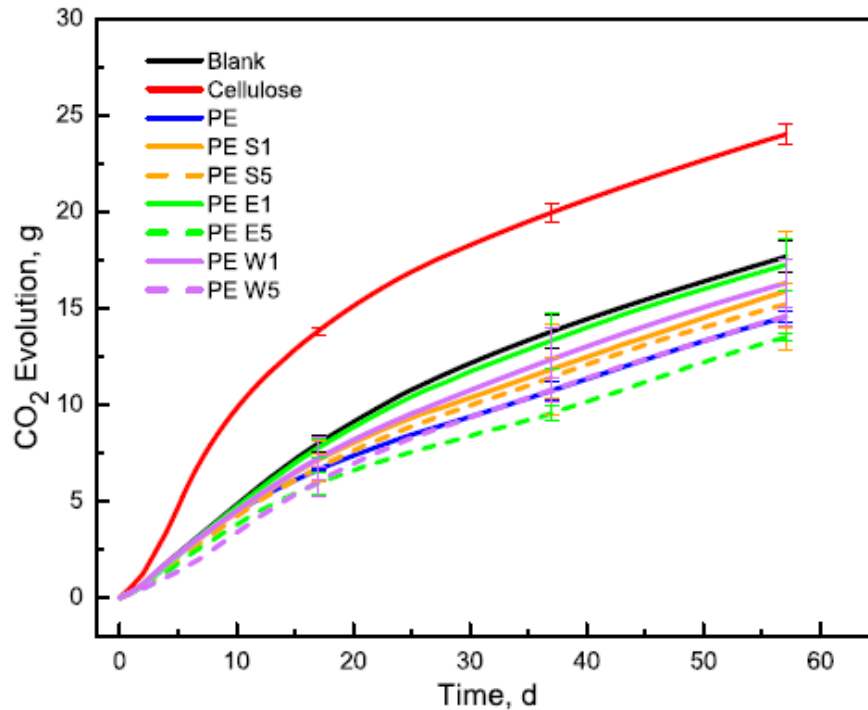


Figura 15: Teste 2 - Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, controle positivo e filmes de PE em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

De acordo com a Figura 16, os filmes de PE, assim como no primeiro teste, não mostraram mineralização de maneira satisfatória (SELKE et al., 2015).

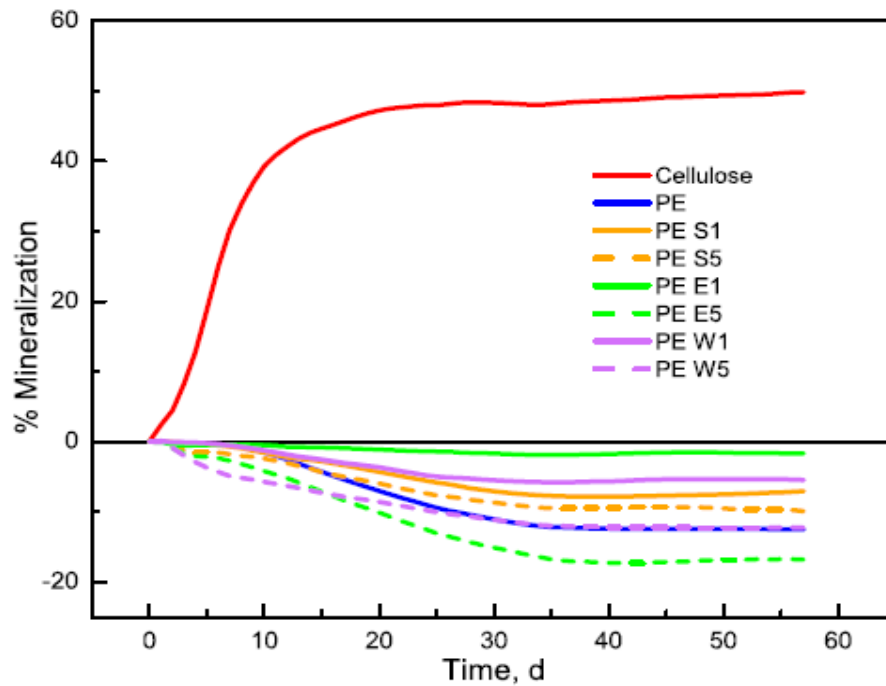


Figura 16: Teste 2 - Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo e filmes de PE em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

Selke et al. (2015) concluíram, portanto, que os filmes de PE e folhas de PET contendo qualquer um dos três aditivos não seriam, em geral, afetados ao passarem por um processo de compostagem em até 140 dias, deixando no ambiente de disposição restos de plástico e contaminantes.

Muitos dos produtores desses aditivos afirmam serem capazes de promover biodegradação aeróbia, contanto que, anteriormente a essa biodegradação, seja atingida uma grande redução inicial do peso molecular dos filmes através de fotodegradação (SELKE et al., 2015).

Sendo assim, fez-se um pré-tratamento dos polímeros por degradação por UV, a qual foi realizada em um aparelho chamado *QUV Accelerated Weathering Tester* da *Q-Lab Corporation*, equipado com um controlador de irradiação solar UV. As amostras selecionadas (PE e PE S1) foram continuamente expostas a ciclos não escuros ou molhados, a uma temperatura de $60 \pm 2^\circ\text{C}$ e a uma irradiação de $0,80\text{W/m}^2$, utilizando lâmpadas UVA com faixa de 340 nm. As amostras foram montadas em suportes de alumínio a uma distância de 5 cm das lâmpadas e apresentavam rotação em suas posições a cada 24 horas a fim de garantir uma exposição mais igualitária. A irradiação foi calibrada a cada 100 horas usando o radiômetro

CR-10 também da *Q-Lab* e os tempos de exposição à luz UV para o filme PE sem aditivo foram de 152 e 276 horas, enquanto que para PE S1 foi de apenas 152. (SELKE et al., 2015).

Logo, fez-se necessária a análise de Espectroscopia de Infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR) nos filmes de PE e PE S1, utilizando o equipamento Shimadzu IR Prestige-21 FTIR com software IR Solution para análise de dados. O espectro de infravermelho obtido foi de 400 a 4000 cm^{-1} no modo de transmissão com 40 varreduras a uma resolução de 2 cm^{-1} . Os picos de interesse foram a faixa de metileno a 1460 cm^{-1} e a faixa de carbonila a 1715 cm^{-1} . O índice de carbonila foi determinado sendo a relação entre a intensidade de pico a 1715 cm^{-1} e a intensidade a 1460 cm^{-1} e sua variação ao longo do tempo é apresentada na Figura 17 (SELKE et al., 2015).

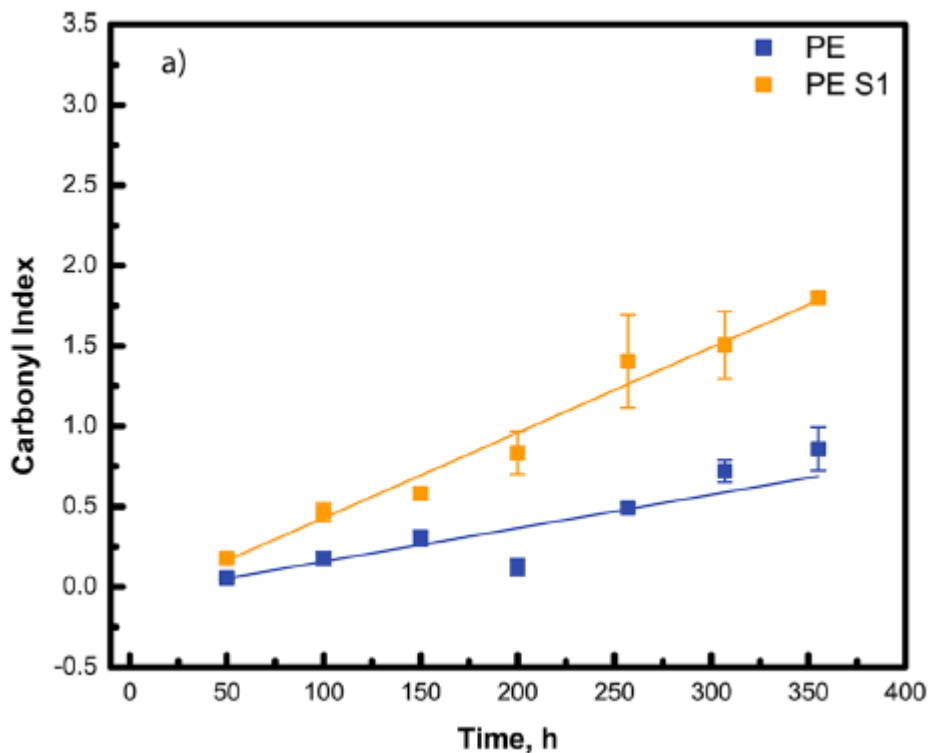


Figura 17: Índice de carbonila dos filmes PE e PE S1 em função do tempo.
Fonte: Selke et al. (2012)

Em seguida, foi avaliada a porcentagem do alongamento na ruptura (aumento do comprimento da peça, sob tração, no momento da ruptura). As amostras que passaram pela exposição UV são retiradas do aparelho e acondicionadas a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa por 48 horas antes de serem testadas a fim de se determinar a porcentagem de alongamento na ruptura. O teste é feito de acordo com o a norma ASTM D3826, utilizando uma máquina de teste universal chamada Instron 5585 da marca *Instron*,

equipada com o software *Bluehill* para análise de dados. As amostras, de largura de 2,54 cm e comprimento de 10,2 cm, foram testadas a uma velocidade de deformação de 1 cm/min e os filmes alcançaram $9,1 \pm 2,9$ e $7 \pm 2,6\%$ de alongamento na ruptura para as 276 e 152 horas de exposição à radiação UV, respectivamente (SELKE et al., 2015).

As Figuras 18 e 19 revelam que a evolução do dióxido de carbono dessas amostras (PE e PE S1, que passaram pelo processo de degradação por UV) em condições de compostagem não diferiu substancialmente do branco e que a mineralização – apesar de ser um pouco maior que as encontradas anteriormente – não foi significativa, indicando que uma redução considerável do peso molecular não foi suficiente para promover uma biodegradação aeróbia das amostras nessas condições. Assim, se esses aditivos promotores de biodegradação são incorporados a poliolefinas comerciais não biodegradáveis com o intuito de biodegradá-las em um ambiente de compostagem depois de ficarem expostas à radiação solar (como ocorre, por exemplo, com os filmes plásticos utilizados na agricultura), de acordo com os resultados apresentados, é de se esperar que esses polímeros não sejam usados como fonte de alimento pelos microrganismos presentes ali no meio (SELKE et al., 2015).

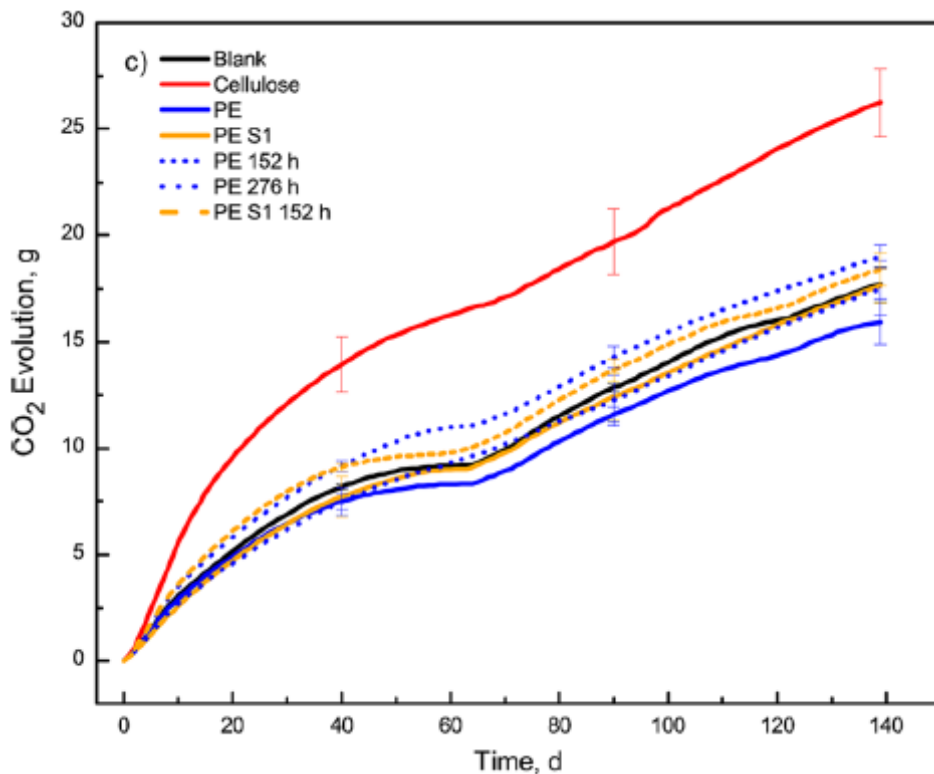


Figura 18: Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, PE e PE S1 (expostas à radiação UV) e controle positivo em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

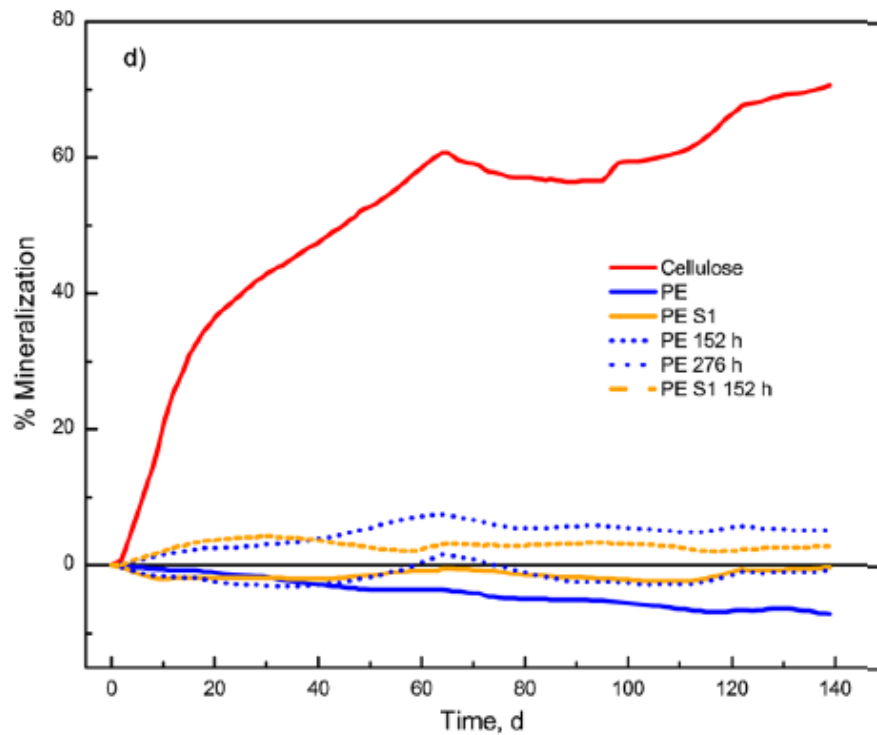


Figura 19: Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo, PE e PE S1 (expostas à radiação UV) em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

Para entender melhor se o peso molecular baixo de PE e/ou unidades de etileno de PE se degradam potencialmente em condições de compostagem simulada, pó de PE (de baixo peso molecular) foi exposto a um ambiente controlado com as mesmas condições. De acordo com a Figura 20, em 60 dias de biodegradação a evolução do dióxido de carbono dessas amostras foi mais baixa que a em branco e, além disso, o pó de PE não apresentou mineralização, como a Figura 21 ilustra a seguir (SELKE et al., 2015).

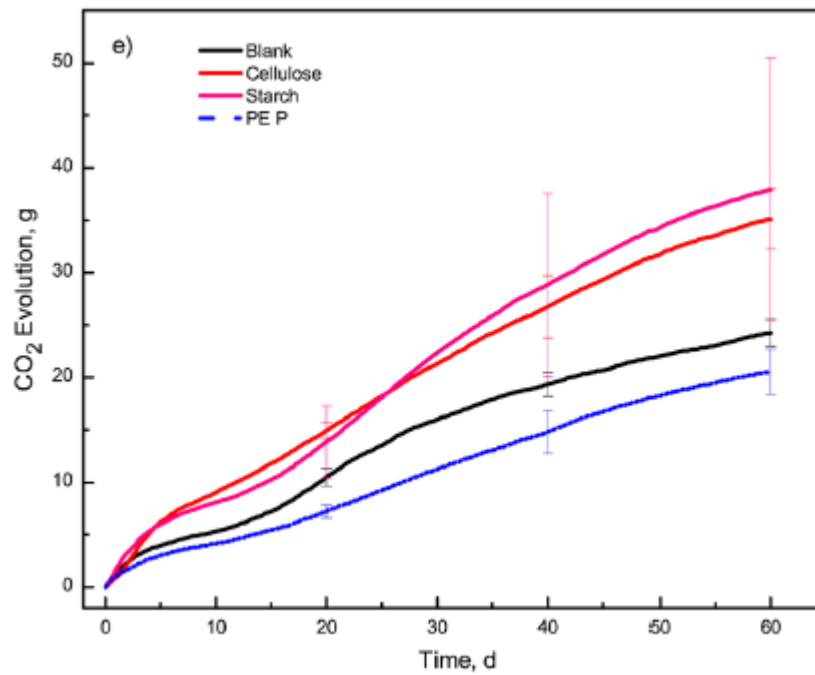


Figura 20: Evolução do gás carbônico (g) das amostras em branco, pó de PE e controle positivo em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

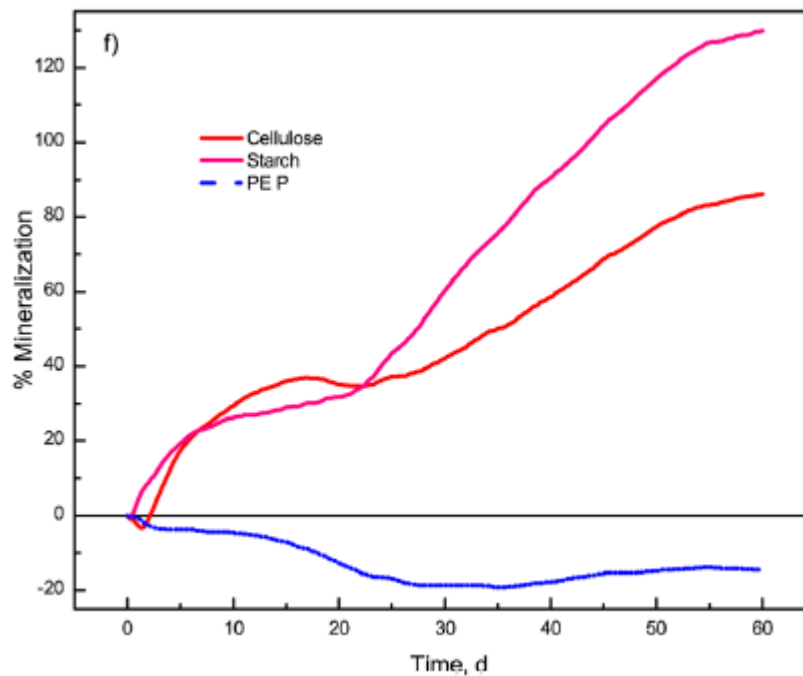


Figura 21: Variação da porcentagem de mineralização do controle positivo, e pó de PE em função do tempo. Fonte: Selke et al. (2015)

Em vista disso, filmes de PE, filmes de PE fotodegradados e folhas de PET com ou sem aditivos promotores de biodegradação, assim como o pó de PE, não degradaram em um

ambiente de compostagem e não foram utilizados como fonte de alimento/energia pelos microrganismos. Sendo assim, filmes de PE e folhas de PET contendo tais aditivos contaminariam visualmente o composto e acabariam sendo acumulados na compostagem, fazendo com que ele não seja um ambiente de disposição recomendado (SELKE et al., 2015).

Depois de concluídos os testes de biodegradação em condições de compostagem, selecionaram-se alguns biorreatores (branco, celulose, PE, PE S5 e PET E5) e seus conteúdos resultantes da biodegradação foram cuidadosamente removidos e misturados com um pouco de água para realização de testes que avaliaram a germinação e o crescimento de plantas, em conformidade com as normas ASTM D6954-04 e OECD 208 (2006). Tais testes serviram para observar se a inibição ocorria devido aos resíduos tóxicos, uma vez que estes poderiam estar matando os microrganismos responsáveis pela biodegradação e se, estes resíduos tóxicos, quando presentes, afetariam o bom crescimento das plantas (SELKE et al., 2015).

O teste de germinação das plantas teve duração de 4 dias. Depois desse período, as amostras em questão – branco, celulose, PE, PE S5 e PET E5 – foram comparadas com o controle, constituído apenas de água, não apresentando diferença significativa entre eles. A variação da porcentagem de sementes germinadas foi de 89,5 a 100% em relação ao controle (SELKE et al., 2015).

A duração do teste de crescimento de plantas foi maior, sendo de 21 dias. Como controle, foi misturado ao composto resultante da amostra em branco dos biorreatores da biodegradação aeróbia um adubo para plantas. Foram adicionadas às amostras duas espécies de plantas, sendo uma monocotiledônea (*Avena sativa*) e a outra dicotiledônea (*Cucumis sativus*). Os resultados obtidos mostraram que, assim como na germinação, as amostras não diferiram entre si de forma considerável (SELKE et al., 2015).

Por fim, foi determinada a biodegradação de filmes de PE e folhas de PET, medindo 0,20 x 0,18 m² e enterrados em solo arenoso a uma profundidade de 0,45 metro. O experimento foi conduzido por 1095 dias em um lote de 30 x 30 m² da *MSU Horticulture Research Facility*, com o monitoramento do teor de água, temperatura, pH e propriedades do solo. As propriedades ópticas, mecânicas e térmicas foram periodicamente avaliadas (SELKE et al., 2015).

Em relação aos metais pesados (arsênio, cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, zinco, cobalto, crômio, molibdênio e flúor), as concentrações foram medidas antes das amostras serem enterradas e a maioria delas ficou dentro dos limites de concentração

determinados pelos Estados Unidos, Canadá, Japão e Europa, estando apenas a concentração de selênio na PE E5 acima do limite exigido pelas normas europeias (SELKE et al., 2015).

As Figuras 22 e 23 logo mostram, respectivamente, os filmes de PE e as folhas de PET antes (lado esquerdo das figuras) e depois (lado direito) de serem enterrados dentro do solo durante os 1095 dias. Não foi observada uma desintegração visual considerável das amostras: o material se tornou levemente mais frágil, porém a presença dos aditivos não acelerou este comportamento (SELKE et al., 2015).

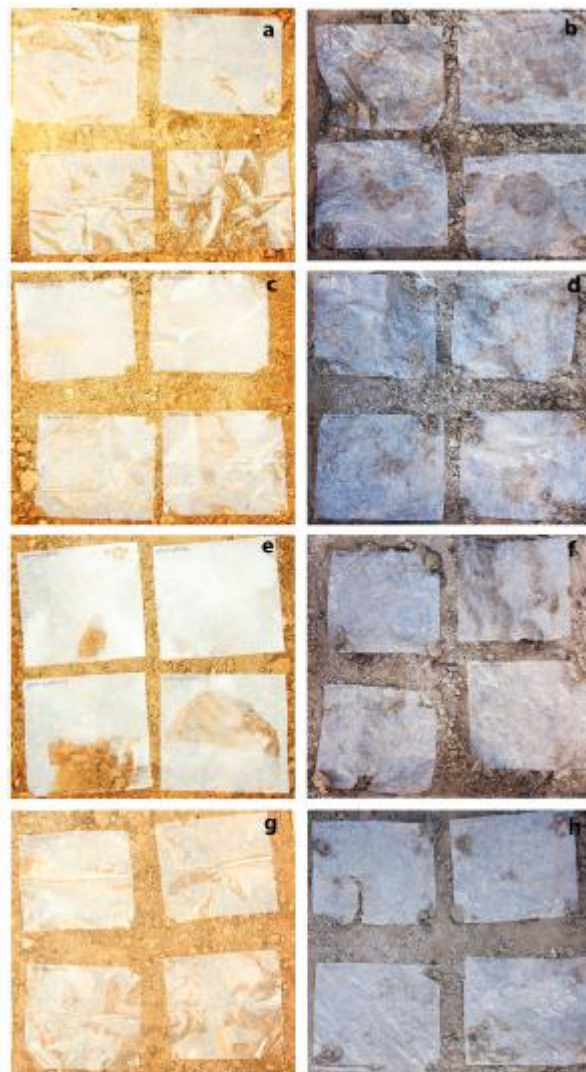


Figura 22 – Evolução visual dos filmes de PE enterrados no solo arenoso em um período de 1095 dias (“a” e “b” correspondem ao PE; “c” e “d” ao PE E5; “e” e “f” ao PE W5; e “g” e “h” ao PE S5).

Fonte: Selke et al. (2015)



Figura 23 - Evolução visual dos filmes de PET enterrados no solo arenoso em um período de 1095 dias (“a” e “b” correspondem ao PET; “c” e “d” ao PET E5; e “e” e “f” ao PET W5).
Fonte: Selke et al. (2015)

Um período de degradação em enterramento no solo de 3 anos (1095 dias) para colocar em teste polietileno e tereftalato de polietileno é um tanto quanto curto para estes polímeros, todavia o estudo fornece um quadro geral de consequências da eliminação/disposição deles no ambiente em um período relativamente breve. Os filmes de PE e folhas de PET dispostos em solo arenoso deterioram tal ambiente, uma vez que não fragmentam ou biodegradam em, pelo menos, 1095 dias, não havendo razão para acreditar que passarão pelo processo de biodegradação quando expostos ao mesmo ambiente em um período de tempo maior (SELKE et al., 2015).

De maneira geral, não é recomendado encaminhar plásticos não biodegradáveis, contendo qualquer um dos cinco aditivos testados, para processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia, pois estes aditivos não fazem diferença significativa (SELKE et al., 2015).

De acordo com Albertsson, Andersson e Karlsson (1987) quase nenhuma biodegradação de polietileno pode ser observada quando não há pré-tratamentos. Além da estrutura do polímero em si, isso se deve também à falta de microrganismos específicos, com capacidade de oxidação das longas cadeias de carbono e de despolimerização.

No estudo de Yang et al (2014), sendo o filme de PE a única fonte de carbono presente no meio, foram isoladas, dos intestinos das larvas de lagartas, cepas bacterianas degradadoras e observou-se que duas destas cepas eram capazes de degradar o polietileno dentro de um período limitado de incubação, baseando-se na caracterização do biofilme formado, nas mudanças das propriedades físicas do PE (resistência à tração e topografia da superfície), na estrutura química (hidrofobia e aparecimento de grupos carbonila), no peso molecular (acompanhado da formação de determinados produtos) e na perda de peso do polímero em si.

O filme de PE utilizado foi um de baixa densidade linear de uma empresa chinesa chamada *SINOPEC Beijing Yanshan Company* foi utilizado no estudo (DFDA-9020, de espessura 22,5 μm), sem nenhum catalisador ou aditivo adicionado em sua composição. O peso molecular foi analisado usando o método da cromatografia de permeação em gel de alta temperatura (GPC, PL220 da Agilent). O peso molecular médio ponderal (M_w) foi de 88,200 e o peso molecular médio numérico (M_n) foi de 27,700 (YANG et al, 2014).

O filme de PE foi cortado em lâminas quadradas de 50 x 50 mm^2 para estas serem incubadas numa placa contendo meio de cultura ágar e em pedaços pequenos de 3 mm x 3 mm para incubação em um meio líquido. Os materiais de PE foram pesados, desinfetados com etanol de concentração 75%, e secos antes de serem utilizados nos experimentos (YANG et al, 2014).

O meio líquido livre de carbono (MLLC) foi preparado com água deionizada (1000 mL), 0,7 g de KH_2PO_4 , 0,7 g de K_2HPO_4 , 0,7 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,0g de NH_4NO_3 , 0,005 g de NaCl , 0,002 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,002 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,001 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de acordo com a norma americana ASTM G22-76 (1996). Já a preparação do meio de ágar livre de carbono (MALC) foi feita com a adição de 15 g de ágar à 1.000 mL do meio líquido recém citado. Ambos os meios foram esterilizados, durante 20 minutos, por autoclave a 121°C (YANG et al, 2014).

Quando as larvas mastigaram suficientemente os sacos de PE a ponto de causarem danos significativos e observáveis, aproximadamente 200 delas foram coletadas. A fim de se obter o conteúdo dos intestinos, as superfícies das larvas foram esterilizadas através da imersão em etanol a 75% durante um minuto e então lavadas duas vezes com água salina esterilizada (ASE). Em seguida, os intestinos das larvas foram retirados e colocados dentro de um tubo de centrífuga contendo 40 mL de ASE. Depois de cinco minutos em um agitador Vortex, os tecidos dos intestinos foram cuidadosamente removidos com uma pipeta. O remanescente que ficou em

suspensão, utilizado como inóculo microbiano, foi transferido a um frasco de erlenmeyer que continha 1 g dos pedaços pequenos de polietileno e 80 mL do MLLC. Este frasco foi incubado em um agitador rotativo (a 120 rpm) a uma temperatura de 30°C. Depois de 60 dias, os residuais das peças de PE foram removidos e as culturas foram distribuídas em placas com três meios de ágar diferentes contendo substratos complexos de carbono orgânico: ágar de dextrose de batata (ADP), ágar de broto de feijão (ABF) e ágar de peptona de carne (APC). Após um período de incubação de 24 horas, as colônias formadas foram transferidas para placas com meio de ágar fresco, onde foram mantidas até que se pudesse obter as oito cepas bacterianas (YANG et al, 2014).

As bactérias isoladas foram cultivadas em meio líquido e nutriente por 12 horas. As células que cresceram foram recolhidas através de uma centrifugação (a 10.000 rpm) e foram enxaguadas com ASE a fim de remover todo o meio residual. Este procedimento foi repetido três vezes (YANG et al, 2014).

Em seguida, as células recolhidas foram misturadas com ASE para se obter uma suspensão de 10^8 células/mL. Um volume de 15 mL do MALC derretido foi colocado em uma placa da petri, de diâmetro de 90 mm, à temperatura ambiente. A suspensão de células (0,5 mL) foi, de forma homogênea, espalhada em toda a superfície da placa de Petri, a qual, logo em sequência, foi coberta por uma lâmina de PE de 50 mm x 50 mm. Nos controles estéreis, as camadas de PE foram adicionadas sem inoculação da suspensão de células. Como o controle, usaram-se placas, com o ágar livre de carbono, inoculadas com a suspensão de células sem adição de filme de PE a fim de checar se as colônias isoladas conseguiam crescer em um meio contendo apenas o ágar. Por conseguinte, todas as placas foram seladas com parafilm (película específica para esse tipo de vedação) e incubadas a 30°C e a uma umidade de relativa de 85% durante 28 dias. (YANG et al, 2014).

A triagem dos microrganismos degradadores de PE entre as cepas isoladas foi realizada de acordo com a colonização dos filmes de PE nas placas de MALC, nas mudanças da resistência à tração desses filmes (de acordo com o método de teste padrão apresentado pela norma ASTM D 3826-98), no comportamento de flutuação dos pedaços de PE no MLLC e no ângulo de contato com a água (ACA) da superfície do polímero, conforme a seguir (YANG et al, 2014).

A cepa gram-positiva YP1, identificada como *Bacillus sp.*, cresceu de forma relativamente espessa e opaca, apresentando-se como uma colônia visível, a olho nu, no filme

de PE. A cepa gram-negativa YT1, cuja identificação é *Enterobacter asburiae*, teve seu crescimento como colônia de forma fina, translúcida e também visível, como mostra a Figura 24. As outras seis cepas isoladas não foram capazes de desenvolver colônias visíveis nos filmes de PE. Além disso, também não houve colonização visível nas duas placas controle – MALC com camada de PE e sem inoculação e MALC sem camada de PE e com inoculação (YANG et al, 2014).

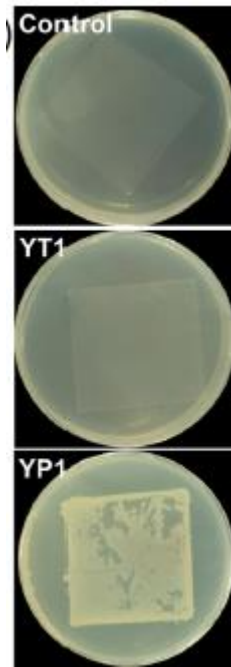


Figura 24: Formação das colônias nos filmes de PE em placas de MALC.
Fonte: YANG et al. (2014)

Após um período de incubação de 28 dias, todos os filmes de PE foram coletados para testarem sua resistência à tração. As amostras contendo as culturas YP1 e YT1 exibiram diminuição de mais de 50% em comparação com os controles estéreis, enquanto que as outras seis cepas não apresentaram nenhuma redução nesta propriedade física (YANG et al, 2014).

Como mostra a Figura 25, os pedaços de polietileno na amostra controle flutuaram na porção superior do MLLC devido ao fato de sua densidade ($0,915 - 0,940 \text{ g/cm}^3$) ser menor que a da água (1 g/cm^3). Depois dos 28 dias, os pedaços de PE com as cepas YT1 e YP1 não flutuaram e acabaram se tornando suspensos no MLLC, enquanto que o polímero nos controles estéreis continuou a flutuar. Os pedaços de filme de PE incubados com as outras seis cepas também continuaram a flutuação no meio líquido. Este resultado era esperado, uma vez que as

células das cepas YT1 e YP1 crescem com adesão às peças de PE, aumentando o peso destas e resultando na formação de suspensão (YANG et al, 2014).

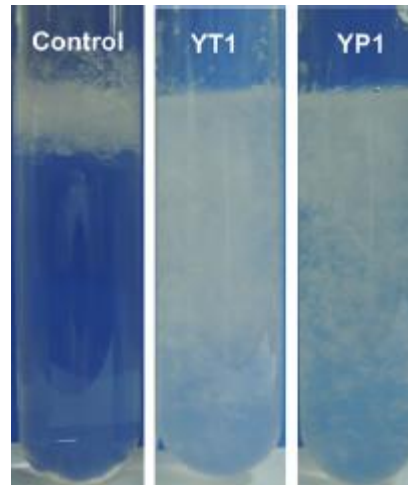


Figura 25: Comportamento dos pedaços de PE após incubação de 28 dias.
Fonte: YANG et al. (2014)

Em seguida, o biofilme sobre a folha de PE foi completamente removido: houve a mistura dele com 2% de peso/volume de solução aquosa de dodecil sulfato de sódio (DSS) por 4 horas e, em seguida, enxaguou-se o biofilme com água deionizada. Desse modo, não foi observada mais nenhuma célula na superfície do filme do polímero e a mudança de sua hidrofobicidade foi determinada ao se medir o ângulo de contato com a água (ACA), usando um dispositivo de medição de ângulo de contato chamado OCA40, da marca *Dataphysics* (YANG et al, 2014).

Ao seguir com o tratamento, a mudança de sua hidrofobicidade foi determinada ao medir o ACA usando um dispositivo de medição de ângulo de contato chamado OCA40, da marca *Dataphysics*. Analisando o ACA dos pedaços de PE, os valores encontrados nas amostras das cepas YT1 e YP1 foram de, respectivamente, $69,3 \pm 3,8^\circ$ e $67,1 \pm 1,6^\circ$, muito mais baixos que o valor referente ao ACA da amostra controle, $97,2 \pm 1,6^\circ$, como demonstra a Figura 26 (YANG et al, 2014).

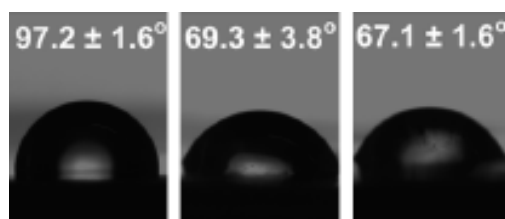


Figura 26: ACA das amostras controle, YT1 e YP1, respectivamente.
Fonte: YANG et al. (2014)

As outras seis cepas não mudaram significativamente o ACA dos pedaços de PE. Os resultados indicaram que a inoculação das cepas YT1 e YP1 diminuíram a hidrofobicidade dos materiais de PE testados. Conforme foram se tornando menos hidrofóbicos, tornaram-se também menos resistentes à degradação pelas células bacterianas (SUDHAKAR et al., 2008).

Baseando-se nesses resultados, Yang et al. (2014) selecionaram e classificaram as cepas bacterianas YT1 (*E. asburiae*) e YP1 (*Bacillus sp.*) como degradadoras potenciais de PE.

Estas culturas isoladas foram testadas quanto à capacidade de formar biofilmes em filme de PE (sendo este a única fonte de carbono do meio) e à viabilidade celular no biofilme em si. As amostras foram testadas em períodos de incubação de 0, 3, 7, 14, 21 e 28 dias a 30°C e a uma umidade relativa de 85%. Para a incubação de zero dia, as amostras foram recolhidas após 3 horas de inoculação (YANG et al, 2014).

A formação de biofilme na membrana de PE determina o potencial da biodegradação. No estudo de Yang et al (2014), os processos de formação de biofilme pelas duas cepas selecionadas na membrana de PE foram caracterizados pela contagem de número de células, morfotipo e também a viabilidade do biofilme.

O número de células suspensas foi obtido usando método da diluição em série de contagem de placas durante os 28 dias de incubação (YANG et al, 2014).

Os resultados observados na Figura 27 mostraram que ambas as cepas quase aderiram imediatamente à camada de PE e formaram biofilmes perceptíveis nas primeiras três horas de incubação. A densidade celular do biofilme inicial da cepa YT1 era de $3,8 \times 10^7$ UFC/cm² (sendo UFC uma sigla para “unidade formadora de colônia”), já a da cepa YP1 era de $1,4 \times 10^6$ UFC/cm². As densidades dos biofilmes destas cepas aumentaram do dia 3 ao 21, atingindo estágios maduros no dia 28 com valores de 16,0 e $9,4 \times 10^7$ UFC/cm² para a cepa YT1 e a YP1, respectivamente (YANG et al, 2014).

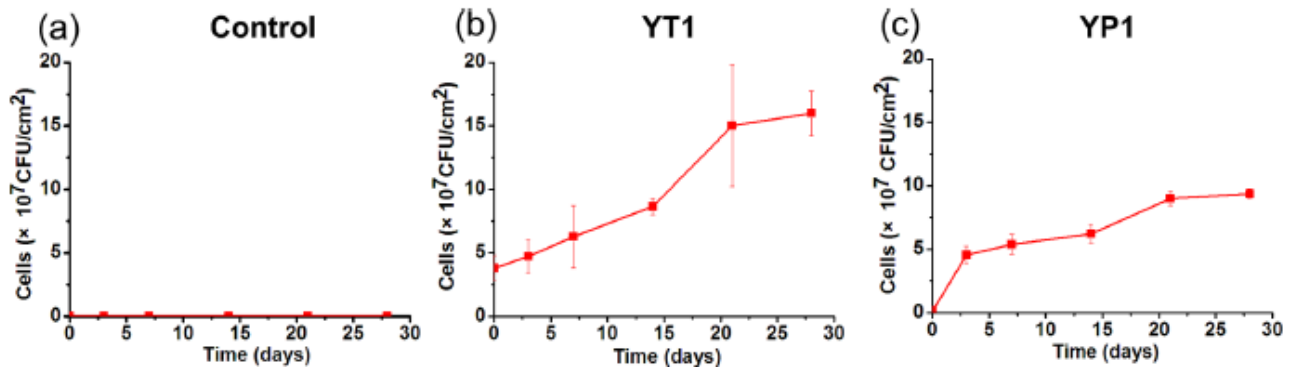


Figura 27: Valores do número de células nos filmes de PE ao longo da incubação.
Fonte: YANG et al. (2014)

No final do 28^o dia de incubação, o morfotipo do biofilme foi analisado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura – Quanta FEG 250, da Fei. Como apresentado na Figura 28 a seguir, as células da cepa YT1 tinham forma de bastão e apresentavam medidas de 0,2 x 0,8 μm . Esta cepa desenvolveu um biofilme mais denso, porém produziu menos substância polimérica extracelular (SPE) que as outras células da cepa YP1. As células da cepa YP1 eram bastonetes irregulares com medidas de 0,5 x 3 μm e menos células do tipo esporo foram observadas em seu biofilme (YANG et al, 2014).

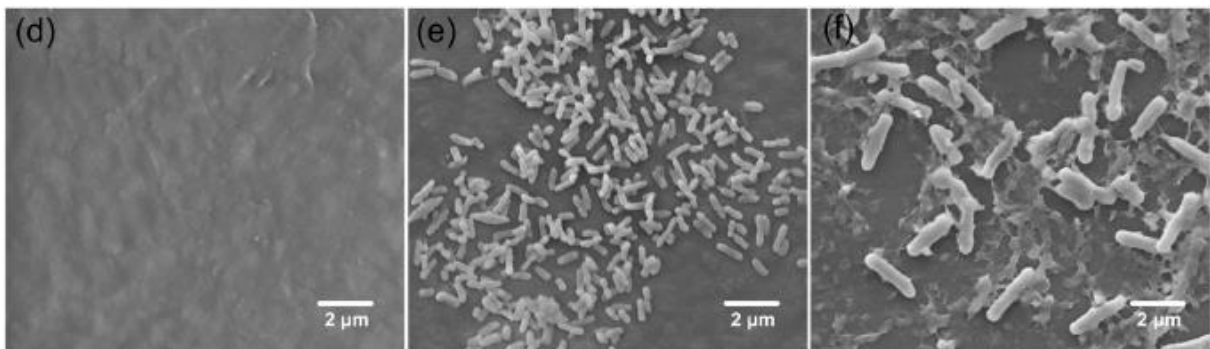


Figura 28: Morfotipo das células nos biofilmes maduros do controle, YT1 e YP1, da esquerda para a direita.
Fonte: YANG et al. (2014)

A viabilidade das células bacterianas foi caracterizada utilizando um microscópio de fluorescência (BX52, da Olympus), após passarem por uma coloração com o kit LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability, da marca Thermofischer. A Figura 29 mostra, sob fluorescência, as células vivas – representadas pela cor verde – que dominaram quase que totalmente os

biofilmes das duas cepas, sendo apenas observado um número limitado de células mortas (cor vermelha) (YANG et al, 2014).

De acordo com Sudhakar et al. (2008), a predominância da cor verde significa que estas células receberam um substrato suficiente para seu crescimento, o que provavelmente é proveniente do metabolismo do material de PE e seus produtos formados.

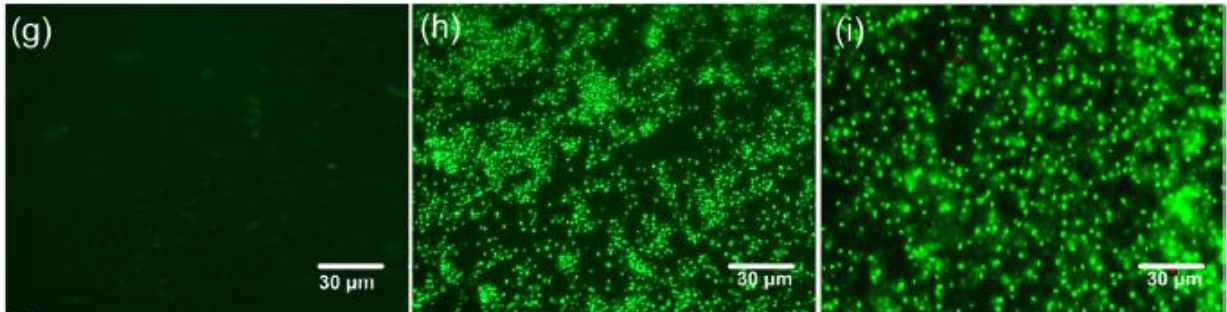


Figura 29: Imagens de microscopia com fluorescência dos biofilmes do controle, YT1 e YP1 (da esquerda para a direita). Fonte: YANG et al. (2014)

A topografia da superfície de todas as camadas de PE também foi caracterizada pelo mesmo microscópio eletrônico de varredura utilizado anteriormente (Quanta FEG 250, da Fei) e por um microscópio de força atômica (Dimension Icon, da Veeco). Estimou-se a deterioração da superfície com base na formação de sulcos e cavidades observadas nas amostras de PE com inoculação bacteriana. Ao analisar a Figura 30, Yang et al. (2014) percebeu que a superfície do controle estéril permaneceu lisa, sem qualquer defeito. Já com as cepas bacterianas YT1 e YP1, foram observadas as cavidades de profundidade máxima nas superfícies de 0,3 e 0,4 µm, respectivamente.

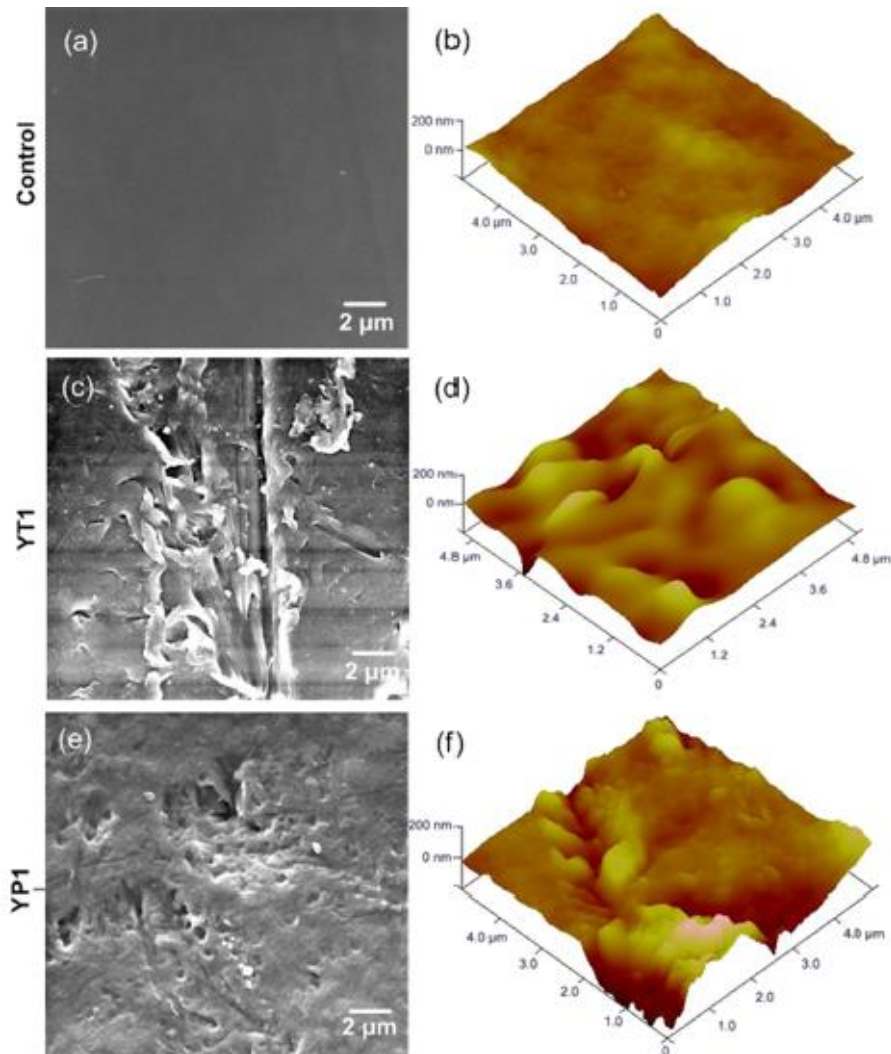


Figura 30: Caracterização da topografia das superfícies de PE das amostras controle, YT1 e YP1.
Fonte: YANG et al. (2014)

Sendo assim, os resultados obtidos pela topografia de microescala da superfície indicaram que as duas cepas (YT1 e YP1) causaram danos à integridade física do polietileno (YANG et al, 2014).

Investigaram-se também os componentes químicos da superfície utilizando espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS, da Thermo Scientific) e um microscópio de imagem infravermelha com refletância total (Nicolet iN10 MX, também da Thermo Scientific). Como apresenta a Tabela 6, a proporção de O/C e a abundância relativa dos picos dos grupos carbonílicos ($-C=O-$), as quais sugerem a oxidação de PE, nas amostras incubadas são notavelmente mais elevadas que aquelas referentes ao controle (YANG et al, 2014).

Tabela 6: Relação entre O/C e a área relativa das ligações químicas das amostras.

material	O/C	relative area (%)	
		-C-C-	-C=O-
control	0.02	100	0
treated by YT1	0.10	97	3
treated by YP1	0.11	96	4

Fonte: YANG et al. (2014)

Os espectros ATR/FTIR das superfícies das amostras inoculadas também foram caracterizados e se apresentaram de forma diferente daquelas do controle. Todas as amostras tinham um pico em comum a 1450 cm^{-1} , o que foi explicado pela vibração da ligação C-H na longa cadeia do PE. Entretanto, as inoculadas apresentaram picos a 1715 cm^{-1} , o que ocorreu devido às ligações de carbonila -C=O- (YANG et al, 2014).

A biodegradação do PE foi caracterizada pelo tempo transcorrido durante a perda de peso, mudança do peso molecular e a formação de produtos solúveis no MLLC (YANG et al, 2014).

Foi observado um crescente número de picos de grupos carbonila nas amostras inoculadas com as cepas YT1 e YP1, indicando que as cepas isoladas eram capazes de atacar ou oxidar estruturas de PE a fim de produzir tais grupos sem nenhum pré-tratamento como, por exemplo, a foto ou a termoxidação (YANG et al, 2014).

A eficiência da degradação de PE pode ser diretamente medida pela perda de peso das amostras, enquanto que a despolimerização do material pode ser mensurada pela mudança do peso molecular e do desprendimento de compostos de baixo peso molecular (YANG et al, 2014).

No final do teste, os pedaços residuais de PE recolhidos e lavados foram amostrados para análise de distribuição de peso molecular utilizando a máquina PL220 da Agilent. A perda de peso das amostras de PE inoculadas com as duas cepas ao longo do tempo é apresentada na Figura 31 a seguir (YANG et al, 2014).

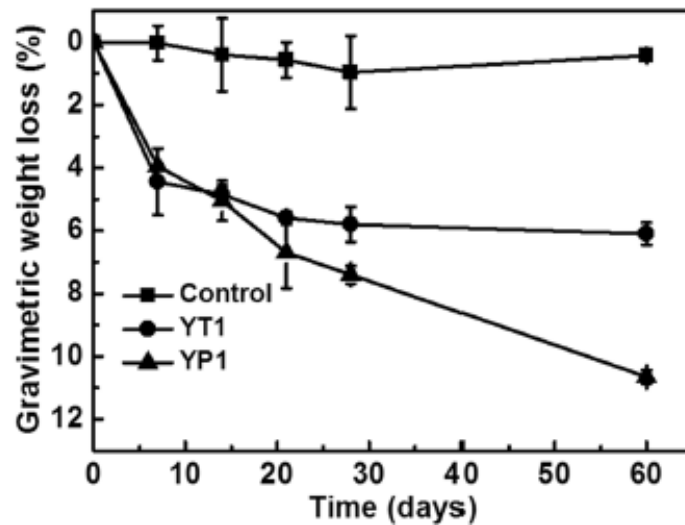


Figura 31: Porcentagem da perda de peso ao longo do experimento das amostras controle, YT1 e YP1. Fonte: YANG et al. (2014)

Durante um período de incubação de 60 dias no MLLC, a perda de peso dessas amostras aumentou de forma consistente, enquanto que as de controle não mostraram o mesmo comportamento. No 60º dia, a incubação feita com a cepa YP1 resultou em uma perda na amostra de PE de $10,7 \pm 0,2\%$, o que foi mais alto que a perda de peso de 7,5% relatada durante um período de 56 dias referente à *Rhococcus rubber* C208, uma cepa degradadora de PE já estudada anteriormente. Outros pesquisadores mencionaram que a incubação com 4 cepas degradadoras de PE do gênero *Bacillus* resulta em uma perda líquida das amostras de até 5% somente, com base na estimativa de remoção eficiente nos 60 dias. A incubação com YT1 resultou em uma perda de peso líquida de $6,1 \pm 0,3\%$. Esta foi a primeira cepa *Enterobacter* relatada com a capacidade de degradar o polietileno na literatura. Os rendimentos do crescimento das YT1 e YT1 no PE como única fonte de carbono foram estimados, respectivamente, em $0,82 \pm 0,05$ e $0,66 \pm 0,04$ grama de células por grama de PE. O peso molecular das amostras de PE, depois do período de incubação, foi determinado com a análise de HT-GPC (Cromatografia de Permeação em Gel a Alta Temperatura) (YANG et al, 2014).

Adicionalmente, os valores de pesos moleculares (M_w/M_n), das amostras contendo YT1 e YP1, encontrados foram 82.500/24.700 e 78.200/23.900, respectivamente, o que representa de uma redução de aproximadamente 6-13% das amostras de controle. Esta redução sugere que ocorreu a despolimerização/clivagem da estrutura da longa cadeia do PE e que

fragmentos de peso molecular menor foram formados na presença dessas cepas bacterianas (YANG et al, 2014).

Depois, o líquido da cultura passou por uma centrifugação a 10.000 rpm durante 15 minutos e filtrou-se o sobrenadante através de uma membrana de 0,22 μm de diâmetro. Os produtos solúveis presentes no filtrado foram analisados através da espectrometria de ionização de massa de electrospray nos íons positivos, com o auxílio da ESI-MS LCQ Finnigan (YANG et al, 2014).

Como demonstra a Figura 32, o controle exibiu um espectro simples com apenas dois picos de m/z (proporção entre massa e carga do íon) a 110,1 e 130,1. Nas amostras inoculadas com as duas cepas, apareceram diversos novos picos. Sendo assim, o resultado da espectrometria de ionização fornece informação sobre a ocorrência de metabolismo microbiano do PE (YANG et al, 2014).

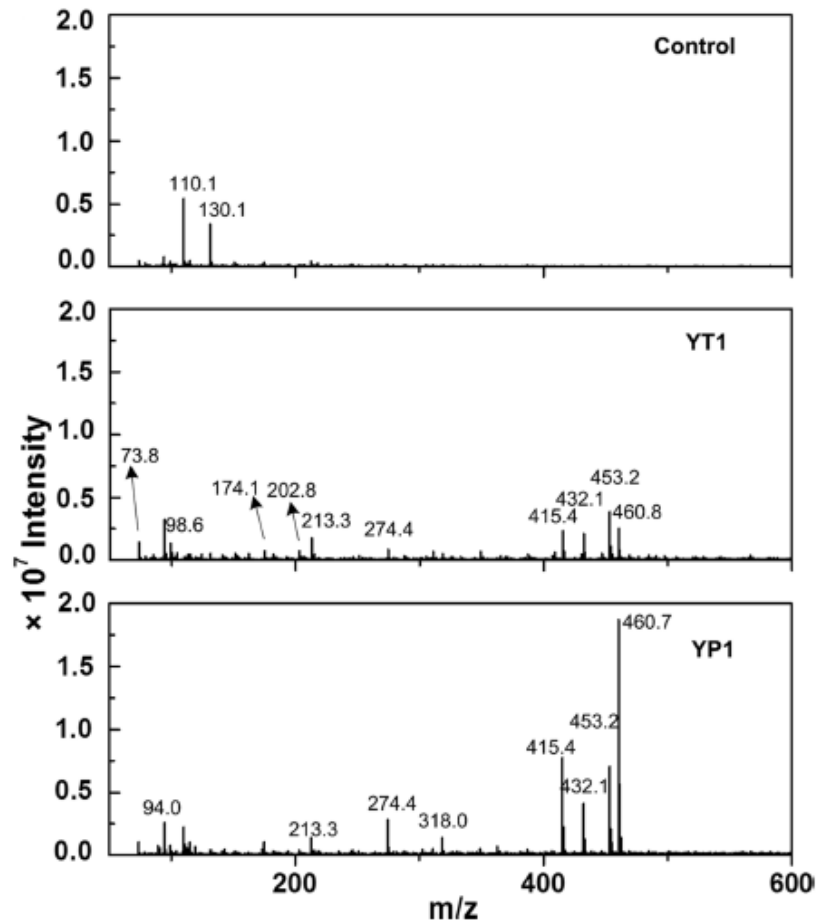


Figura 32: Resultados da espectrometria de ionização de massa de electrospray mostrando as intensidades dos valores de m/z nas amostras de controle, YT1 e YP1.

Fonte: YANG et al. (2014)

Portanto, o estudo de Yang et al. (2014) foi o primeiro a relatar a presença de bactérias nos intestinos das larvas de lagartas que provocam a degradação do PE, a qual foi confirmada não somente pelo crescimento bacteriano nos filmes do polímero, sendo este a única fonte de carbono, e da perda de peso do substrato, mas também pela identificação de reações chaves semelhantes às aquelas que aconteceriam em pré-tratamentos como, por exemplo, mudanças na topografia da superfície, redução da hidrofobicidade e do peso molecular, formação de grupos carbonila e a liberação de produtos solúveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação e caracterização das amostras

Para o estudo preliminar para avaliação da degradação de sacolas plásticas, em abril de 2016, foram selecionadas dezoito sacolas provenientes de seis diferentes e grandes comércios de São Carlos (três sacolas de cada) para dois experimentos transcorridos em um período de 6 meses. Por se tratar de um estudo envolvendo interesses comerciais das empresas fabricantes, a identificação destes e dos comércios serão omitidas.

Das dezoito sacolas, seis permaneceram em seu formato original (como mostra a Figura 33) e foram depositadas dentro de um saco plástico preto o qual, por sua vez, foi alocado dentro de um armário fechado, onde permaneceram até o final dos experimentos. Elas serviram como um controle, uma vez que não tiveram contato com luz, temperatura alta ou microrganismos, representando o estado esperado das sacolas plásticas em um ambiente sem condições propícias a uma degradação forçada e/ou acelerada.

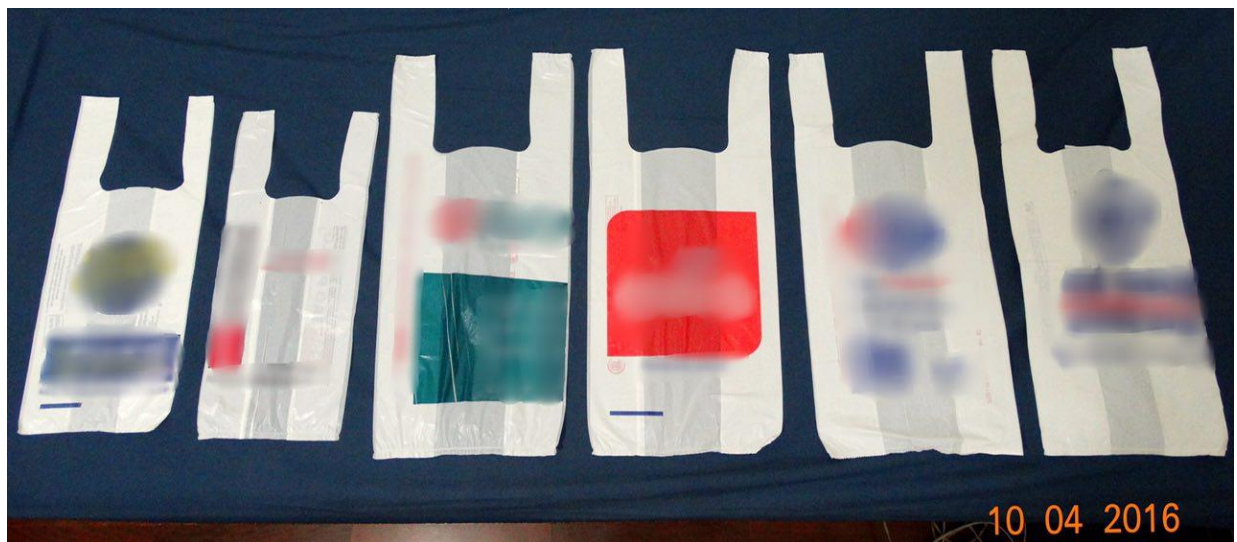


Figura 33: Amostras de sacolas plásticas utilizadas no estudo.

Os experimentos foram realizados com as outras doze sacolas (seis para cada) e consistiram em expor seis amostras às intempéries denominadas como A, B, C, D, E e F (Figura 34) e enterrar outras seis amostras, designadas como A', B', C', D', E' e F' (Figura 35), em solo orgânico. A fim de se obter um tamanho padrão das amostras para uma posterior análise comparativa, estas sacolas foram cortadas com o auxílio de tesoura e régua, apresentando as dimensões de 16 cm x 10 cm e com certa particularidade em seu formato para que fossem facilmente identificadas.

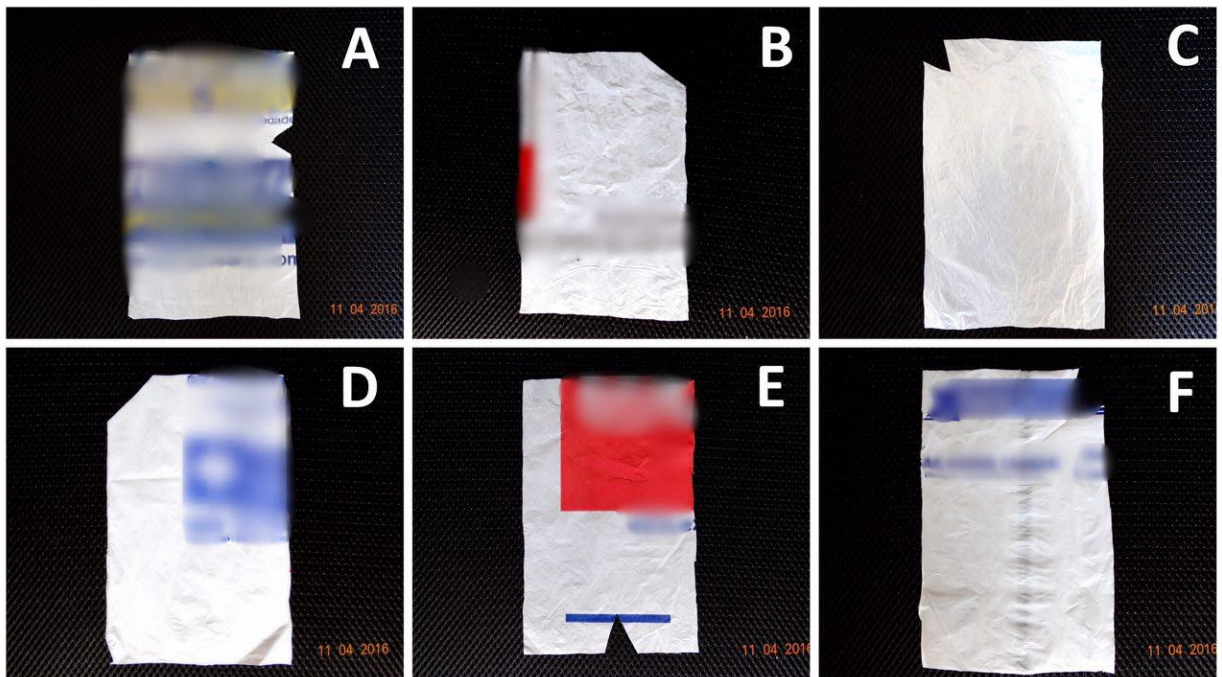


Figura 34: Corpos de prova das amostras A, B, C, D, E e F.

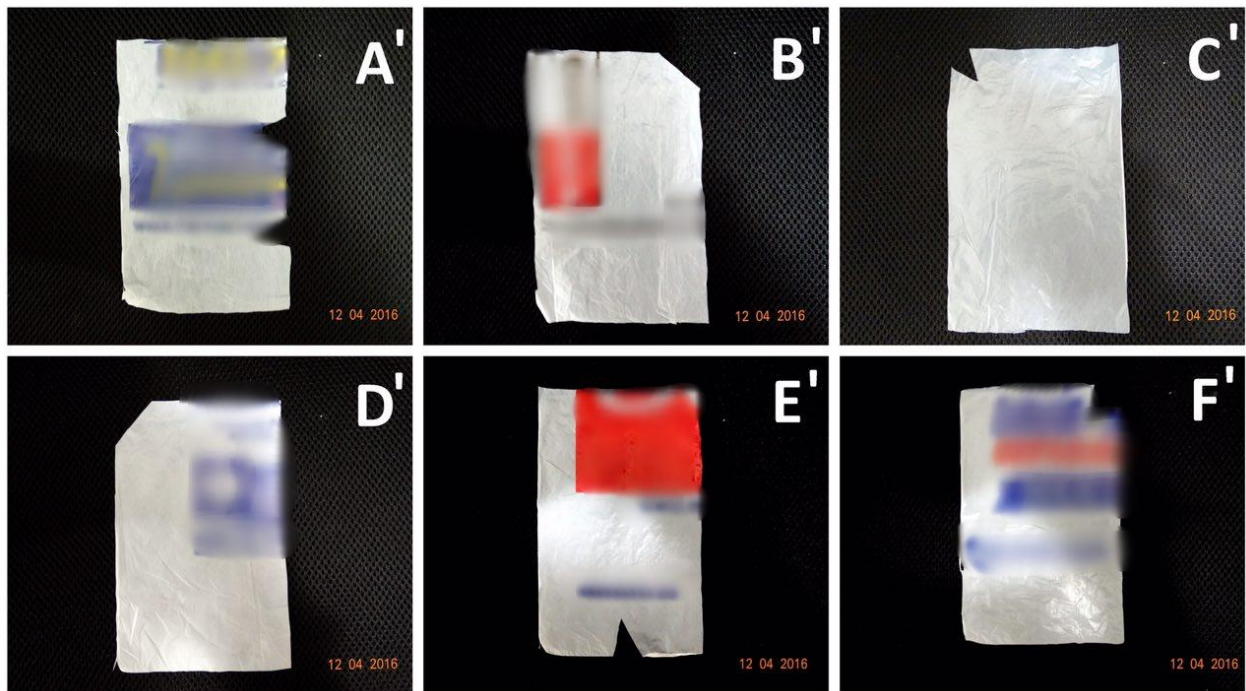


Figura 35: Corpos de prova das amostras A', B', C', D', E' e F'.

As empresas fabricantes foram denominadas como F1, F2, F3, F4 e F5 (dois comércios possuem o mesmo fabricante). A relação entre as amostras e seus respectivos fabricantes é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Relação entre amostras A, B, C, D, E e F e seus fabricantes

Amostra	Fabricante	Características
A, A'	F1	PEAD, oxibiodegradável, plástico 100% reciclável
B, B'	F2	PEAD, oxibiodegradável (d2w)
C, C'	F3	PEAD
D, D'	F4	PEAD, l'm green (PE verde)
E, E'	F4	PEAD
F, F'	F5	"outros"

Também foram coletadas informações sobre as sacolas plásticas de acordo com o que estava escrito pelos fabricantes em cada uma delas. Quase todos afirmaram que todas as sacolas são de PEAD, com exceção do F5, em relação à sacola que originou as amostras F e F', que declarou o uso de "outros", indicando que o produto plástico pode ter sido fabricado com policarbonato, poliamida, ABS, acrílicos ou uma combinação de diversas resinas e materiais. De acordo com o fabricante F1, a sacola referente às amostras A e A' é oxibiodegradável e de plástico 100% reciclável. Segundo o F2, B e B' também são oxibiodegradáveis (contendo o

aditivo d2w em sua composição). Conforme o F4, D e D' carregam a marca de produto "I'm green", ou seja, consiste no PE verde, um biopolímero, produzido a partir da cana de açúcar, porém não biodegradável. As outras sacolas referentes aos corpos de prova C, C', E, E' e F, F' não apresentaram quaisquer outras informações relevantes em suas embalagens além do polímero utilizado em sua produção.

3.2 Exposição das amostras a intempéries

Depois de serem cortadas e antes de serem dispostas a intempéries, as amostras A, B, C, D, E e F foram pesadas na balança eletrônica de precisão semi analítica GEHAKA BG 400, como mostra a Figura 36 a seguir. As massas anotadas estão dispostas na Tabela 8.



Figura 36: Pesagem de amostra utilizando balança eletrônica de precisão semi analítica.

Tabela 8: Massas (g) das amostras A, B, C, D, E e F.

Amostra	Massa (g)
A	0,164
B	0,127
C	0,133
D	0,163
E	0,135
F	0,207

Em seguida, foram dispostas no meio de uma geogrelha dobrada e amarradas a este material geossintético com o auxílio de arames (vide Figura 37), com o objetivo de evitar que o vento arrastasse os corpos de prova. Posteriormente, a geogrelha com as seis amostras foi exposta no telhado de um bloco do departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (latitude 22.00570654 S e longitude 47.89979618 O) com um ângulo de aproximadamente 13° com o plano horizontal, estando sujeita à ação direta da luz solar, do vento e de chuvas. Seu estado foi visualmente acompanhado, a cada quinze dias, ao longo de vinte e seis semanas.

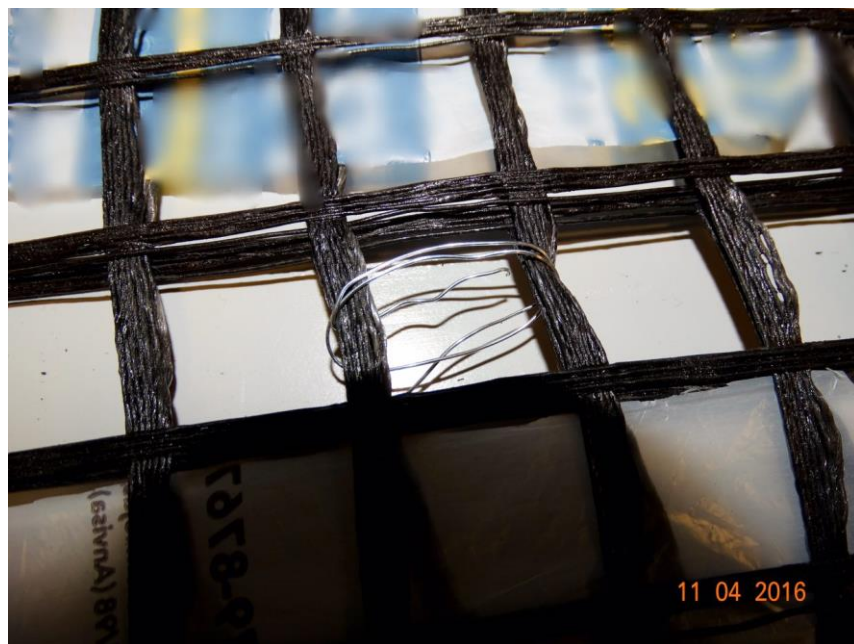


Figura 37: Geogrelha utilizada no experimento dobrada e amarrada por arame.

A Figura 38 ilustra o esquema representativo da distribuição das amostras e a Figura 39 mostra a geogrelha já exposta no início do experimento.

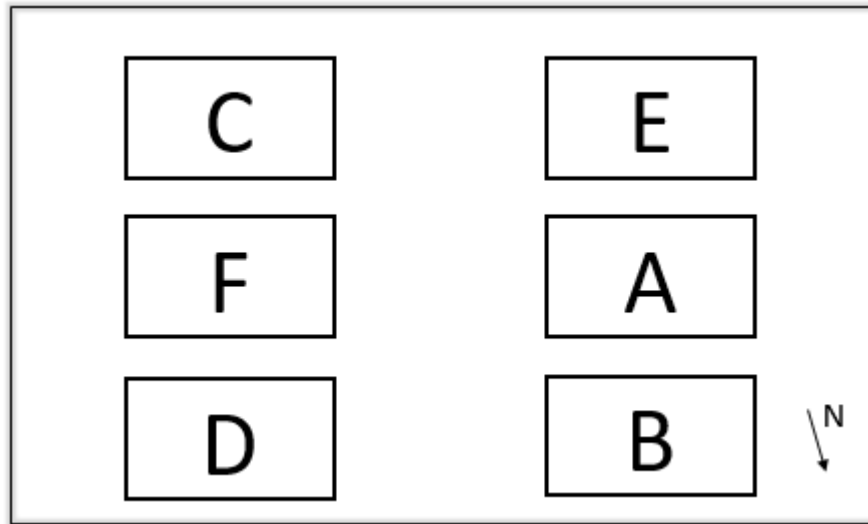


Figura 38: Esquema representativo da distribuição das amostras na Geogrelha (sem escala)



Figura 39: Exposição das amostras a intempéries

3.3 Enterramento em solo orgânico

Utilizando um balde plástico fundo e composto orgânico (húmus de minhoca) da marca Produtos Holanda, foi realizado outro experimento com as amostras A', B', C', D', E' e F', as quais também foram pesadas, de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9: Massas (g) das amostras A', B', C', D', E' e F'.

Amostra	Massa (g)
A'	0,127
B'	0,145
C'	0,134
D'	0,183
E'	0,135
F'	0,224

Como mostra a Figura 40, elas foram colocadas logo em seguida no interior de um balde, ao longo de sua altura e havendo uma camada de 4 a 6 centímetros de húmus separando uma amostra da outra. O balde, por fim, foi colocado em uma sala do departamento da Geotecnia sem presença de luz solar (ver Figura 41) e regado com água semanalmente até completar os seis meses do experimento, mantendo a umidade para que houvesse a contínua presença de microrganismos no meio. A temperatura do ambiente não foi controlada.



Figura 40: Amostra sendo colocada em solo orgânico



Figura 41: Balde pronto contendo em seu interior solo orgânico e as amostras.

A Figura 42 ilustra o esquema representativo da distribuição das amostras A', B', C', D', E' e F' ao longo da profundidade do balde.

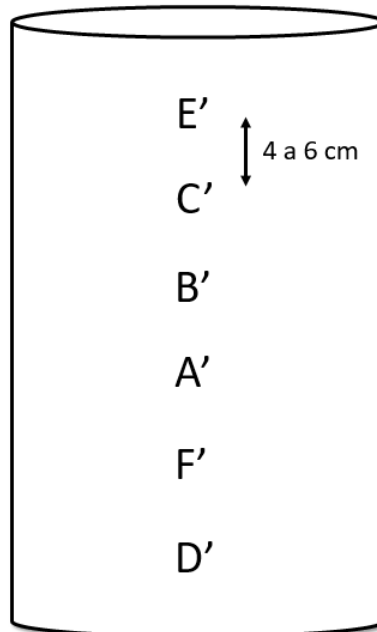


Figura 42: Esquema representativo da distribuição das amostras enterradas em solo orgânico (sem escala).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sacolas de controle

A Figura 43 apresenta as sacolas plásticas que ficaram dentro de um saco plástico preto incluso em um armário fechado por 26 semanas e, ao analisá-las visualmente, estas permaneceram com sua superfície intacta e nenhuma variação de cor. Sendo assim, nenhum tipo de degradação foi notado nessas sacolas através de uma observação visual, o que já era esperado, uma vez que não sofreram ação degradadora por meio de luz, temperatura ou qualquer outro agente.

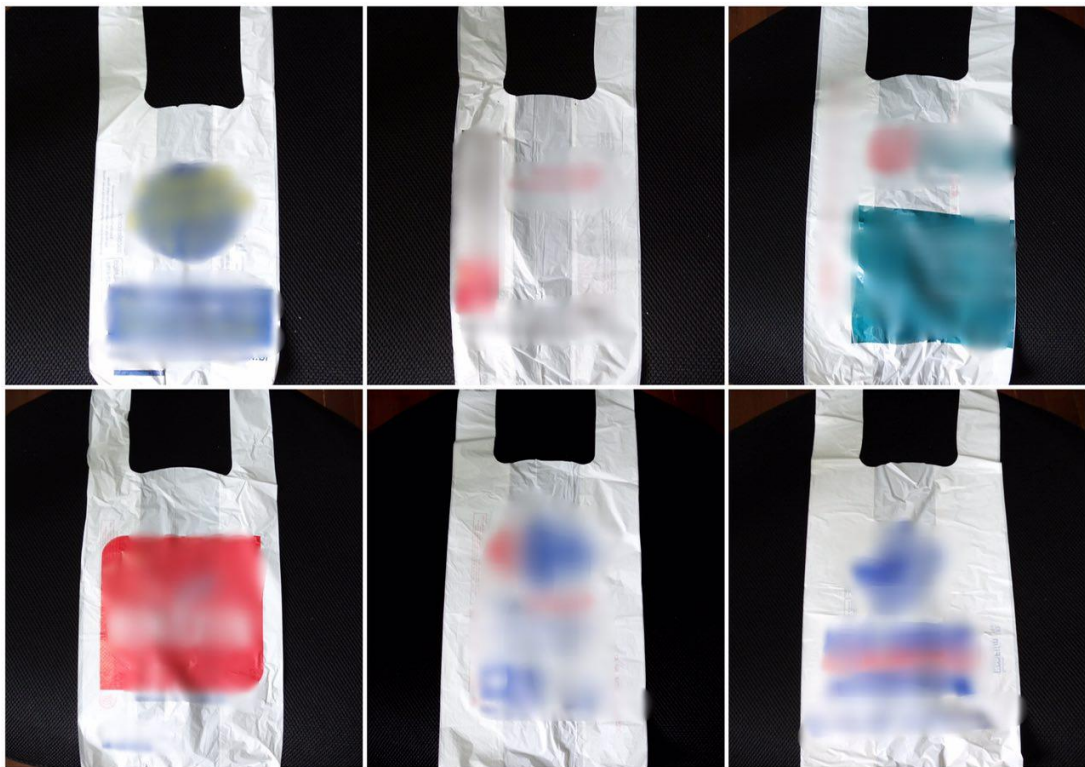


Figura 43: Sacolas plásticas depois de ficarem dentro de um saco plástico preto por 26 semanas.

4.2 Amostras expostas a intempéries

A análise da degradabilidade das amostras expostas na geogrelha foi realizada visualmente ao longo de todo o experimento. A evolução do cenário da geogrelha é exibida nas Figuras 44, 45, 46, 47 e 48 a seguir (2^a, 10^a, 17^a, 19^a e 26^a semana, respectivamente).



Figura 44: Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (2ª semana).



Figura 45: Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (10ª semana).



Figura 46: Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (17ª semana).



Figura 47: Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (19ª semana).



Figura 48: Amostras A, B, C, D, E e F expostas a intempéries (26ª semana).

Como pode ser observado, houve a degradação abiótica das amostras ao longo do experimento, causada pelas radiações solares (fotoxidação), as vento e chuvas. Comparando as Figuras 44 a 48 acima, pode-se dizer que, dentre as amostras, a que sofreu degradação de forma mais rápida foi a B. Isso pode ser explicado pelo fato de ser proveniente da sacola plástica que continha o aditivo d2w em sua composição, facilitando o processo de oxidação do material. Por outro lado, de acordo com a Figura 47, verifica-se que a amostra F foi a que apresentou processo de degradação mais lento, provavelmente porque o polímero pelo qual é constituída – o qual não foi definido pelo fabricante – possui em sua estrutura características menos favoráveis ao processo degradativo.

Conforme os corpos de prova foram se fragmentando em pedaços pequenos menores que a malha da geogrelha, foram sendo dispersados no ambiente pelo vento devido à ausência de um sistema que os coletassem. É possível afirmar que a degradação abiótica ocorreu, porém, se os fragmentos menores das amostras, espalhados pelo vento e alocados em algum lugar, não se biodegradarem no ambiente e desaparecerem por completo, isso acabaria aumentando ainda mais o impacto ambiental, uma vez que inviabilizaria a destinação correta destes polímeros (reciclagem), além de deixar o problema menos visível, enganando o espectador que pensa que, se a sacola não se encontra mais no local de origem, não há razões para preocupação. Deve-se lembrar também que duas amostras (A e B) têm em suas embalagens estampado o termo

“oxibiodegradáveis”, portanto devem estar em conformidade com a ABNT PE-308.01, sem apresentar toxicidade, caso contrário os fragmentos dispersados contaminarão o ambiente no qual estiverem.

4.3 Amostras enterradas em solo orgânico

Foi feita análise visual do estado de degradação das amostras enterradas no solo orgânico após ficarem em contato com húmus durante 26 semanas. As amostras A', B', C', D', E', F' e G' foram desenterradas, limpadas com papel toalha umedecido (para retirar o solo aderido aos filmes plásticos), secadas com papel toalha seco e, por fim, pesadas.

A comparação das novas pesagens com as antigas é apresentada na Tabela 10, bem como a redução de massa em porcentagem.

Tabela 10: Valores das massas das amostras A', B', C', D', E' e F' antes e depois do experimento (em gramas) e a porcentagem de redução de massa.

Amostra	Massa antes (g)	Massa depois (g)	Redução de massa (%)
A'	0,127	0,126	0,79
B'	0,145	0,143	1,38
C'	0,134	0,131	2,24
D'	0,183	0,177	3,28
E'	0,135	0,129	4,44
F'	0,224	0,221	1,34

Ao observar a Tabela 10, nota-se que a porcentagem mínima e máxima de redução de massa encontradas foram de 0,79 e 4,44% para a amostra A' e E', respectivamente. Não foi possível estabelecer relação entre a perda de massa das amostras com a profundidade na qual se encontravam, pois a E' (a mais próxima da superfície do solo) teve maior redução, porém a D' (a mais próxima do fundo do balde) teve a segunda maior. As amostras A' e B', denominadas como oxibiodegradáveis, não mostraram grande degradação. Pelo contrário, praticamente foram as que menos degradaram, com uma porcentagem de redução de massa de apenas 0,79 e 1,38% para A' e B', respectivamente.

Pode-se dizer que, apesar de terem seu peso reduzido, as amostras não demonstraram uma perda significativa dele.

As Figuras 49 e 50, logo a seguir, ilustram os corpos de prova logo após serem desenterrados do solo orgânico e os mesmos corpos de prova depois de serem limpos, respectivamente.

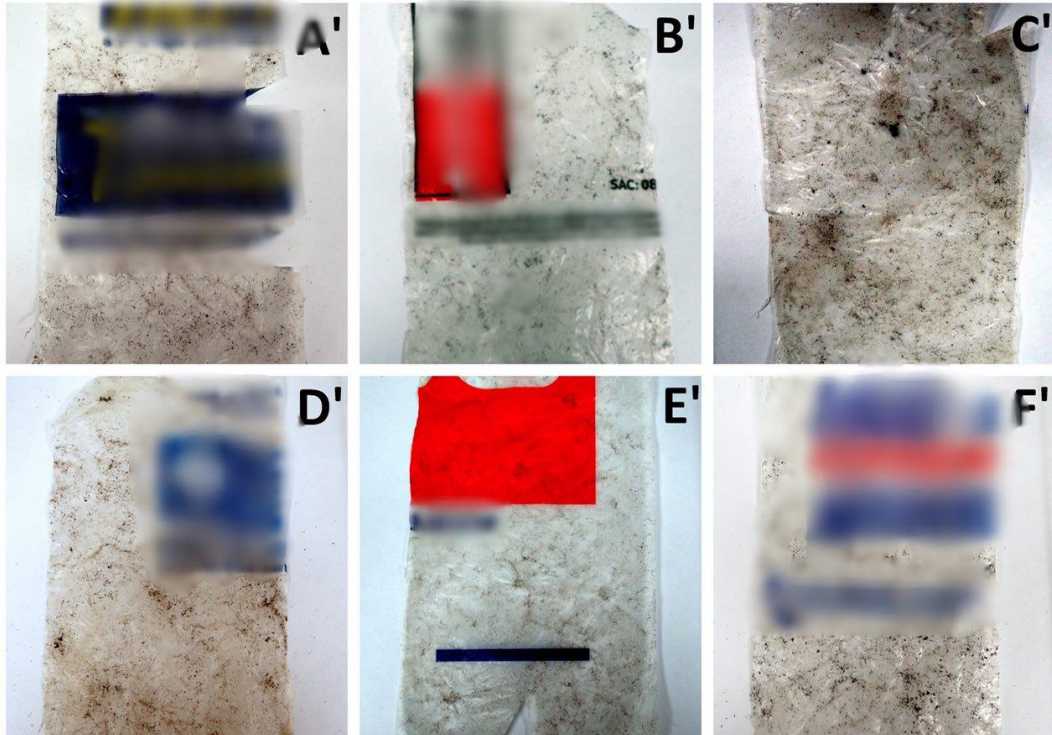


Figura 49: Amostras A', B', C', D', E' e F' logo após serem desenterradas do solo orgânico (ainda sujas).

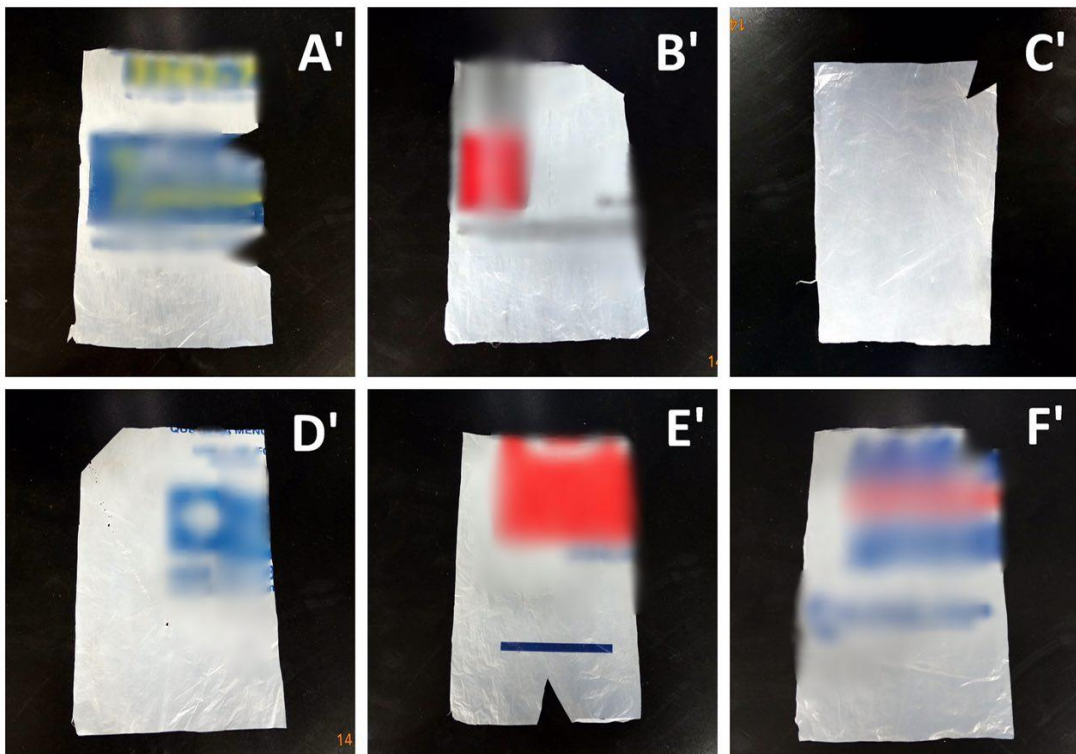


Figura 50: Amostras A', B', C', D', E' e F' depois de desenterradas e limpas.

Comparando a Figura 35 com a Figura 50, são identificadas algumas modificações mínimas em A', C', D' e F'. Nas amostras A', C' e F', percebem-se alguns indícios de degradação devido à aparição de pequenas partes (em suas bordas laterais) fragmentadas. A amostra D', por sua vez, apresentou alguns pequenos furos em sua superfície, porém estes ocorreram devido à ação da limpeza manual realizada nos corpos de prova após serem enterrados. Devido ao efeito utilizado para preservar a imagem dos comércios e fabricantes, não é possível observar que a amostra E', que apresentou maior redução de massa, apenas exibiu uma variação mínima em sua cor na superfície pintada de vermelho, com pequenas áreas com tinta desgastada, porém tal desgaste ocorreu devido à limpeza do corpo de prova. Vale destacar que a B', que contém o aditivo d₂w, não mostrou nenhuma alteração visível em sua aparência física. Isso talvez esteja relacionado ao fato de que, de acordo com os fabricantes dos aditivos, plásticos oxibiodegradáveis necessitam sofrer, primeiramente, degradação abiótica (termo ou fotoxidação, por exemplo) para depois passarem pelo processo de biodegradação. No presente caso, como as sacolas foram enterradas sem antes terem sido expostas a ambiente de degradação abiótica, houve pouca possibilidade de ocorrência de biodegradação, o que pode justificar o observado.

De forma geral, os corpos de prova A', B', C', D', E', F' e G' não tiveram mudança significativa entre antes e depois de serem enterrados, mostrando que tais sacolas plásticas não sofreram degradação em um período de 26 semanas.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo obter informações da literatura sobre a degradação de plásticos, em especial a degradação de sacolas plásticas. Em paralelo, conduziu-se uma avaliação preliminar de degradação de sacolas fornecidas pelo comércio de São Carlos, observando seu comportamento quando expostas a intempéries e enterradas em solo orgânico.

Há um conjunto de normas que abordam a degradação de plásticos. Em relação à biodegradabilidade dos mesmos, existem as ASTM D 5338-15, ASTM D 6400-12 e ABNT NBR 15448-2 e, mais especificamente, aos oxibiodegradáveis, há as normas ASTM D 6954-04 e ABNT PE-308.01. Resumidamente, elas definem alguns requisitos e métodos para determinar a biodegradação dos materiais plásticos sob condições controladas de compostagem aeróbia e classificar tais materiais como compostáveis. Além disso, propõem métodos para avaliar a degradação de materiais oxibiodegradáveis nos quais, supostamente, a oxidação é seguida da biodegradação e também qualificar produtos com aditivos para uso da Marca ABNT de Qualidade Ambiental. Ao mesmo tempo, praticamente todas as normas citadas consideram a ecotoxicidade dos plásticos ao avaliar a qualidade dos resíduos da degradação e definem um nível mínimo de 60 ou 90% de conversão de carbono orgânico a dióxido de carbono em um prazo máximo de 180 dias para que o plástico seja considerado como biodegradável – a porcentagem varia de acordo com a composição do material plástico, isto é, se é formado por um ou mais polímeros.

Da revisão bibliográfica, pode-se depreender que a degradação de plásticos é bastante complexa e depende de diversos fatores (polímero, forma de processamento, uso e ambiente de disposição, principalmente). O processo de biodegradação é algo muito incomum em polímeros sintéticos convencionais, principalmente aqueles utilizados na fabricação de sacolas plásticas: o polietileno e o polipropileno. Sendo assim, muitos fabricantes têm adicionado aditivos compostos por íons metálicos nesses polímeros, tornando-os “oxibiodegradáveis” e fazendo com que haja a degradação (foto ou termoxidação, por exemplo) acelerada para depois tornar possível a biodegradação pelos microrganismos (porém, há controvérsias sobre o real desempenho destes aditivos quanto à degradação biótica).

A influência de diferentes aditivos na biodegradabilidade de filmes de PE e folhas de PET foi avaliada por Selke et al. (2015), considerando os ambientes de digestão anaeróbia, compostagem e enterramento em solo. Os aditivos estudados não fizeram diferença significativa na biodegradabilidade do PE e PET nesses três ambientes, mesmo com pré-

tratamento das amostras com fotoxidação por luz UV. É válido notar que, se a degradação do pré-tratamento (em ambiente controlado com determinadas condições de temperatura, umidade e/ou presença de luz) não surtiu efeito significativo na biodegradação subsequente dos plásticos no experimento de Selke et al. (2015), estes provavelmente não serão capazes de biodegradar em ambientes naturais, onde não há condições controladas e favoráveis à degradação biótica.

Também foram realizados estudos envolvendo sacolas de PEAD oxidegradáveis. Amaral et al. (2009) analisou a degradação destas quando expostas a um envelhecimento acelerado e concluiu que amostras rapidamente sofreram alterações e apresentaram fragmentação total no 42º dia de ensaio, fazendo com que houvesse uma degradação significativa. Já no ensaio feito por Mazur et al. (2009), houve a exposição das sacolas a um intemperismo natural. A partir dos 120 dias, a partir dos espectros de FTIR, observou-se o avanço da degradação dos plásticos. Porém, ao analisar visualmente, as amostras começaram a fissurar somente no 210º dia do experimento e, além disso, a fragmentação não ocorreu de forma intensa.

Outro resultado promissor quanto à biodegradação do PE foi apresentado por Yang et al. (2014). Foi o primeiro estudo a relatar a presença de bactérias degradadores do polímero em intestinos de larvas de lagartas: dentro de um período limitado de incubação (no máximo 60 dias) duas cepas bacterianas – *Bacillus sp.* e *Enterobacter asburiae* – mostraram-se capazes de degradar o PE (sem nenhum aditivo em sua composição).

Da avaliação experimental do processo de degradação de sacolas plásticas do estudo realizado pela autora, após 26 semanas de ensaio, observou-se que o vento, a chuva e as radiações solares fizeram com que houvesse a fragmentação das amostras expostas a intempéries, caracterizando a degradação das mesmas. Pode-se dizer que o aditivo d2w acelerou o processo de degradação, pois a amostra que o continha se degradou mais rapidamente quando comparada às outras. Vale ressaltar que a fragmentação das sacolas não resolve a problemática das sacolas, pois se os pedaços menores não sofrerem biodegradação e desaparecerem por completo natureza, isso causará grande impacto no ambiente, impermeabilização do solo, poluição do local onde se encontram, alteração dos habitats dos animais, entupimento de bueiros, além dos pedaços fragmentados e dispersos inviabilizarem a coleta e a reciclagem dos polímeros. No caso das sacolas oxibiodegradáveis, o impacto poderá ser ainda maior devido à presença dos íons metálicos na composição dos plásticos para torná-los biodegradáveis. Tais metais, quando em quantidades excessivas, podem provocar danos ao meio ambiente e à saúde humana. No que concerne ao enterramento das sacolas plásticas no solo orgânico, estas tiveram

uma pequena redução de peso insuficiente para caracterizar um processo de degradação. Tais amostras, de uma forma geral, não apresentaram mudanças significativas, levando à conclusão de que, em 26 semanas, não houve a biodegradação delas. Embora o período de ensaio tenha sido relativamente curto, os resultados chamam a atenção para a necessidade de aprofundamento de estudos relacionados ao tema, com montagem mais adequada dos experimentos expostos à intempéries e enterramento das sacolas em diferentes ambientes, como em aterros sanitários e compostagem.

REFERÊNCIAS

- ALBERTSSON, A. C.; ANDERSSON, S. O.; KARLSSON, S. The mechanism of Biodegradation of Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, n. 18, p. 73-87, 1987.
- AMARAL, F. et al. **Estudo da degradação de embalagens plásticas oxidegradáveis expostas ao envelhecimento acelerado**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR. 2009
- ARUTCHELVI, J. et al. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 9-22, India, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST. **Posicionamento da ABIPLAST com relação aos aditivos pró-degradantes incorporados aos materiais plásticos**. São Paulo, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST. **Processos de transformação para materiais plásticos**. São Paulo, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13230**: Embalagens e acondicionamentos plásticos recicláveis – identificação e simbologia. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-2**: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 2: biodegradação e compostagem – requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **PE-308.01**: Rótulo ecológico para aditivos plásticos com função oxibiodegradável. Rio de Janeiro, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL **D 5338-15**: Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, incorporating thermophilic temperatures. West Conshohocken, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL **D 5951-96**: Standard practice for preparing residual solids obtained after biodegradability standard methods for plastics in solid waste for toxicity and compost quality testing. West Conshohocken, 1996.
- ASTM INTERNATIONAL **D 6400-12**: Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities. West Conshohocken, 2012.
- ASTM INTERNATIONAL **D 6954 – 04**: Standard guide for exposing and testing plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation. West Conshohocken, 2004.
- BENVENUTO, C.; CUNHA, M. A. Escorregamento em Massa de Lixo no Aterro Sanitário Bandeirantes em São Paulo. **II Simpósio Sobre Barragens de Rejeito e Disposição de Resíduos** – REGEO '91 – v.2, 1991, p.55-66, 1991.
- BRASKEM Petroquímica Brasileira de Classe Mundial. **Inovação e Tecnologia, Polietileno Verde**. Disponível em: <
http://www.fgy.br/cev/rsnovarejo/arquivos/forum_varejo/AntonioMorschbacker.pdf>. Acesso em 11 de out. 2016

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6.2, p. 127-139, ISSN 1809-8797, Set. 2011.

CAICEDO, B. et al. Geomechanical properties of municipal solid waste in Dona Juana sanitary landfill. **4th International Congress on Environmental Geotechnics, Proceedings...**, Rio de Janeiro, Brazil, Vol. 1, p. 177-182, 2002.

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

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 4044-4064, 2008.

DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. **Chemkeys**, 2^a versão online (revisada). 2008.

FECHINE, G. J. M. Técnica. A era dos polímeros biodegradáveis. Perspectivas 2010. Mercado aquecido gera bons prognósticos em toda a cadeia. **Revista Plástico Moderno**, Ed. QD, n. 423, p. 28-38, ISSN 0102-1931, 2010.

FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of initial total solid concentration. **Bioresource Technology**, n. 101, p. 6322-6328, 2010.

HARADA, J. **Plásticos Biodegradáveis e de Fontes Renováveis BASF. Especialidades plásticas América do Sul**. BASF The Chemical Company. Jun, 2008.

MAZUR, L. P. et al. **Estudo da degradação de embalagens plásticas oxidegradáveis expostas ao intemperismo natural**. Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR. 2009

Ministério do Meio Ambiente. **O tamanho do problema**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais>>. Acesso em: 01 maio 2016.

OECD Guidelines for Testing of Chemicals. **207** Earthworm, Acute Toxicity Tests, 1984.

OECD Guidelines for Testing of Chemicals. **208** Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test, 2006.

OECD Guidelines for Testing of Chemicals. **301** Ready Biodegradability, 1992.

OLIVEIRA, L. L. et al. Impactos causados pelas sacolas plásticas: o caso de campina grande – PB. **Revista de Biologia e Farmácia**, Campina Grande, v. 07, n. 01, p. 88-104, ISSN 1983-4209, 2012.

PLASTIVIDA INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. **Mitos e fatos sobre os plásticos oxi-degradáveis**. Jul, 2008.

Programa A Química do Fazer. Plástico. Vestuários e Embalagens. Guia didático do professor. Disponível em: <<http://web.ccead.pucRio.br/condigital/video/a%20quimica%20do%20fazer/vestuariosEmbalagens/plasticos/guiaDidatico.pdf>>. Acesso em 23 de out. 2016

REDDY, K.R. et al. Compressibility and shear strength of municipal solid waste under short-term leachate recirculation operations. **Waste Management & Research**. v. 27 (6), p. 578–587, 2009.

RES. **Tecnologias e Soluções RES Brasil**. Disponível em: <http://www.resbrasil.com.br/interna.php?id_categoria=7&chama_categoria=tecnologias_solucoes>. Acesso em 11 de out. 2016.

SANTOS, A. S. F. et al. **Sacolas plásticas: destinações sustentáveis e alternativas de substituição**. Natal, Ago. 2011

SELKE et al. Evaluation of Biodegradation-Promoting Additives for Plastics. *Environmental Science & Technology*. 2015. American Chemical Society (ACS) Publications. DOI: 10.1021/es504258u

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, n. 26, 246-265, 2008.

SUDHAKAR, M. et al. Marine microbe-mediated biodegradation of low and high-density polyethylenes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 61, p. 203-213, India, 2008.

TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, Okinawa, v.10, p. 3722-3742, 2009.

VIANA, M. B. **Sacolas plásticas: aspectos controversos de seu uso e iniciativas legislativas**. Consultoria Legislativa. Câmara dos deputados. Brasília. Nov. 2010.

VILAR, O. M.; CARVALHO, M. F. Mechanical Properties of Municipal Solid Waste. **Journal of Testing and Evaluation**, ASTM, v.32:6, p. 438-449, 2004.

VIANA, H.; ANTUNES, R. A. **Degradação de polímeros: degradação de polímeros e corrosão**, 2016.

YANG et al. Evidence of Polyethylene Biodegradation by Bacterial Strains from the Guts of Plastic-Eating Waxworms. *Environmental Science & Technology*. 2014. American Chemical Society (ACS) Publications, 14, 13776-13784. DOI: 10.1021/es504038a.

ZEKKOS, D. **Evaluation of static and dynamic properties of municipal solid waste**. Doctor of Philosophy Dissertation, Department of civil and environmental engineering, University of California, Berkeley, California, USA, 2005.

ZHAN, T.L.T., CHEN, Y.M.; LING, W.A. Shear strength characterization of municipal solid waste at the Suzhou landfill, China. **Engineering Geology**, Vol. 97, Issues 3-4, p.97-111, 2008.