

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MIGUEL WU

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CANUDO DE REFRIGERANTE (PP)
COM ADITIVOS DEGRADANTES EM SOLO COMPOSTADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2021

MIGUEL WU

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CANUDO DE REFRIGERANTE
(PP) COM ADITIVOS DEGRADANTES EM SOLO COMPOSTADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rosário

Coorientador: Prof. Dr. Jean Halison De Oliveira

LONDRINA

2021



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



Apêndice 11 TERMO DE APROVAÇÃO

Nome do estudante (Miguel Wu)

Título do trabalho (ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CANUDO DE REFRIGERANTE (PP) COM ADITIVOS DEGRADANTES EM SOLO COMPOSTADO)

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 22 de 04 de 2021 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula
Professor membro 1
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino
Professor membro 2
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Francisco Rosario
Professor orientador
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Profª. Drª. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso".

Dedico este trabalho à minha irmã mais velha,
a pessoa que esteve ao meu lado nos
momentos mais difíceis da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Céu por dar a mim a esperança e a confiança.

Agradeço a Terra por dar a mim inúmeros recursos para ser estudados

Agradeço aos governantes por me dar oportunidades de ter a educação.

Agradeço a minha família por me dar a vida e o amor.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Rosário e coorientador Prof. Dr. Jean Halison De Oliveira pela orientação e apoio a esta monografia.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais e aos professores e os técnicos da UTFPR – Campus Londrina por me acompanharem na minha vida acadêmica.

RESUMO

WU, M. **Estudo da degradação do canudo de refrigerante (PP) com aditivos degradantes em solo compostado**. 2021. 66f. Exame de qualificação do trabalho de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2021.

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a degradação de três tipos de canudos de polipropileno (PP) compostados em ambiente propício. Os materiais de estudo possuem aditivos específicos que ajudam na degradação originada pelos microrganismos, sendo que um deles não possui aditivos degradantes (PP normal). Um desses aditivos é conhecido como oxi-biodegradante e o outro é um aditivo orgânico que tem a função de formar um biofilme na superfície do polímero. As propriedades de degradação das três materiais de estudos foram comparadas. A princípio, os canudos foram compostados em uma câmara de compostagem e, em tempos programados, foram retiradas amostras para verificar suas propriedades. Amostras retiradas foram pesadas e ensaiadas nos ensaios de tração os quais mostraram resultados de perdas de massas e reduções nas propriedades mecânicas. No DSC as amostras que contêm aditivos degradantes mostraram seus comportamentos na degradação do polímero. O aditivo pró-oxidante desempenhou um papel fundamental em reduzir o tamanhos das cadeias enquanto o aditivo orgânico facilitou as infiltrações de microrganismos para dentro do material. No TGA, as amostras com aditivo pró-oxidante mostraram indícios de resíduos em 500°C que indica a presença de metais no material. Nas micrografias ópticas foram observados vários vazios na superfície das amostras, as quais notou-se que esses defeitos aumentaram em quantidades e em tamanhos ao longo do período de compostagem. Entretanto, pelos testes realizados provou-se que os canudos estudados contendo aditivos degradantes apresentaram maiores degradações do que os canudos sem aditivos degradantes em ambientes de solo compostado.

Palavras-chave: Polipropileno, degradação, ensaio de compostagem, aditivos degradantes.

ABSTRACT

WU, M. **STUDY OF THE DEGRADATION OF THE COOLING SAND (PP) WITH DEGRADING ADDITIVES IN COMPOUNDED SOIL**. 2021. 66p. Graduation final work - Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2021.

The present work aims to study the degradation of three types of polypropylene (PP) straws composted in a favorable environment. The study materials have specific additives that help in the degradation originated by microorganisms, and one of them has no degrading additives (normal PP). One of these additives known as an oxy-biodegradant, and the other is an organic additive that has the function of forming a biofilm on the polymer surface. The degradation properties of the three study materials are compare. At first, the straws were composted in a composting chamber and, at scheduled times, samples were taken to verify their properties. Extracted samples were weighed and tested in the tensile test, which showed results of mass losses and reductions in mechanical properties. In DSC analysis, the samples containing degrading additives showed their behavior in polymer degradation. The pro oxidant additive played an important component in reducing chain sizes while the organic additive facilitated the infiltration of microorganisms into the material. In TGA, the samples with the pro oxidant additive showed evidence of residues at 500 °C, which indicates the presence of metals in the material. In the optical micrographs, several voids were looked on the surface of the samples, which it are note that these defects increased in quantities and in sizes over the composting period. However, the tests performed proved that the studied straws containing degradation additives showed higher degradations than straws without degradation additives in composted soil environments.

Keywords: Polypropylene, degradation, composting test, degrading additives.

LISTAS DAS FIGURAS

Figura 1: Polipropileno.....	15
Figura 2: Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno.....	17
Figura 3: Mecanismo de cisão b em cadeias poliméricas substituídas em carbono terciário (R= CH ₃ , C ₆ H ₅ ou cadeia alquílica).....	17
Figura 4: Esquema do termooxidativo do PP.	19
Figura 5: Decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos: a) mecanismo catalítico de Haber-Weiss; b) adaptação ao estereato de manganês.	21
Figura 6: Esquema simplificado da degradação abiótica do PE com pró-oxidante por ação do oxigênio, luz e/ou calor. PH, cadeia polimérica; L, ligante adequado.	21
Figura 7: Esquema do mecanismo de degradação induzido pelo catalizador oxi-biodegradante.	24
Figura 8: Esquema simplificado do processo de compostagem.....	25
Figura 9: Canudos de PP usados neste trabalho.	26
Figura 10: Esquema da montagem da câmara de compostagem.	28
Figura 11: Posicionamento dos canudos dentro da câmara.....	29
Figura 12: Resíduos aderidos nas paredes das amostras XH a 120 dias de compostagem e YH a 180 dias de compostagem.	31
Figura 13: Variação relativa de massa em função do tempo de compostagem.	32
Figura 14: Variação relativa da Tensão Máxima em função do tempo de compostagem.	34
Figura 15: Variação relativa da Elongação Máxima em função do tempo de compostagem.	34
Figura 16: Variação relativa do Módulo Elástico em função do tempo de compostagem.	35
Figura 17: Curvas de DSC das amostras XH.	37
Figura 18: Curvas de DSC das amostras YH.	37
Figura 19: Curvas de DSC das amostras ZH.	38
Figura 20: Resultados da TGA das amostras.....	39
Figura 21: Presença de defeitos e rugosidades na superfície da amostra. Micrografia óptica da amostra XH com 0 dia de compostagem.	40
Figura 22: Formações de defeitos e aumento em quantidade de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra XH com 60 dias de compostagem. ...	41

Figura 23: Formações de defeitos e aumento em quantidade de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra XH com 300 dias de compostagem. .	41
Figura 24: Presença de defeitos na superfície. Micrografia óptica da amostra YH com 0 dias de compostagem.	42
Figura 25: Formações de defeitos e aumentos em quantidades de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra YH com 60 dias de compostagem. ..	43
Figura 26: Formações de defeitos e aumentos em quantidades de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra YH com 300 dias de compostagem..	43
Figura 27: Presença de defeitos superficiais na amostra. Micrografia óptica da amostra ZH com 0 dias de compostagem.	44
Figura 28: Micrografia óptica da amostra ZH com 60 dias de compostagem.	44
Figura 29: Micrografia óptica da amostra ZH com 300 dias de compostagem.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da DSC das amostras. (T_m = temperatura de fusão, ΔH = entalpia de fusão e C = cristalinidade).	38
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas

ASTM – Associação Americana de Ensaios e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

C - Grau de Cristalinidade

DSC - Análise Calorimetria Exploratória Diferencial

NBR – Norma Brasileira.

pH - Potencial Hidrogeniônico

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PP – Polipropileno

UTFPR-LD – Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina

Tg - Temperatura De Transição Vítrea

TGA - Análise Termogravimétrica

UV -Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

cm - Centímetros

E_i - Média dos Módulos Elásticos iniciais

E_t - Média dos Módulos Elásticos no período t da compostagem

e_i - Média das Elongações Máximas iniciais

e_t - Média das Elongações Máximas no período t da compostagem

g – Grama

J - Joule

L – Litros

mg - Miligrama

M_i - Média das massas iniciais

M_t - Média das massas das amostras no período t da compostagem

T_i = Média das Tensões Máximas iniciais

T_t = Média das Tensões Máximas no período t da compostagem

ΔH - Entalpia de fusão

ΔH_f - Entalpia de fusão

ΔH_f^o - Entalpia de fusão do material 100 % cristalino

°C – Grau Celsius

% - Porcentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Gerais.....	14
1.1.2 Específicos	14
1.2 JUSTIFICATIVA	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 POLIPROPILENO (PP)	15
2.2 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS	16
2.3 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DO POLIPROPILENO	16
2.4 OXI-BIODEGRADAÇÃO	20
2.5 DEGRADAÇÃO BIÓTICA.....	22
2.6 ENSAIO DE COMPOSTAGEM	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 ADITIVOS USADO NO TRABALHO	26
3.1.1 Aditivo Oxi-biodegradante	26
3.3.2 Aditivo degradante orgânico.....	27
3.2 ENSAIO DE COMPOSTAGEM	27
3.3 RETIRADAS DAS AMOSTRAS	29
3.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	29
3.5 ENSAIO TERMOGRAVIMÉTRICO	30
3.6 ANÁLISE DSC.....	30
3.7 ANÁLISE MICROSCÓPIA ÓPTICA.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 INSPEÇÃO VISUAIS.....	31
4.2 PERDA DE MASSA.....	31
4.3 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	33
4.4 DSC.....	36
4.5 TG	39
4.6 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA.....	40
5 CONCLUSÃO	46
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS	48

APÊNDICE A	50
APÊNDICE B	63

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos estão presentes na vida cotidiana das pessoas, por qualquer lugar que se passa, sempre é visto um material plástico por perto e seu consumo está cada vez maior. Apesar de materiais poliméricos apresentarem vantagens como leveza, flexibilidade e alta processabilidade, quando são descartados, eles ocupam muito espaço e precisam de longos períodos para degradar-se no ambiente. Para tentar solucionar esse problema, foram desenvolvidos polímeros biodegradáveis que têm a característica de desintegrar por meio de ações microbianas e esses polímeros podem ser de origem natural ou sintética.

Outra alternativa foram o desenvolvimento de aditivos pró-oxidantes que são adicionados no processamento de polímeros derivados do petróleo para acelerar a degradação quando forem descartados. Um dos tipos de aditivos pró-oxidantes conhecidos como aditivos oxi-biodegradáveis, eles têm a função de degradar o material em pedaços menores que seguem posteriormente à biodegradação (SANTOS, *et al.*, 2012). Esses aditivos são encontrados nas sacolas de supermercado, canudos de refrigerante e copos descartáveis entre outros materiais descartáveis, sendo que aditivos oxi-biodegradáveis aceleram a degradação e comprometem a vida útil desses produtos.

Porém, existem vários trabalhos que mostram a ineficiência desses aditivos oxi-biodegradáveis em termos da degradação do material (FOLLMANN, *et al.*, 2017). Estudos feitos por Follmann *et al.* (2017) mostraram que a velocidade de degradação das sacolas oxi-biodegradáveis não são superiores às sacolas tradicionais. Fiore *et al.* (2014) estudaram algumas sacolas plásticas oxi-biodegradáveis de supermercados e apontam que quando essas sacolas reduzem em pequenos pedaços podem poluir o meio ambiente. Atualmente são desenvolvidos diversos aditivos pró-oxidantes que agilizam a degradação sem estar em condições específicas (presença de umidade, pH, luz UV, entre outros), as quais são comprovadas em diversos testes laboratoriais, porém tem falta de estudos quando eles são aplicados na prática.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Gerais

O presente projeto tem como objetivo estudar e caracterizar a degradação de três tipos canudos de PP comerciais em solos compostados, sendo que dois deles contêm aditivos degradantes.

1.1.2 Específicos

- Verificar o processo de degradação e mudanças estruturais nas amostras de canudos de PP através das técnicas de caracterização adequadas.
- Comparar as características de degradação dos tipos de materiais estudados de acordo com os resultados obtidos no experimento.

1.2 JUSTIFICATIVA

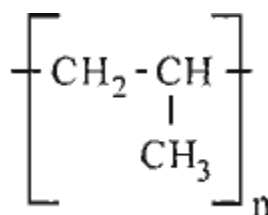
No mercado existem diversos produtos poliméricos comerciais oxibiodegradáveis como sacolas, copos, tigelas e outros produtos descartáveis que já passaram por testes laboratoriais que seguem normas nacionais e internacionais para demonstrar a sua eficiência na degradação quando descartados. Porém existem poucos estudos relacionados na degradação desses materiais em ambientes encontrados no dia-a-dia, como lixões, aterros sanitários ou lugares e ambientes mais extremos como cidades mais frias, regiões de pouca umidade e entre outros fatores que desfavorecem a desintegração dos materiais oxibiodegradáveis.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno como mostrado na Figura 1 é uma poliolefina termoplástica formada a partir da polimerização do monômero propeno e possui característica de hidrocarboneto linear contendo pouca ou nenhuma insaturação (BRYDSON,1999). Esse polímero apresenta uma densidade próxima de 0,905 g/cm³ e tem uma massa molar entre 10⁴ a 10⁵ g/mol, também possui propriedades como elevada rigidez, alta resistência ao impacto, elevada resistência química, baixa condutividade elétrica e apresenta boa processabilidade com Tg que varia entre 4 e 12 °C e Tm entre 160 e 175°C (FONSECA,2010).

Figura 1- Polipropileno



Fonte: Adaptado de Canevarolo (2016).

Grande parte do PP comercial é encontrada como isotático, isto é, as unidades de propeno estão configuradas como cabeça- cauda, a qual resulta na formação de cadeias com grupos de metila orientados para o mesmo lado. Essa estrutura estereorregular permite o desenvolvimento de regiões cristalinas, dependendo das condições de processamento, pode obter uma cristalinidade entre 60 a 70 % (FONSECA,2010).

O PP é um material muito resistente ao ataque microbiano devido à dificuldade de quebra de ligações de alta energia (ligações covalente) C-C na estrutura da cadeia polimérica. O grau de cristalinidade e característica hidrofóbica do PP são também motivos de ter a elevada resistência ao ataques microbianas e aos ataques químicos. (DE PAOLI,2008).

Outro motivo para que o PP apresente baixa degradabilidade no meio ambiente é devido aos aditivos estabilizantes de processo e aditivos térmicos nas maioria das formulações comerciais os quais previnem oxidações durante o processamento do

material, uso do produto e também descarte destes (SANTOS, 2011).

2.2 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

A degradação dos polímeros é uma série de reações químicas que provocam quebras das ligações químicas das macromoléculas do polímeros (AGNELLI,1992). Segundo De Paoli (2008), a degradação também pode ser definida como alterações das propriedades de polímeros através das reações químicas inter ou intramoleculares. As reações de degradação podem ocorrer em diversos momentos, como por exemplo durante o processamento, estocagem, durante o uso ou até mesmo no descarte do produto.

A iniciação da degradação dos polímeros sempre está relacionada à quebra de ligações covalentes de uma espécie reativa ou de uma ligação mais fraca da cadeia polimérica ao qual gera se radicais livres. Esses radicais livres atacam as cadeias poliméricas mais próximas que iniciam a etapa de propagação que resulta a formação de demais radicais livres. No final do processo da degradação pode ocorrer a redução de massas e/ou perdas de uma determinada propriedade específica (DE PAOLI, 2008).

Normalmente as ligações mais fracas da espécie reativas ou da cadeia poliméricas são quebrados através do fornecimento de energias para gerar os radicais livres. Essas energias podem ser originadas de diversas fontes, entre eles o calor, a radiação, ataques químicos ou biológicos e tensão mecânica (DE PAOLI, 2008).

Assim segundo De Paoli (2008), de acordo com as formas de iniciação da degradação dos polímeros, eles podem ser descritas na forma de: degradação térmica, termo-oxidação, mecânica, fotooxidação, oxi-biodegradação, biodegradação e entre outros.

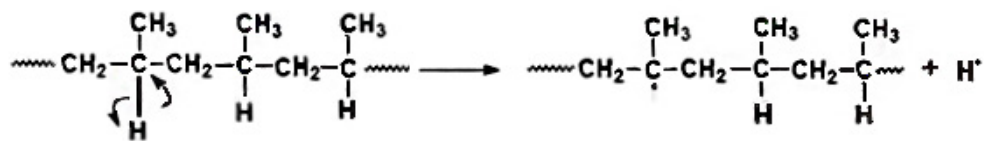
2.3 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DO POLIPROPILENO

A degradação abiótica do PP é o fenômeno da degradação do material provocados pelos agentes físicos e químicos na ausência de microrganismos. Esses agentes físicos são as energias eletromagnéticas, térmicas e mecânicas. Todos esses agentes estão presentes desde a fabricação do material até o uso final do produto (BABETTO, 2015).

A resistência térmica dos polímeros assim como o PP são relativamente mais baixas em comparação a outras classes de materiais (cerâmicos e metais). A maioria dos polímeros apresentam temperatura de degradação térmica baixa, pois a energia de ligação existentes nos polímeros são de baixas intensidades que variam entre 300 e 850 kJ/mol (BABETTO, 2015). Por isso, a temperatura de degradação do PP está entre 180 °C a 220 °C e a temperatura de decomposição térmica está próximo de 380 °C (RABELLO, 2000).

Na degradação térmica do PP, devido à baixa energia nas ligações químicas entre o hidrogênio e o carbono terciário, sempre haverá quebra homolítica nessas ligações quando a energia é fornecida, assim formará as alquilas para a etapa de propagação. A primeira etapa da reação de degradação para formar o radical livre é mostrado na Figura 2.

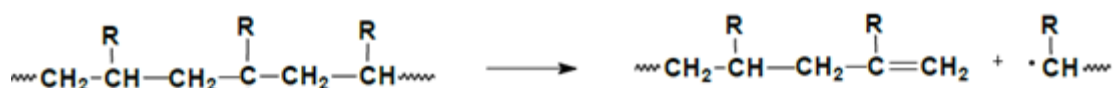
Figura 2: Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno.



Fonte: Adaptado de De Paoli (2008).

No caso de ausência de O₂, uma vez formados radicais livres nos carbonos terciários, podem ocorrer a etapa de propagação por mecanismos de cisão β. O mecanismo de cisão β como mostra na Figura 3 consiste em formação de uma dupla ligação e um radical livre a partir de quebra de uma ligação química de um carbono β. Devido a esse mecanismo, haverá uma intensa formação de insaturações e reduções de massas molares no polímeros (De Paoli, 2008).

Figura 3: Mecanismo de cisão β em cadeias poliméricas substituídas em carbono terciário (R= CH₃, C₆H₅ ou cadeia alquílica).



Fonte: Adaptado de De Paoli (2008).

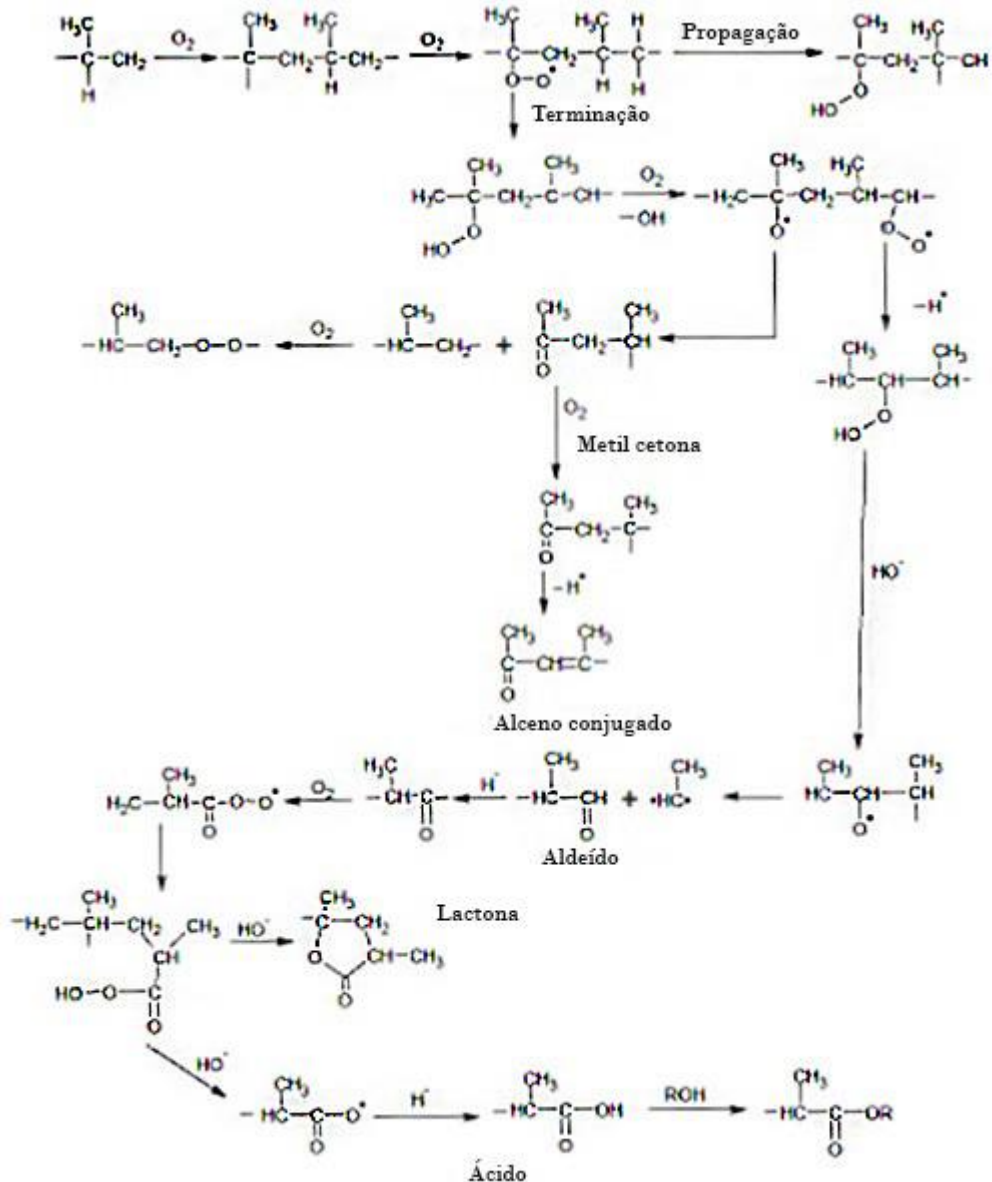
Nas reações de degradação térmica com a presença de O₂ ou termo-oxidação,

da mesma forma de iniciação do mecanismo sem o O_2 , as ligações químicas entre hidrogênios e carbonos terciários irão se romper para formarem as alquilas. Em seguida, o oxigênio reagirão com as alquilas o qual resulta na formação de peroxilas. Como as cadeias poliméricas de PP possuem radicais nos carbonos terciários, então serão formadas grande quantidades de peroxilas no meio da cadeia (De Paoli, 2008). Existem também a possibilidade de peroxilas estarem nos carbonos secundários. O mecanismo de degradação termo-oxidativa é mostrado na Figura 4.

Continuando a etapa de propagação, as peroxilas formados irão abstrair os hidrogênios da mesma cadeia ou das cadeias mais próximas para formarem hidroperóxidos e novos macroradicaís alquilas serão formadas. Sabe-se que hidroperóxidos são muitos instáveis, então mesmo na temperatura ambiente eles são decompostos alcoxilas e hidroxilas (DE PAOLI, 2008).

Nas etapas de terminação, dois radicais livres podem se recombinar para formar um nova macromolécula. Outro produto formado é quando uma alcoxila ligado no carbono terciário forme uma dupla ligação com o oxigênio a qual resulta a formação de um metil cetona e uma cisão homolítica como carbono adjacente. Outra possibilidade é o encontro de duas alcoxilas para formar um peróxido instável. Alcoxila ligado no carbono secundário tende a formar aldeído, isto acontece quando radical da alcoxila forme uma dupla ligação com o carbono secundário e a quebra de uma ligação adjacente. A partir da oxidação do aldeído é possível obter lactona, ácido e ester como produto da reação.

Figura 4: Esquema do termooxidativo do PP.



Fonte: Adaptado de Santos (2011).

Uma das propriedades do PP é que eles não absorvem radiações UV em valores superiores a 250 nm. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimentos de onda superiores a 290 nm, torna-se difícil a quebra das ligações químicas presentes na cadeia polimérica por luz solar (FONSECA, 2010). Os mecanismos fotooxidativos do PP são reações que descrevem as degradações por luz UV. A luz UV é a fonte que fornece energia para as quebras de ligações covalente que consequentemente resultam em cisões homolíticas. Radicais livres formados reagem com o oxigênio para formarem peróxilas. As etapas propagação e terminação desse mecanismos são muitos semelhantes ao mecanismo de degradação termo-

oxidativa que também obtém os mesmos produtos de reações (FONSECA, 2010).

Alguns estudos mostram que PP são muito susceptíveis a fotodegradação, isto é devido a cromóforos presentes dentro da microestrutura. Cromóforos são aqueles grupos funcionais introduzidos na cadeia polimérica durante a síntese ou contaminações de metais durante o processamento. Esses cromóforos são capazes de absorver a luz UV mais facilmente e se decompõe para iniciar a degradação (OLIANI, 2009; BABETTO, 2015).

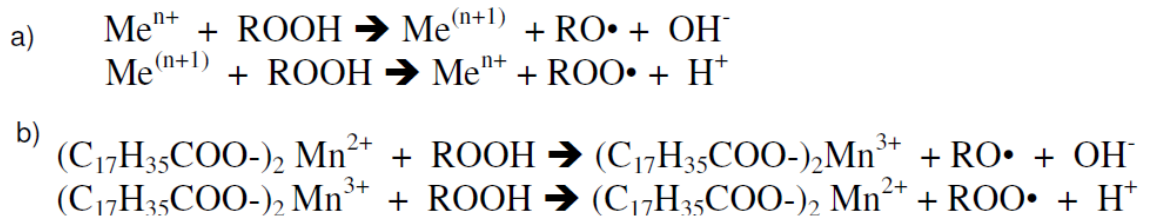
2.4 OXI-BIODEGRADAÇÃO

As poliolefinas, como polietileno e polipropilenos, são polímeros com alta resistência ao ataque microbiano. Uma das maneiras para degradá-los mais rapidamente é através da adição de aditivos oxi-biodegradáveis. Aditivos oxi-biodegradáveis ou pró-oxidante, normalmente, são compostos por metais de transição como Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e entre outros (KOUTNY, 2006) na forma de estearato ou na forma de aditivos comerciais. Esses aditivos têm a função de incorporar o grupo carbonila nas cadeias poliméricas (SANTOS, *et al.*, 2012) e sob a presença de oxigênio, calor e/ou luz UV, ajudam na quebra das cadeias poliméricas formando ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e lactonas que posteriormente passam pelo processo de biodegradação (DE PAOLI, 2008).

Existem diversos estudos que comprovam a eficiência dos aditivos pró-oxidante na degradação. Fonseca (2010) mostrou que PP adicionado aproximadamente 5 % aditivos oxibiodegradantes já apresenta maior degradabilidade em relação ao PP puro. Babetto (2015) estudou diferentes compostos de aditivos degradantes de PEAD e mostrou que amostras que contém aditivo pró-oxidante apresentaram temperaturas de degradação bem menores que o material puro.

O mecanismo de Haber- Weiss é o mecanismo de iniciação que explica as ativações desses compostos metálicos para catalisar o processo decomposições de hidroperóxidos. Esse mecanismo possui objetivo de desencadear degradação oxidativa nas cadeias poliméricas (Santos, 2011). A Figura 5 mostra o mecanismo de Haber-Weiss na decomposição de hidroperóxido para gerar radicais livres.

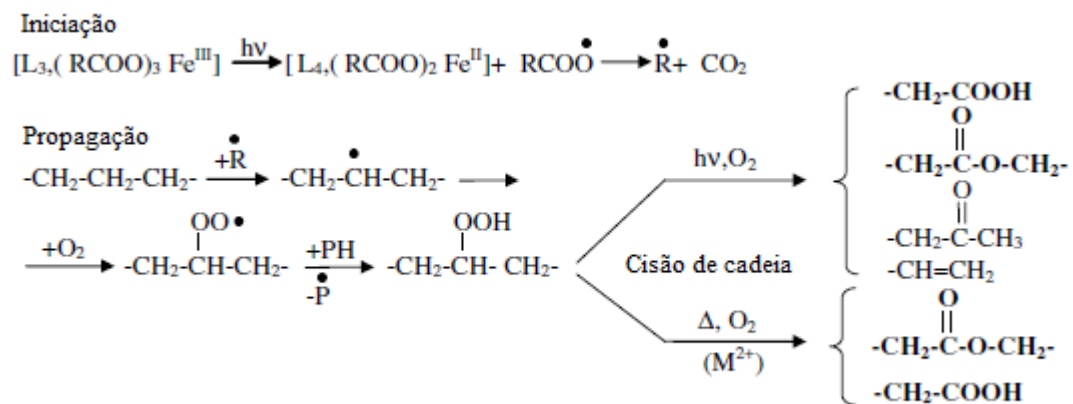
Figura 5: Decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos: a) mecanismo catalítico de Haber-Weiss; b) adaptação ao estereato de manganês.



Fonte: Santos (2011).

Alguns complexos de Fe³⁺ podem desempenhar como fontes radicais para o início da reação (KOUNTY, 2006). Esses compostos sofrem reações de reduções quando são expostos ao luz para criarem radicais livres quando são decompostos como mostra na Figura 6. No PP, estereatos de Mn, Co, Ti possuem melhores desempenhos na aceleração da degradação termo-oxidativa enquanto o estereato de Fe mostrou melhor eficiência no foto-oxidação (KAUNY, 2006 ; SANTOS, 2011).

Figura 6: Esquema simplificado da degradação abiótica do PE com pró-oxidante por ação do oxigênio, luz e/ou calor. PH, cadeia polimérica; L, ligante adequado.



Fonte: Adaptado de Kauny (2006).

A decomposição de plásticos oxi-biodegradáveis podem variar entre dias e anos, o que gera vantagens na velocidade de degradação em relação aos plásticos sem aditivos, isto vai depender do teor do aditivo aplicado e das especificações do produto solicitado (ECO VENTURE BIOPLASTIC). Porém Follmann *et al.* (2017) compararam a decomposição de sacolas oxi-biodegradáveis com as sacolas convencionais em condições de intemperismo, e os resultados indicaram que as sacolas oxi-biodegradáveis não foram mais rápidas na degradação em relação aos sacolas convencionais.

2.5 DEGRADAÇÃO BIÓTICA

O processo de biodegradação são etapas em que os polímeros sofrem degradação por meio de ações enzimáticas sob a presença de microrganismos como bactérias, fungos e algas. O material é consumido como nutriente pelos microrganismos através das produções de enzimas específicas para quebrarem as ligações químicas da cadeia principal do polímeros (DE PAOLI, 2008). Durante os processos de biodegradação, o polímero ocorre a fragmentação do material e perdas das propriedades, principalmente as características físicas e mecânicas. As reações que envolvem a biodegradação podem resultar na formação de dióxido de carbono, água e biomassa sob condições aeróbias, e em estado anaeróbico tem o produto de gás metano na reação (FECHINE, 2010).

A biodegradação ocorre em duas etapas, a despolimerização e a mineralização. A despolimerização consiste em quebra das ligações poliméricas das macromoléculas pelos microrganismos as quais resultam em cadeias de menor tamanho (FECHINE, 2010). Os microrganismos fragmentam o polímero através da produção de enzimas que catalizam as reações de degradação ou por meios de ataques químicos (ácidos orgânicos, amônia, água entre outros) para iniciarem as reações de degradação (BABETTO, 2015).

A próxima etapa chama-se mineralização que consiste na absorção de fragmentos oligoméricos pelo microrganismo, e também acontece as reações de transformações que resulta em biomassa, água, sais minerais e gases como metano, nitrogênio, hidrogênio e gás carbônico (FECHINE,2010).

Existem três componentes fundamentais para ocorrer a biodegradação: a estrutura do polímero, os microrganismos e o ambiente. Os microrganismos quebram o material polimérico em estruturas menores como os monômeros e os oligômeros e realizam reações de produção de gases e biomassa. Já o fator do ambiente que é muito dependente da temperatura, umidade e sais presentes para promover os processos de biodegradação e a sobrevivência dos microrganismos (DE PAOLI,2008). Para parte da estrutura polimérica, a constituição química,a ramificação, o hidroflicidade,a estereoquímica,a massa molar, a cristalinidade e a área superficial são os fatores que influenciam na biodegradabilidade dos polímeros (FECHINE,2010).

A cristalinidade do material influência na entrada da água para o interior do

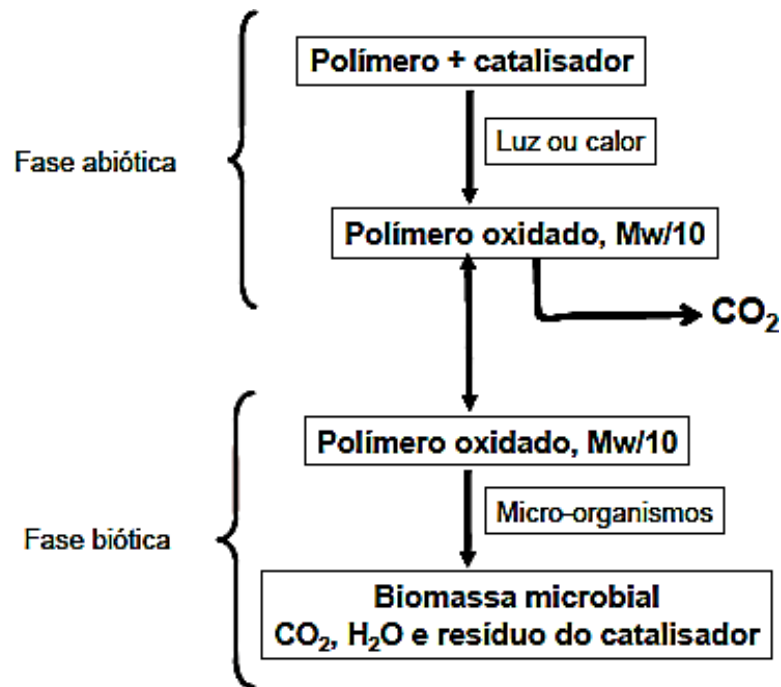
material que pode influenciar na velocidade da biodegradação (FECHINE, 2010). Rosa *et al.* (2002) realizaram estudos de polímeros de poli- β -(hidroxibutirato) com diferentes grupos substituintes ligados na cadeia principal as quais observaram que polímeros com maior cristalinidade apresentaram menores velocidades de biodegradação.

Dependendo da ambientação presente pode não ocorrer a degradação do material. Rosa *et al.* (2002) realizaram testes de biodegradação com Poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) em solo de pH 5,1 e indicaram que não houve biodegradação no material. Isto é devido às condições do solo estudado houve a inibição das atividades microbianas nas quebras do grupo ester.

Na biodegradação existe um fenômeno que chama biodeterioração que consiste em formação de colônias de microrganismos ou biofilmes na superfície dos polímeros. Os biofilmes são uma mistura de microrganismos, polissacarídeos, proteínas e água que causam uma série de mudanças de propriedades físicas e químicas na superfície do polímeros. Essas mudanças consiste em mascaramento de propriedades superficiais, aumento de ataques por enzimas ou substâncias químicas, aumento em dessorção de monômeros e aditivos para fora do matriz, acúmulo de água e facilidade de entrada de microrganismos para dentro do matriz (FRANCHETTI, 2006).

A Figura 7 mostra o processo de oxi-biodegradação resumida de um material polimérico, onde este passa inicialmente por um processo abiótico que corresponde à degradação acelerada pelo catalizador ou aditivo e depois ocorre o processo biótico que representa a degradação originada pelo microrganismos.

Figura 7- Esquema do mecanismo de degradação induzido pelo catalizador oxi-biodegradante.



Fonte: Adaptado de De Paoli (2008).

2.6 ENSAIO DE COMPOSTAGEM

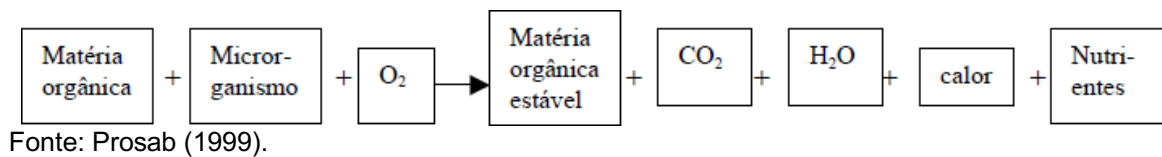
Segundo Prosab (1999), a compostagem pode ser definida como um processo de bioxidação aeróbica de um substrato orgânico heterogêneo que resulta pela produção de CO₂, H₂O, substâncias minerais e formação de matéria orgânica estável. Normalmente os resíduos são enterrados em solos contendo nutrientes necessários para proliferação dos microrganismos. O esquema ilustrado na Figura 8 mostra resumidamente o processo de compostagem. Dentro desse processo de compostagem, os microrganismos são essenciais para que a decomposição ocorra, então para garantir a sobrevivência destes, alguns fatores como aeração, temperatura e a umidade são necessariamente controlados.

A aeração ajuda o fornecimento de oxigênio para ocorra a oxidação da matéria orgânica que vai lhe servir de alimento. A temperatura diz respeito à rapidez do processo de biodegradação e à eliminação dos microrganismos. Já a umidade refere-se ao fornecimento da água que é um componente essencial para vida microbiana (PROSAB, 1999).

No início da compostagem existe uma variedade de microrganismos presentes

dentro dos solos. Existem grupos de microorganismos que degradam determinados substratos mais facilmente. As populações mais aptas tendem a crescer ao longo do tempo enquanto os outros grupos tendem a ser eliminados ao longo do processo de compostagem (PROSAB, 1999). Isto é um dos motivos que explica o aumento constante da degradação do material ao longo do período de compostagem.

Figura 8- Esquema simplificado do processo de compostagem.



Existem normas específicas que regulamentam os ensaios de compostagem que são as ASTM D 5338-15 e ASTM 6400-12. A ASTM D 5338-15 é uma norma que descreve uma série de instruções e especificações para a realização do ensaio de compostagem. Alguns parâmetros como temperatura ambiente e a umidade do solo são monitorados rigorosamente tanto que as massas das amostras e o pH do solo são constantemente verificados. Em alguns casos precisa ter a coleta de CO₂, então tem a necessidade de ter controle de fluxo de ar para garantir a formação deste. O ASTM 6400-12 é uma norma para classificação de materiais poliméricos para fins de compostagens. Ela classifica por exemplo se o material é biodegradável ou não. A maioria dos testes de classificação são realizados pelas medições de perdas de massas ou em alguns casos por meio da coleta de CO₂.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados canudos de uso no comercio:

- 1) Canudos de PP da marca XH que contém aditivo oxi-biodegradável;
- 2) Canudos de PP da marca YH que contém aditivo degradante orgânico;
- 3) Canudos de PP da marca ZH que não contém aditivo degradante;

A Figura 9 mostra os canudos usados neste trabalho.

Figura 9: Canudos de PP usados neste trabalho.



Fonte: Autoria Própria.

3.1 ADITIVOS USADO NO TRABALHO

3.1.1 Aditivo Oxi-biodegradante

O aditivo oxi-biodegradante usado nos canudos XH é um composto na base de ácidos graxos originados em derivados do óleo do coco da palmeira que transforma derivados da nafta como por exemplo polietileno, polipropileno e outros polímeros em produtos biodegradáveis.

Segundo o fabricante, na prática são adicionados aproximadamente dois por cento desse aditivo na formulação e não provoca nenhuma alteração nas propriedades mecânicas e no processamento. O tempo de vida útil do plástico com o aditivo pró-oxidante é geralmente 2 anos e só inicia a degradação e posterior

biodegradação quando o plástico é descartado.

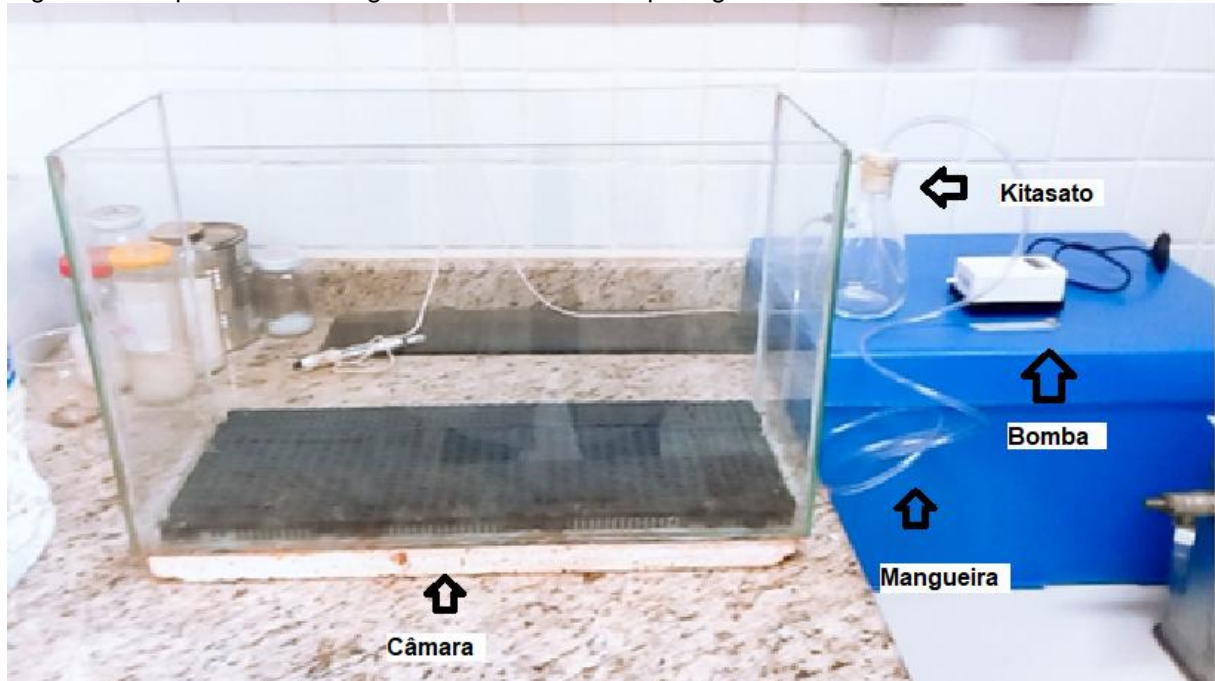
3.3.2 Aditivo degradante orgânico

O aditivo degradantes usados nos canudos YH é um aditivo orgânico que têm a função de ajudar a formação dos biofilmes. Quando o plástico é descartado e levado para lixão ou aterro sanitário, esse aditivo tem a função de atrair os microrganismos e facilitar a formação de biofilme na superfície do plástico ao qual promove a biodegradação no material. O tempo total de biodegradação dos plásticos com adição desse aditivo degradante orgânico nas condições aeróbias são de aproximadamente 2 anos e nas condições anaeróbias são de 5 anos e esses plásticos são transformados em humos, metano e gás carbônico ao longo do tempo da degradação.

3.2 ENSAIO DE COMPOSTAGEM

O local do ensaio de compostagem foi realizado na UTFPR-LD. No início, preparou-se uma câmara (aquário) de compostagem com volume de 40 L (50cmx20cmx40cm), dentro da câmara foram colocadas telas plásticas utilizadas em aquários com o objetivo de melhorar a distribuição de ar na região inferior do recipiente. Em seguida foi fixada uma mangueira transparente na parte interior da tela plástica com a finalidade de inserir ar úmida no interior da câmara. Essa mesma mangueira foi conectada na parte lateral de um kitasato de 300 mL que contém água. A boca do kitasato foi tampada com uma rolha com uma mangueira no meio à qual uma das extremidades foi conectada a uma bomba de fornecimento de ar. O esquema da montagem é mostra a Figura 10.

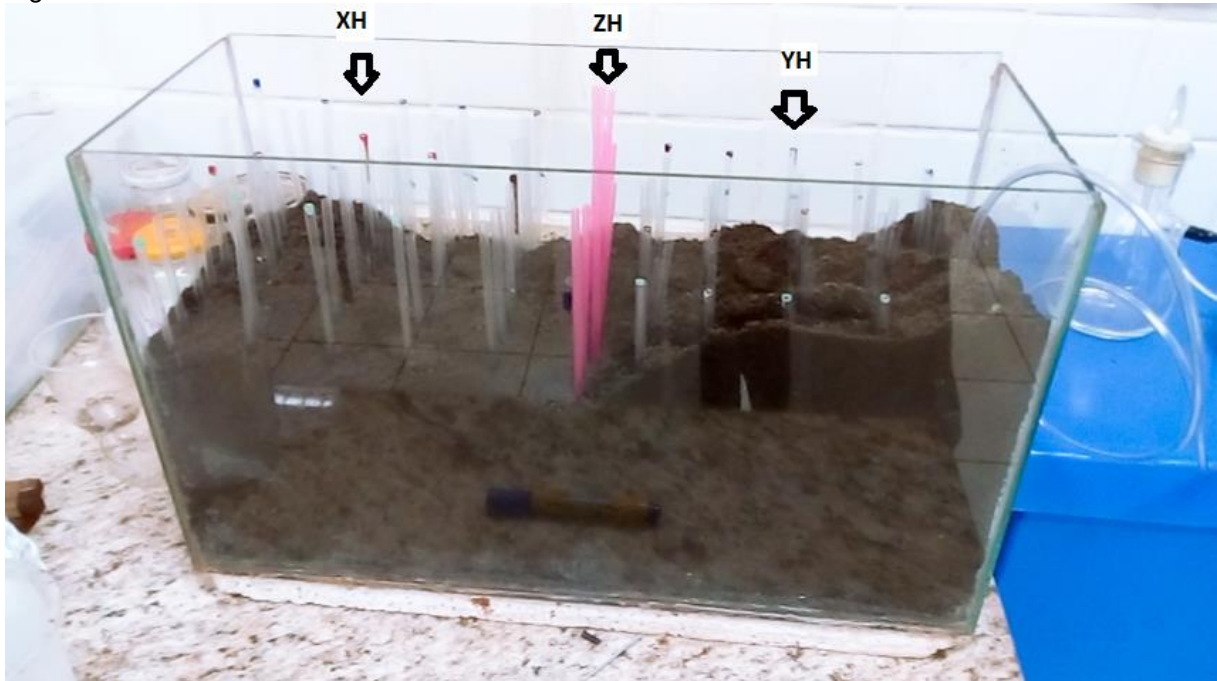
Figura 10: Esquema da montagem da câmara de compostagem.



Fonte: Autoria Própria.

Em seguida preparou 50 canudos da marca XH, 50 canudos da marca YH e 10 canudos da marca ZH (sem aditivo) para serem enterrados na câmara por um período de 300 dias. Dentro da câmara de compostagem, os canudos eram colocados em posições verticais e separados em fileiras de 10 unidades como mostra a Figura 11. Todos os canudos eram pesados com o auxílio da balança da marca Bioscale® antes de serem enterrados. Por fim, com os canudos devidamente posicionados, a próxima etapa era cobrir completamente as amostras com terra vegetal da marca Produtos Holanda® as quais a composição dessa terra são mostradas na Tabela B1. A cada 20 dias eram irrigados com a água na superfície da câmara e também adicionados porções de água dentro do kitasato.

Figura 11: Posicionamento dos canudos dentro da câmara.



Fonte: Autoria Própria.

3.3 RETIRADAS DAS AMOSTRAS

A partir do momento da compostagem dos canudos, a cada período de 60 dias foram retirados 10 canudos da marca XH, 10 canudos da marca Canudos da marca YH e 2 canudos da marca ZH até que todos os canudos fossem extraídos da câmara de compostagem. Após a etapa da retiradas dos canudos, as amostras foram devidamente lavadas e secadas com papéis e por fim, foi realizado uma inspeção visual. Após isso, os canudos foram levados para estufa a vácuo por 2 horas a 50 °C. Com a intenção de registrar a variação das massas, foram pesadas aquelas amostras que tiveram massas registradas antes da compostagem.

3.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de observar os valores de tração máxima e a alongação máxima dos canudos extraídos. Todos os ensaios de tração foram realizados na UTFPR-LD com o auxílio da na máquina universal de ensaios AROTEC WDW – 100E As condições de ensaios e os parâmetros utilizados eram velocidade de 500mm/min e os corpos de provas tinham 12 cm de comprimento. Os parâmetros e as condições de ensaios eram predefinidos uma vez que as amostras

não mostraram sinais de rompimento para velocidades menores de deformação e também para amostras de maiores comprimentos. Durante os ensaios, fitas de borrachas eram contornadas nas extremidades dos canudos com a intenção de evitar que o corpo de prova soltasse ou escorregasse das garras.

3.5 ENSAIO TERMOGRAVIMÉTRICO

Os ensaios termogravimétricos eram realizados nos canudos das marcas XH, YH e ZH sob condições iniciais. O equipamento utilizado foi o TGA-51 SHIMADZU dispobinizado na UTFPR-LD. As amostras com cerca de 10 mg eram aquecidas uma taxa de 10 °C/min na faixa de temperatura entre 25°C a 550°C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

3.6 ANÁLISE DSC

As análises de DSC foram realizadas nos canudos das marcas XH, YH e ZH em condições iniciais, períodos de 60 e 300 dias de compostagem. O equipamento utilizado foi o DSC-60 SHIMADZU dispobinizado na UTFPR-LD. As amostras eram aquecidas uma taxa de 10°C/min na faixa de temperatura entre 25°C a 300°C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

3.7 ANÁLISE MICROSCÓPIA ÓPTICA

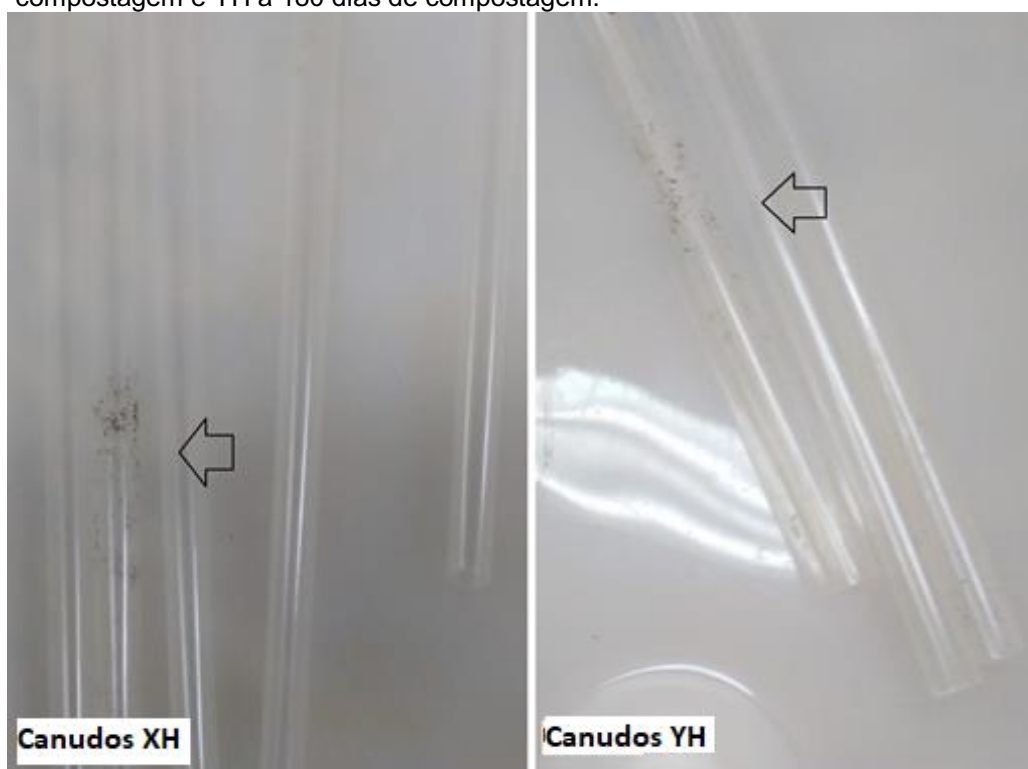
Para as microscopias ópticas de campo claro foram analisados nos canudos XH, YH e ZH em condições iniciais, períodos de 60 dias de compostagem, e 300 dias de compostagem. As análises foram realizados na UTFPR-LD com auxílio do equipamento microscópio óptico ZEISS – Axio Scope A1 com câmera acoplada ZEISS – AxioCam ERc5s e do software AxioVs40.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INSPEÇÃO VISUAIS.

As amostras retiradas após a secagem estufa eram examinados visualmente. Todas as amostras apresentaram ótimas aparências, sem indícios de mudanças de coloração, indícios de despedaçamento e redução de tamanho. Outro fato interessante é que algumas amostras apresentaram presença de terras presas na superfície interna e externas dos canudos que podem influenciar nos registros das massas dos canudos como mostra a Figura 12. Resíduos presos nas amostras podem influenciar os resultados massas, pois estamos tratando de valores na escala de mg. Somente os canudos da marca ZH não tiveram terras aderidas na superfície das amostras.

Figura 12: Resíduos aderidos nas paredes das amostras XH a 120 dias de compostagem e YH a 180 dias de compostagem.



Fonte: Autoria Própria.

4.2 PERDA DE MASSA

Após a obtenção das massas dos canudos extraídos, primeiramente calculou-se os pesos médios dos canudos de cada marca que são mostrados na Tabela B2.

Em seguida calculou a retenção de massa dos canudos de cada período de compostagem através da expressão (1) em que os resultados são mostrados na Tabela B2 e seus comportamentos são expressados na Figura 13.

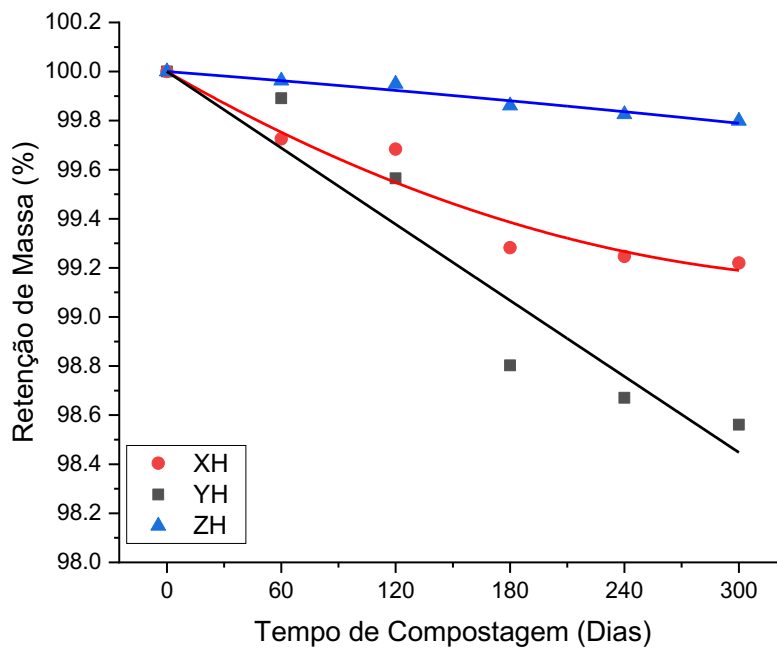
$$\text{Variação de massas}(\%) = 100 - \left(\frac{M_i - M_t}{M_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Onde

M_i = média das massas iniciais.

M_t = média das massas das amostras no período t da compostagem.

Figura 13: Variação relativa de massa em função do tempo de compostagem.



Fonte: Autoria própria.

Pela Figura 13 pode-se observar que os canudos da marca XH e YH apresentaram maiores perdas de massas em comparação aos canudos da marca ZH. Com isso, pelas tendências das curvas pode-se comprovar que os aditivos degradantes usados nos canudos apresentam maior eficiência na perda de massa quando eles são compostados.

As amostras da marca YH tiveram maiores perdas de massas principalmente após 120 dias de compostagem, isto é, porque até esse período de compostagem já se tem a formação do biofilme na superfície dos canudos, que favorece a degradação

do material. Como não teve fornecimento de radiação luminosa e calor durante a compostagem, isto desfavorecia a degradação principalmente nas amostras XH, pois haviam dificuldades de iniciar a oxidação do metal reativo e por esse motivo essas amostras mostraram perdas de massas inferiores em relação ao amostras YH.

4.3 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados do ensaio de tração de cada canudo são apresentados na forma de gráficos de Tensão x Deformação e eles são mostrados nas Figuras A1 a A18. As amostras que soltaram das garras durante os ensaios não foram consideradas nos cálculos e seus resultados também não são mostrados no Apêndice. A partir dos gráficos de Tensão x Deformação das Figuras A1 a A18, eram registrados as tensões máximas, as alongações máximas e os módulos elásticos de cada amostra e calculou-se a média deles em cada período de compostagem que são mostrados nas Tabelas B3 e B4. Com isso, eram possíveis calcular as retenções das tensões máximas e as retenções das alongações máximas de cada período de enterramento através das expressões (2) e (3) e também as variações dos módulos elásticos na expressão (4). Os resultados desses cálculos e seus comportamentos são mostrados na Tabelas B3 e B4 e Figuras A19 a A26. Os comportamentos das retenções das propriedades mecânicas são mostrados nas Figuras 14, 15 e 16.

$$\textit{Variação de Tensão Máxima} (\%) = 100 - \left(\frac{T_i - T_t}{T_i} \right) * 100 \quad (2)$$

$$\textit{Variação da Alongação Máxima} (\%) = 100 - \left(\frac{e_i - e_t}{e_i} \right) * 100 \quad (3)$$

$$\textit{Variação do Módulo Elástico} (\%) = 100 - \left(\frac{E_i - E_t}{E_i} \right) * 100 \quad (4)$$

Onde

T_i = média das Tensões Máximas iniciais.

T_t = média das Tensões Máximas no período t da compostagem.

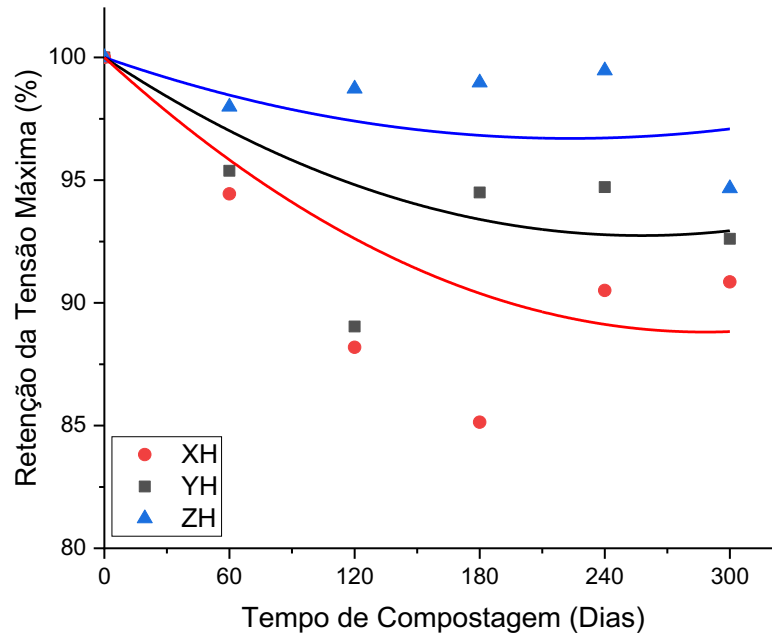
e_i = média das Alongações Máximas iniciais.

e_t = média das Alongações Máximas no período t da compostagem.

E_i = média dos Módulos Elásticos iniciais.

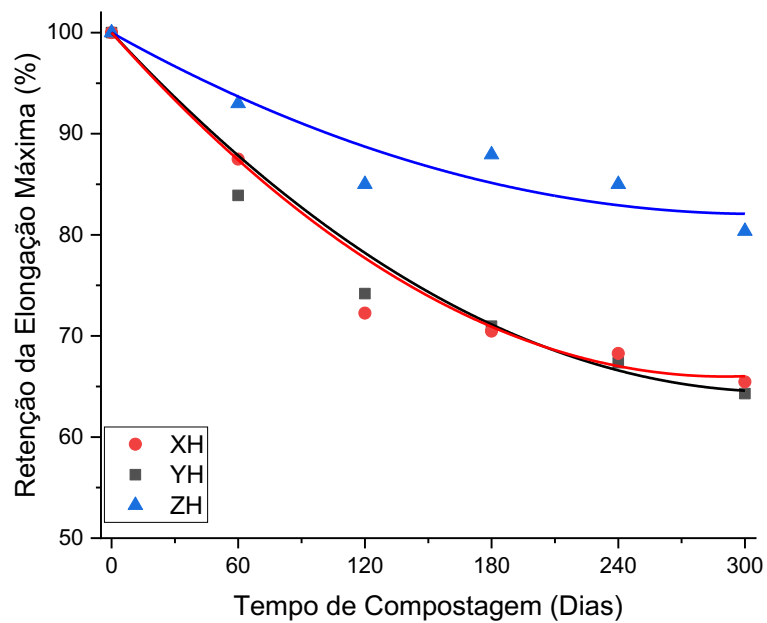
E_t = média dos Módulos Elásticos no período t da compostagem.

Figura 14: Variação relativa da Tensão Máxima em função do tempo de compostagem.



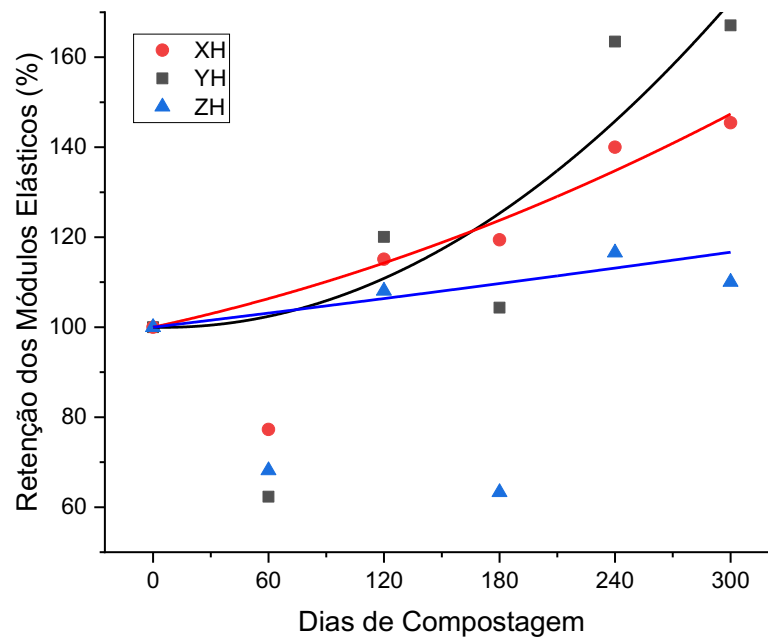
Fonte: Autoria Própria.

Figura 15: Retenção da Elongação Máxima em função do tempo de compostagem.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 16: Retenção do Módulo Elástico em função do tempo de compostagem.



Fonte: Autoria Própria.

Os valores das médias das Tensões e das Elongações dos canudos compostados apresentaram valores inferiores canudos não compostados. Analisando os comportamentos da retenção da tensão máxima e comportamento da elongação máxima, observa-se que as curvas possuem tendências decrescentes, isto indica que ocorreram degradações nas propriedades mecânicas nos três tipos de canudos. Os módulos elásticos das amostras XH e YH tiveram um aumento ao longo do período de enterramento, assim como as amostras ZH também mostraram pouco crescimento no módulo elástico. Relacionando estes comportamentos com os comportamentos das reduções das elongações, isto indica que ocorreram a fragilizações nos corpos de prova durante o período do enterramento. Em comparações aos amostras ZH, as amostras YH e XH mostraram maiores reduções nas propriedades mecânica, isso mostrou que a presença de aditivos degradantes pode aumentar a degradabilidade na propriedade mecânica do material.

Santos (2011) realizou estudos de um material PP com aditivo degradante MnSt (Estearato de Manganês), os corpos de provas eram submetidos ao processo de envelhecimento os quais deixaram dentro de uma estufa a 70°C por 10 dias. Ele observou que as amostras tiveram uma intensa redução nas propriedades mecânica devido à degradação abiótica causada pelo aditivo degradante, as tensões e as

elongações máximas tiveram uma redução quase 50 % em um período de 210 dias. Então as amostras XH que contem aditivo pró degradante tiveram baixo desempenho devido ao pouco fornecimento de energia, pois neste trabalho nenhuma amostra era submetida ao tratamento de envelhecimento térmico.

4.4 DSC

Os resultados de DSC dos três tipos de amostras são mostrados na Figuras 17, 18 e 19, os valores das temperaturas de fusão, entalpias de fusão e grau de cristalinidade são mostrados na Tabela 1. Os valores da ΔH_f eram obtidos através dos cálculos das áreas do picos de fusão de cada curva e para calcular as frações das cristalinidades de cada amostra foram usados a expressão (5). Os valores das áreas dos picos de fusão e as cristalinidades de cada amostra são mostrados na Tabela 1.

$$C(\%) = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) * 100 \quad (5)$$

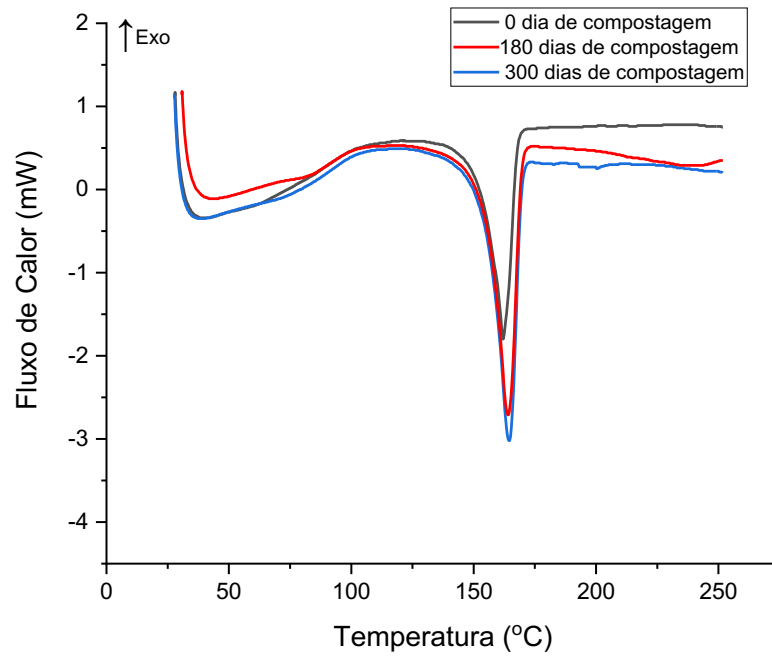
Onde

C (%) = Grau de cristalinidade.

ΔH_f = entalpia de fusão.

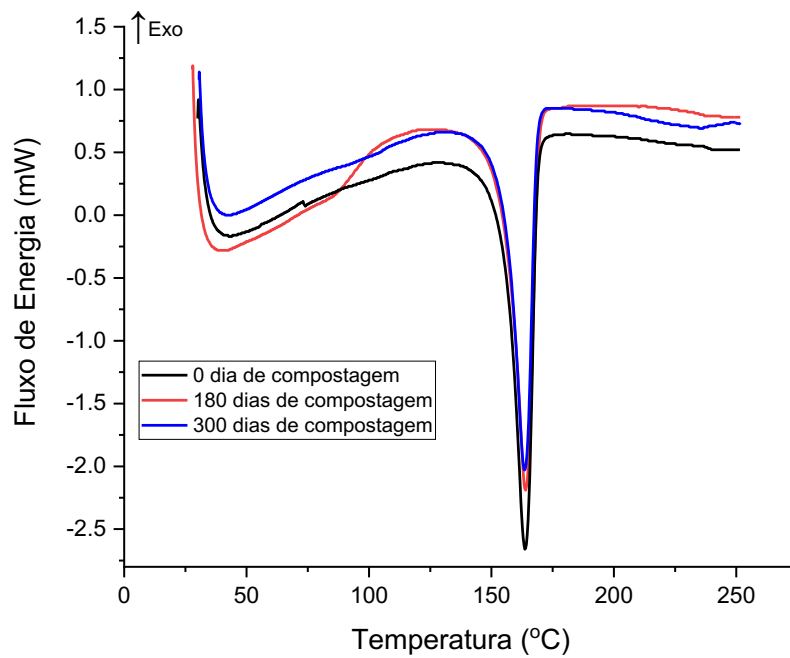
ΔH_f^0 = entalpia de fusão do material 100 % cristalino. Para o PP adotou-se 207 J/g (CANEVAROLO).

Figura 17: Curvas de DSC das amostras XH.



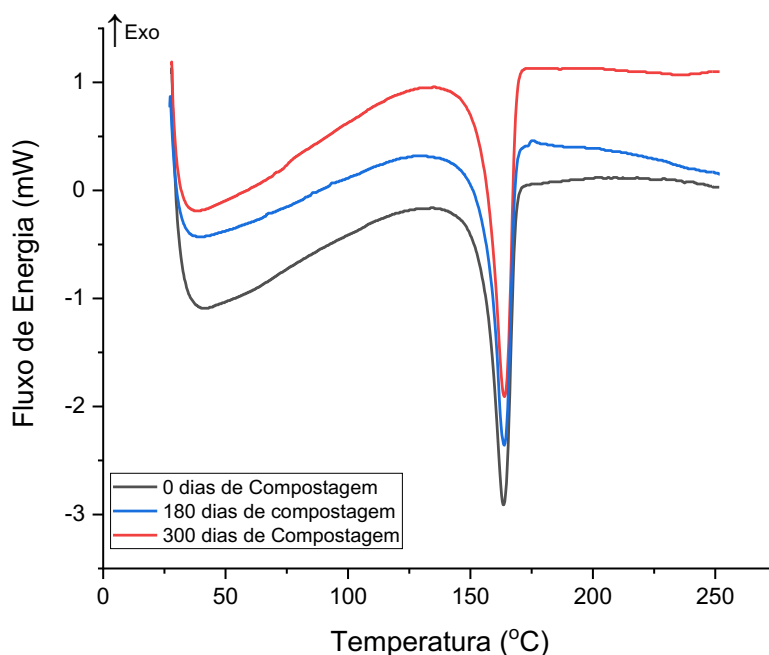
Fonte: Autoria Própria.

Figura 18: Curvas de DSC das amostras YH.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 19: Curvas de DSC das amostras ZH.



Fonte: Autorial Própria.

Tabela 1: Resultados da DSC das amostras. (T_m = temperatura de fusão, ΔH = entalpia de fusão e C = cristalinidade).

Amostras	0 dia de Compostagem			180 dias de compostagem			300 dias de compostagem		
	T_m (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	C (%)	T_m (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	C (%)	T_m (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	C (%)
XH	162,07	24,09	11,64	164,23	29,65	14,32	164,36	31,16	15,05
YH	163,62	29,55	14,28	163,98	27,45	13,26	163,52	24,71	11,94
ZH	163,67	25,66	12,40	163,92	25,07	12,11	163,83	25,38	12,26

Fonte: Autorial Própria.

A partir dos resultados da DSC foram observados que houve pouca variação na temperatura de fusão nas três amostras e também nas cristalinidades da amostra ZH ao longo do período de compostagem. Para o XH observou um aumento da cristalinidade atribuído à degradação. Isto pode ser explicado pelo fato de que as moléculas maiores eram degradadas pela ação dos aditivos pró degradantes para terem um menor tamanho. Em consequência, moléculas mais curtas possuem maior mobilidade as quais cristalizaram mais facilmente (SANTOS, 2011).

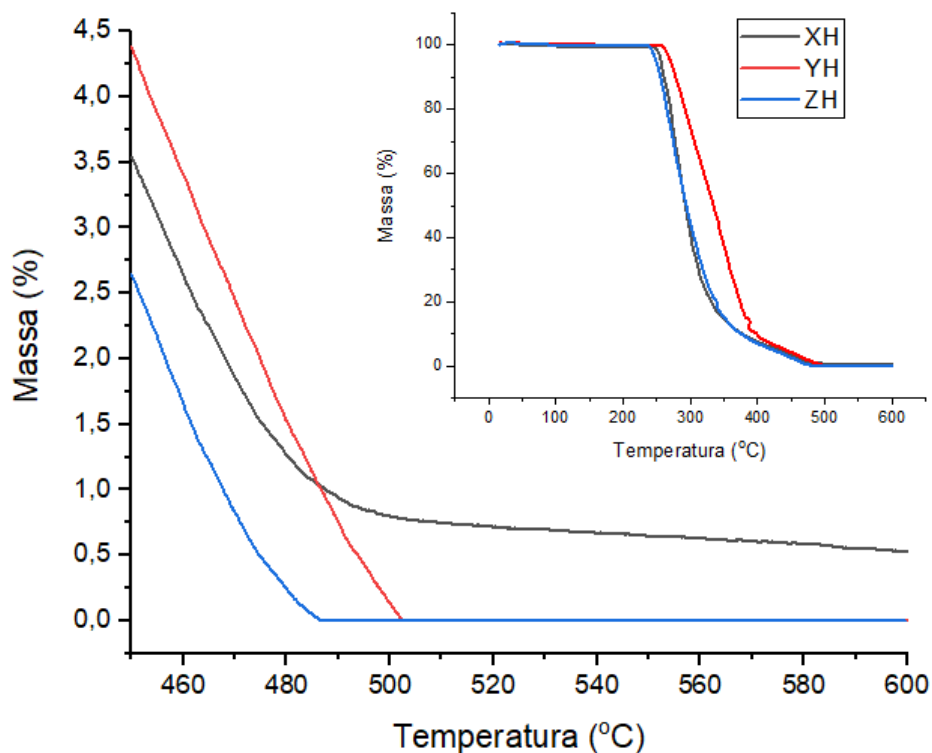
As amostras YH tiveram um comportamento de redução na cristalinidade ao longo da compostagem. Uma possível explicação, segundo Santos (2011) e Grisa (2010) as reduções na cristalização é devido à formações de espaços vazios entre os

cristais que favorecem as transferências de calores durante a análise. Os microrganismos presentes no biofilme tiveram mais facilidade em atacar a fase amorfa, pois devido a fase desordenada as bactérias infiltraram mais facilmente para o interior do material e também não precisavam gastar muita energia para desorganizar as cadeias ordenadas.

4.5 TGA

As três amostras eram submetidas à TGA com o objetivo de verificar a presença de metais de transição no material. Os canudos ZH e YH apresentaram a decomposição total aos 486 °C e 502 °C. Aos 500 °C o XH ainda possuía 0,80 % em massa de resíduo não identificado que possivelmente seja o metal de transição originado do aditivo degradante (FONSECA, 2010). Até o final do ensaio, essa mesma amostra deixou aproximadamente 0,60% de massa aos 600°C. As curvas de TGA são mostradas na Figura 20.

Figura 20: Resultados da TGA das amostras.

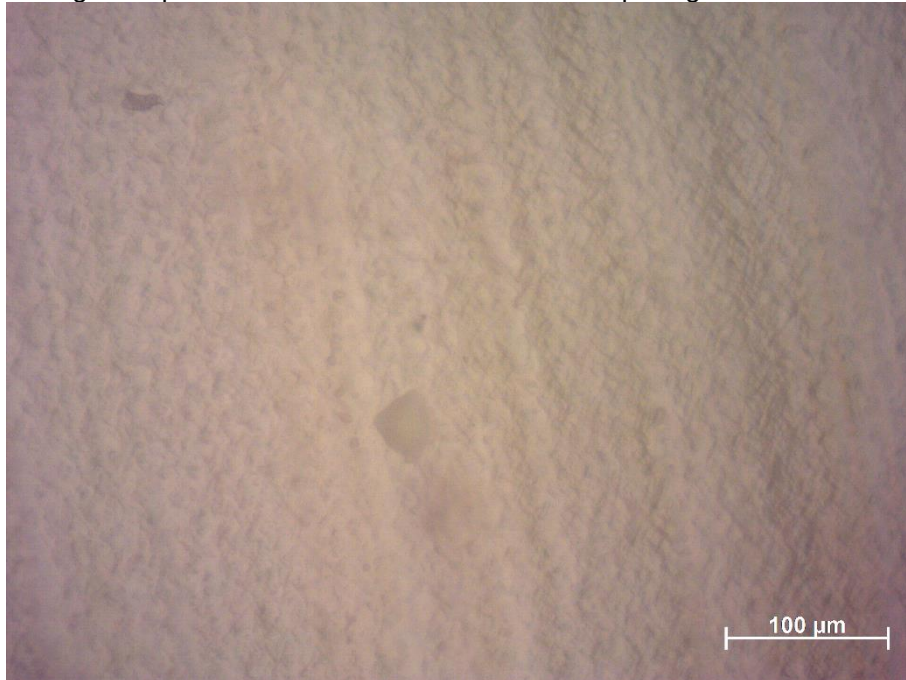


Fonte: Autoria própria.

4.6 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA

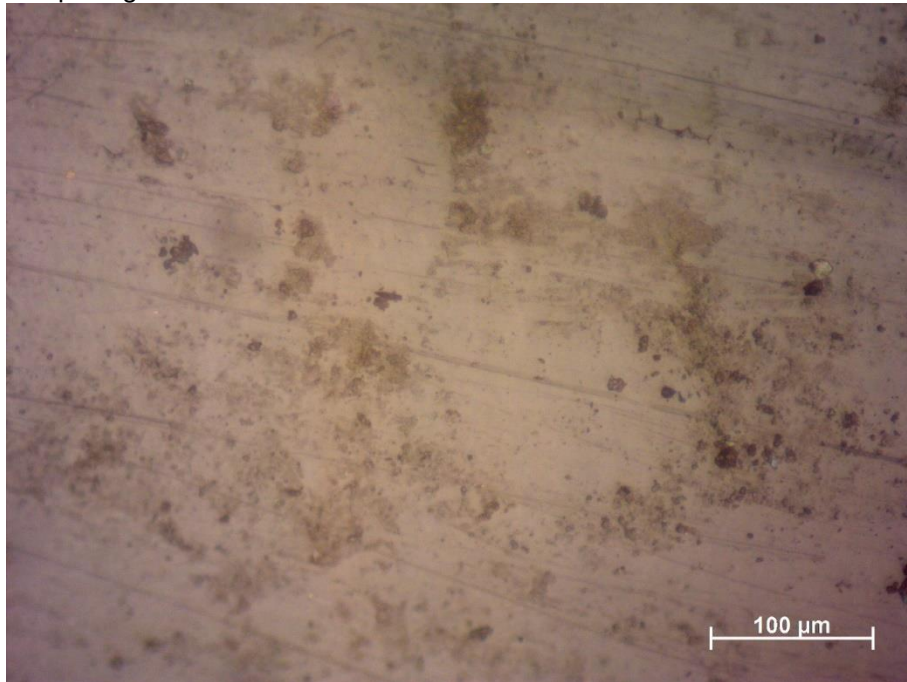
As morfologias superficiais das amostras antes e depois do enterramento eram analisados através do microscópio óptico de campo claro. As micrografias das amostras XH antes e depois da compostagem com 200 vezes de aumento são mostradas nas Figuras 21,22 e 23. Pela Figura 21 pode observar muitas rugosidades e defeitos na superfície na amostra antes da compostagem. Nas Figuras 22 e 23, são possíveis observar as formações de defeitos e aumentos da quantidades e do tamanhos dos vazios depois da compostagem, isto evidencia fortes sinais de degradação no material.

Figura 21: Presença de defeitos e rugosidades na superfície da amostra. Micrografia óptica da amostra XH com 0 dia de compostagem.



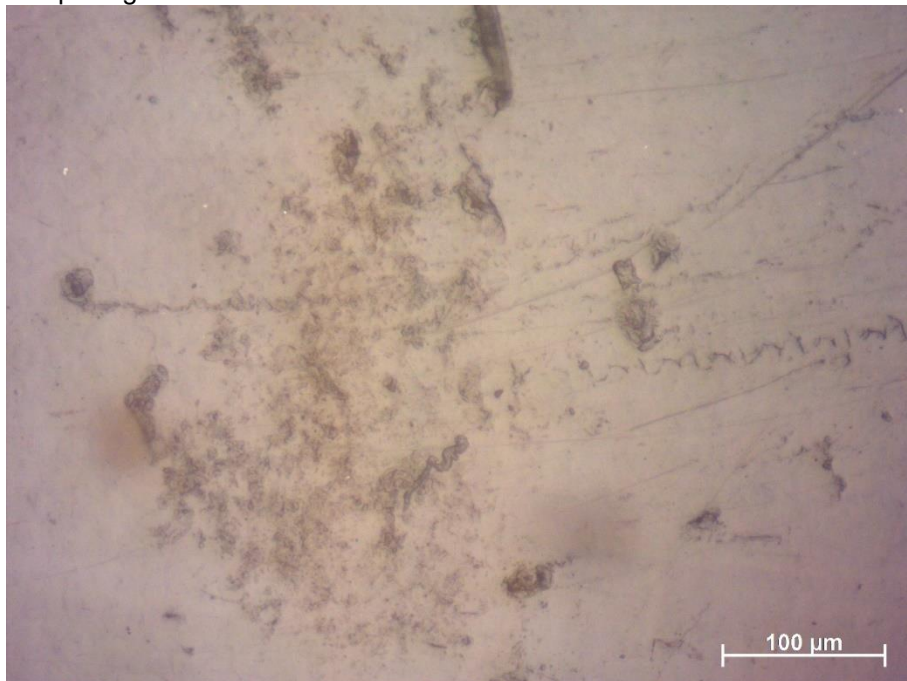
Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Formações de defeitos e aumento em quantidade de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra XH com 60 dias de compostagem.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23: Formações de defeitos e aumento em quantidade de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra XH com 300 dias de compostagem.

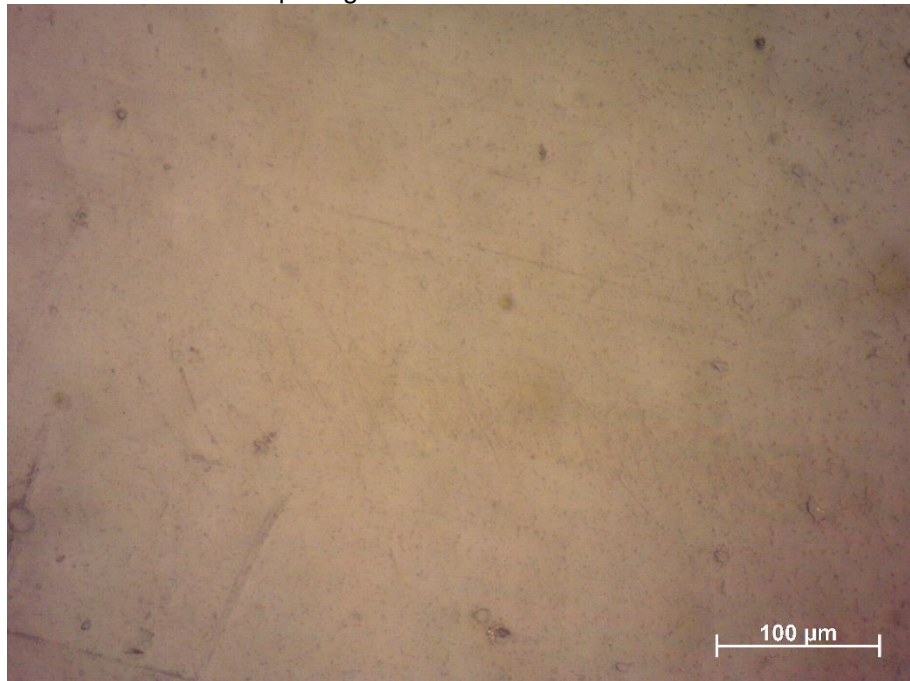


Fonte: Autoria própria.

Diferente das amostras XH, as amostras YH mostraram superfícies mais lisas, porém elas já possuíam alguns defeitos evidentes antes da compostagem, como mostra na Figura 24. Nas Figuras 25 e 26 são possíveis observar a formação e

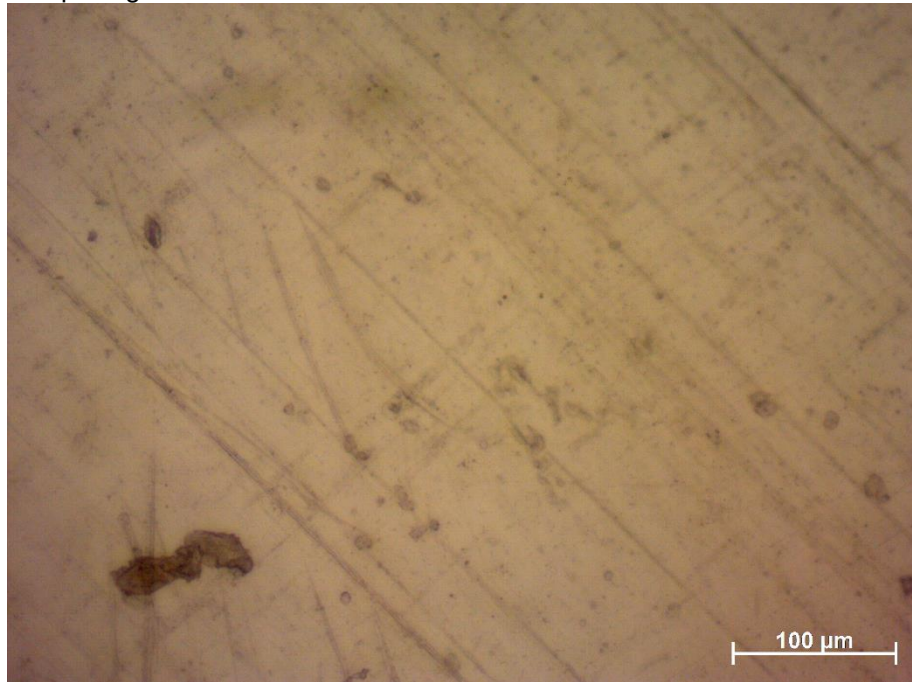
aumento das quantidades de defeitos superficiais após a compostagem. Pode perceber que os defeitos gerados são maiores e mais profundo do que amostras XH, principalmente nos períodos de 300 dias de compostagem. Segundo Santos (2011), grande partes do aditivos estão na partes amorfas, então é muito provável que os microrganismos sejam atraídos nas regiões com defeitos superficiais. Possivelmente os grandes defeitos superficiais do material eram gerados pela ação das bactérias do biofilme por *Environmental Stress Cracking* (Fissuração Causada pelo Meio Ambiente). As bactérias produzem fluídos viscosos constituído de polissacarídeos e proteínas que podem fragmentar macromoléculas por ações mecânicas e químicas (BABETTO, 2015).

Figura 24: Presença de defeitos na superfície. Micrografia óptica da amostra YH com 0 dias de compostagem.



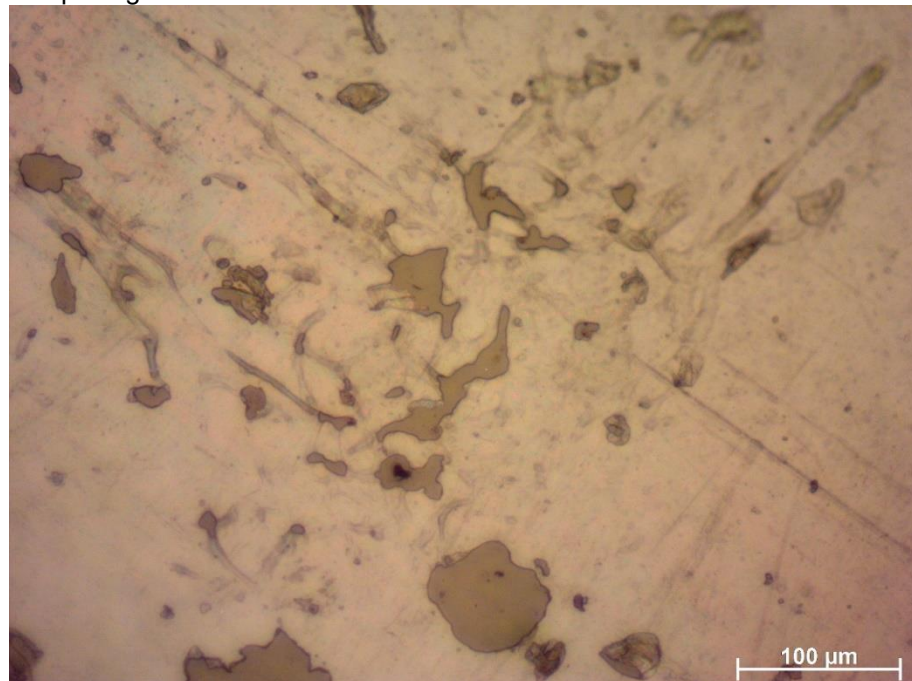
Fonte: Autoria própria.

Figura 25: Formações de defeitos e aumentos em quantidades de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra YH com 60 dias de compostagem.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26: Formações de defeitos e aumentos em quantidades de vazios durante a compostagem. Micrografia óptica da amostra YH com 300 dias de compostagem.

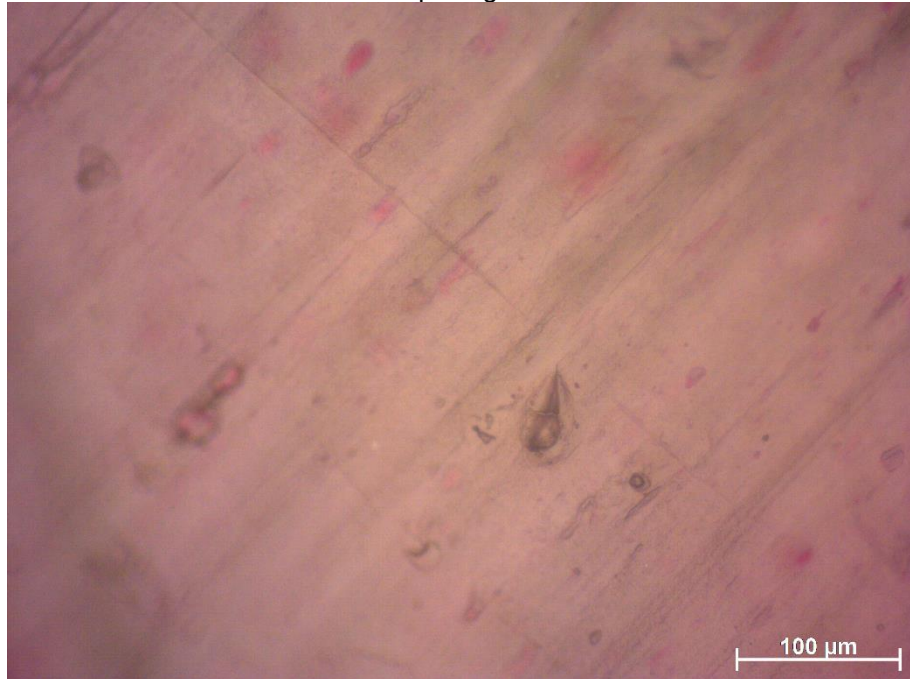


Fonte: Autoria própria.

Nas amostras ZH observaram muitos defeitos superficiais e também pigmentos antes da compostagem como podem ser observados na Figura 27. Vários vazios eram notados após a compostagem, porém eles eram de tamanhos pequenos e de menores

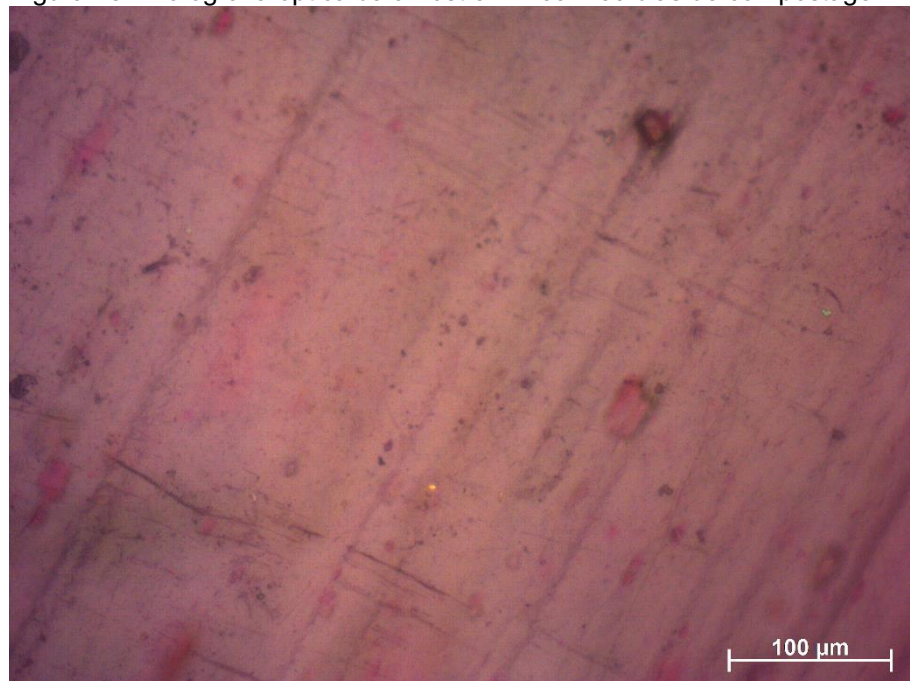
quantidades como mostra nas Figuras 28 e 29.

Figura 27: Presença de defeitos superficiais na amostra. Micrografia óptica da amostra ZH com 0 dias de compostagem.



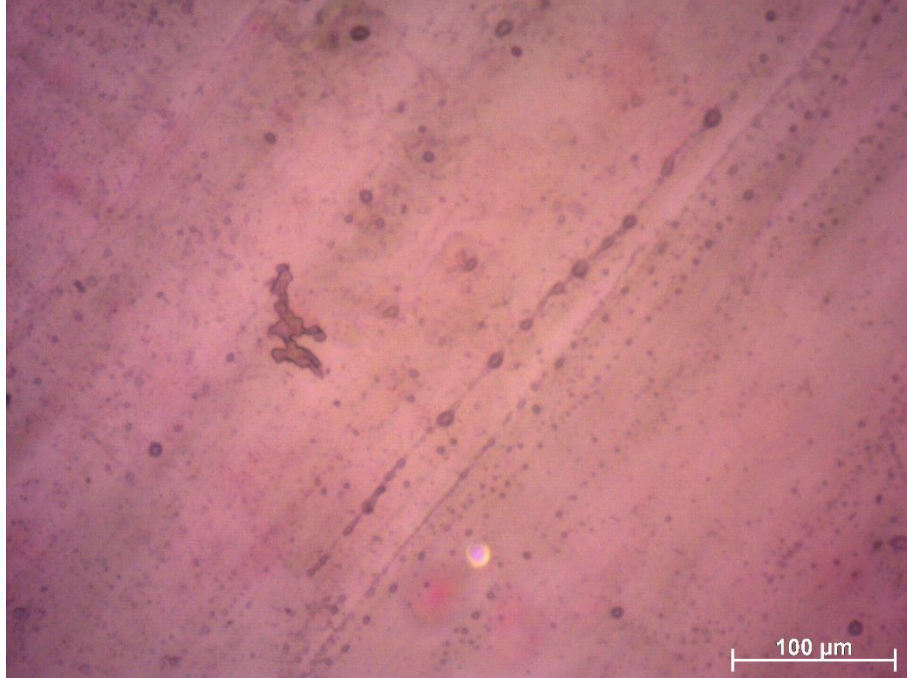
Fonte: Autoria própria.

Figura 28: Micrografia óptica da amostra ZH com 60 dias de compostagem.



Fonte: Autoria própria.

Figura 29: Micrografia óptica da amostra ZH com 300 dias de compostagem.



Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

Todas as amostras apresentaram indícios de degradação durante o período de compostagem. Pelos ensaios de compostagem e ensaios de tração, os canudos XH e YH mostraram maiores perdas de massas e propriedades mecânicas e também a fragilização superficial devido à ação dos aditivos degradantes. Porém, devido ao pouco fornecimento de energia solar, os canudos XH não tiveram uma degradação severa em relação aos canudos YH.

Os ensaios no DSC os dois aditivos degradantes apresentaram comportamentos distintos. O aditivo pró-oxidante (XH) causou uma redução de massa molar nas cadeias (SANTOS, 2011), enquanto o aditivo orgânico (YH) permitiu o aumento da degradação biótica nas fases amorfas (GRISA, 2008; SANTOS, 2011) e também pelos resultados da DSC mostraram que não houveram indícios de mudanças microestruturais nas amostras ZH (sem aditivo). Pelas micrografias ópticas é possível visualizar o aumento da quantidade de defeitos superficiais nos três tipos de amostras.

Porém, não era possível observar a biodegradação nas amostras, pois os ensaios realizados neste trabalho mostraram somente os efeitos causados pelos aditivos degradantes. Entretanto não era possível a realização de ensaios de biodegradação em neste trabalho. No entanto, através de observações visuais verificou que as amostras não tiveram alterações de degradação severa com aparência na superfície da amostra e nem perdas de massa considerável (menos que 1,4 %) em um período de 300 dias. Isto pode indicar que os canudos tiveram muito pouca biodegradação. Babetto (2015) realizou testes de biodegradação conforme a norma ABNT NBR 14283 em diversas amostras de polietileno com diferentes concentrações de aditivos degradantes e ele observou que as amostras tiveram a biodegradação, porém os resultados obtidos da Eficiência da Biodegradação estavam com valores muito baixas a qual significa que houve pouco biodegradação no material.

Todos os ensaios realizados, eram possíveis comprovar que os canudos XH e YH que contém aditivos degradantes apresentaram maiores degradações do que canudos ZH (sem aditivo) em ambientes de solo compostado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para próximos trabalhos, para uma melhor análise do uso e descarte destes canudos deverá ser feito mais análises quantitativa com os ensaios de biodegradação por meio de coleta de CO₂ como por exemplo o teste de Sturm ou pelo respirômetro de Bartha. E também realizar os ensaios de envelhecimentos por meio de fornecimento de calor e/ ou a luz nos canudos com os aditivos degradantes antes do enterramento. É recomendado a análise de FTIR para verificar as alterações químicas na superfície do material e também a cromatografia para observar as reduções das cadeias poliméricas.

REFERÊNCIAS

- ABNT **NBR 14283**: Resíduos em solos – determinação da biodegradação pelo método respirométrico (1999).
- AGNELLI, J.A.M. CHINELATTO, M.A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1992.
- ASTM INTERNATIONAL **D 5338 – 15**: Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, incorporating hemophilic temperatures. West Conshohocken, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL **D 6400 – 12**: Standard specification for labeling of plastic designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities. West Conshohocken. 2012.
- BABETTO, A. S. **Influência de aditivos pró-degradantes nas degradações abiótica e biótica do polietileno de alta densidade**. 2015. 144p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFSCar, São Carlos, São Paulo. 2015.
- BRYDSON, J.A. **Plastic Materials**. Oxford: Editora Butterworth Heinemann, 1999, 7ª edição, 954p.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 2ª Edição. 280p.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 438p.
- DE PAOLI, M, A. **Degradação e Estabilização de Polímeros** - 2ª versão on-line, 2008.
- ECO VENTURE BIOPLASTIC, Eco Venture bioplastic. Go Green P- Life. Disponível em: www.ecoventuresbrasil.com/gogreen. Acesso em: 20 jun. de 2019.
- FECHINE, G.J.M. **Polímeros biodegradáveis**: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial. São Paulo: Editora Mackenzie, 2013, 118p. AcadeMack collection, vol.23.
- IORE, F. A., *et al.* Avaliação de degradabilidade de embalagens plásticas utilizadas no acondicionamento de resíduos sólidos urbanos. **Revista InterfacEHS**. V.9 n.1 2014.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova** v.29 n.4 São Paulo. jul./ago. 2006.
- FOLLMANN, A. J. *et al.* Degradação de sacolas plásticas convencionais e oxibiodegradável. **Ciência e Natura**, Santa Maria, n.1, v.39, pp. 187 – 192, Jan. – abr,

2017.

FONSECA, F.M.G. **Avaliação do efeito da incorporação de nanocomponente inorgânico pró-oxidante no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de polipropileno e poli(b-hidroxitirato)**. Dez-2010. 138p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.

GRISA, A. M.C. *et al.* Caracterização De Filmes De Polietileno Com Aditivo Pró-Oxidante em Aterro Sanitário. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Caxias do Sul, 2010.

KAUTNY, M. LEMAIRE, J. DELORT, A. M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives, **Elsevier**, 2005.

OLIANI, W.L., *et al.* **Fotooxidação Do Hms-Pp Sob Condições De Intemperismo Ambiental E Artificial**, 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do iguaçu, PR – Outubro, 2009.

PROSAB. Programa de Pesquisa em saneamento Básico. **Manual prático para a compostagem de biossólidos**. Universidade Estadual de Londrina, 1999.

RABELLO, M. S. **Aditivos de polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2000, 244p.

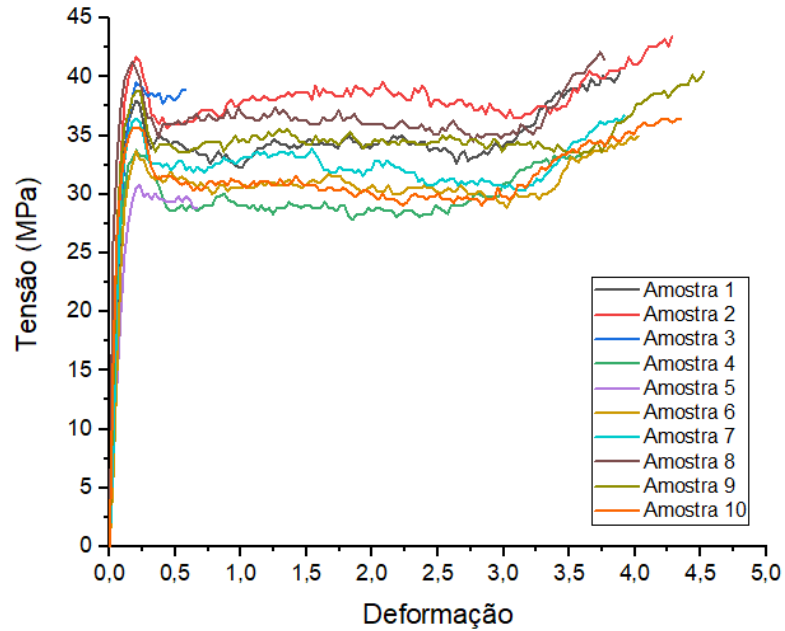
ROSA, D.S *et al.* **Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxitirato), Poli- β -(Hidroxitirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, nº 4, vol. 12, p. 311-317, 2002.

SANTOS, P.A. **Avaliação do Efeito Pró – oxidante no PP, em Blendas com PHB, visando a Biodegradação**. Dez – 2011. 96p. Tese (Doutorado em Química) – Unicamp, Campinas, São Paulo, 2011.

SANTOS, P. A. *et al.* **Avaliação do Efeito Pró-oxidante no PP em Blendas com PHB. Polímeros**, 2013.

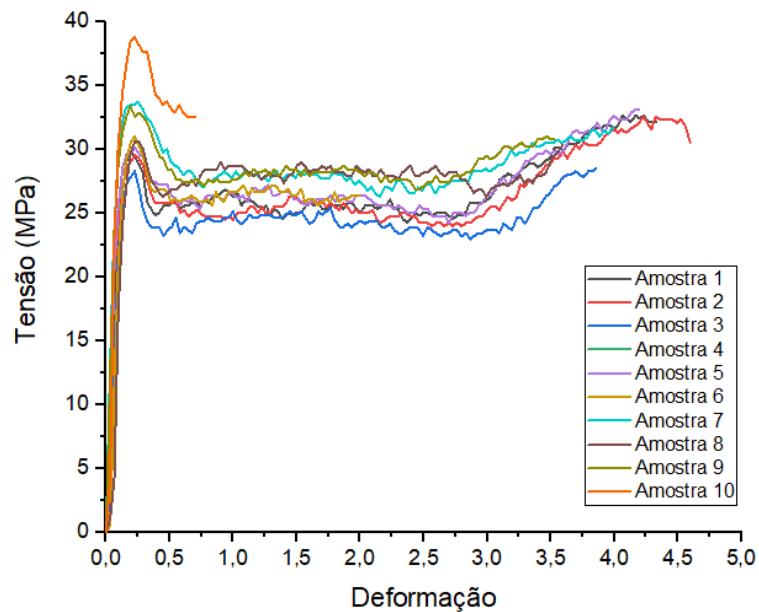
APÊNDICE A

Figura A1: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos YH em 0 dia de compostagem.



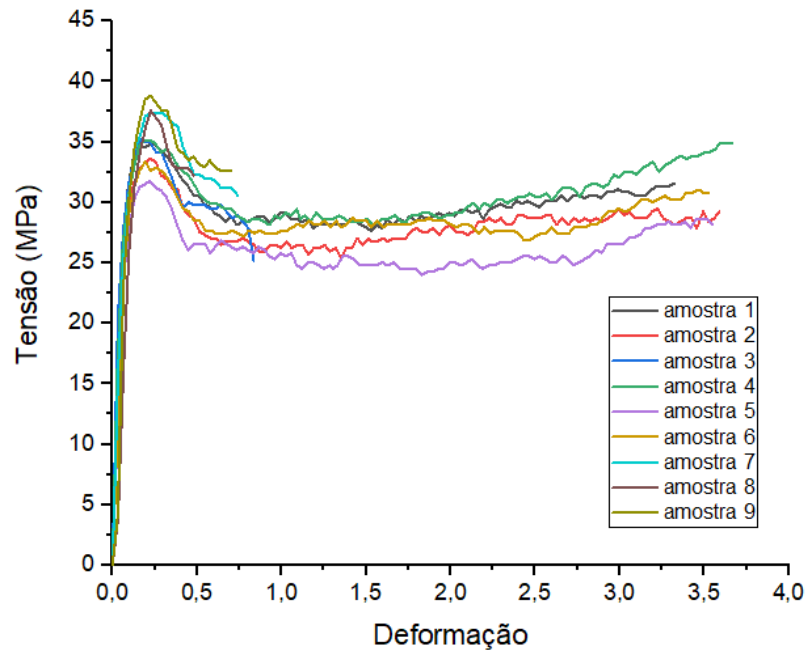
Fonte: Autoria Própria.

Figura A2: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos YH em 60 dias de compostagem.



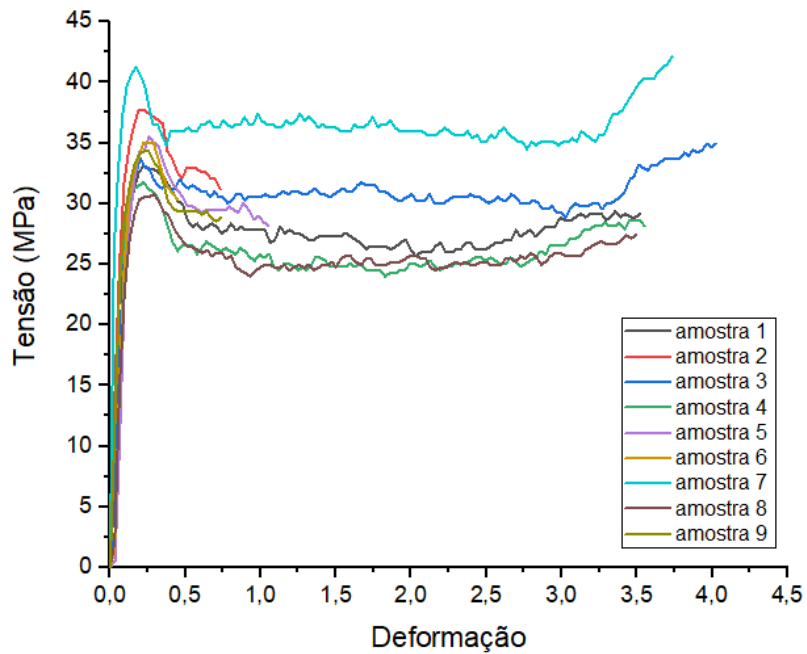
Fonte: Autoria Própria.

Figura A3: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos YH em 120 dias de compostagem.



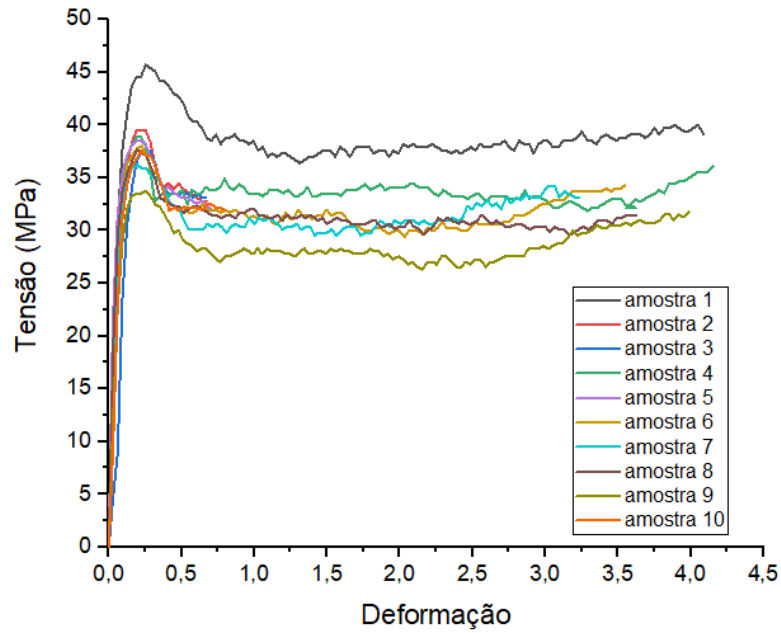
Fonte: Autoria Própria.

Figura A4: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos YH em 180 dias de compostagem.



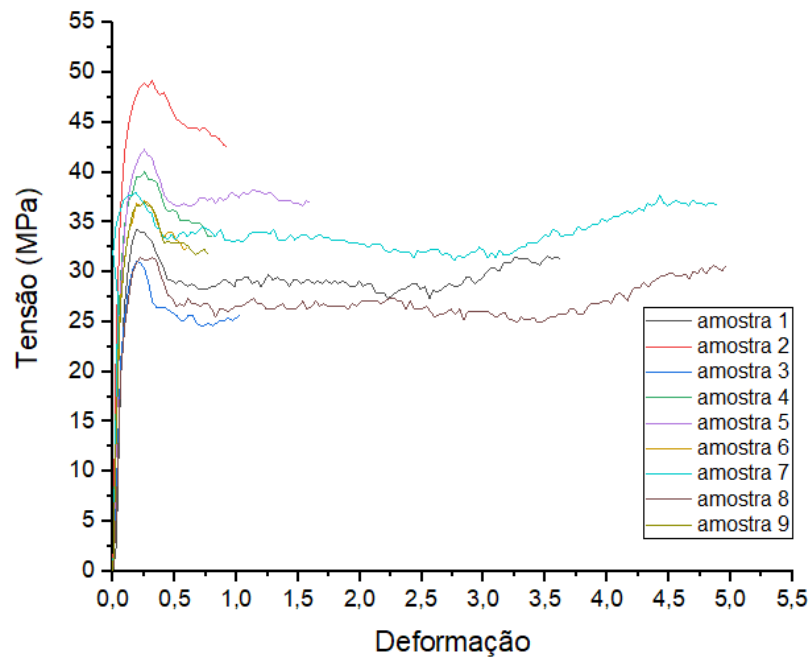
Fonte: Autoria Própria.

Figura A5: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos YH em 240 dias de compostagem.



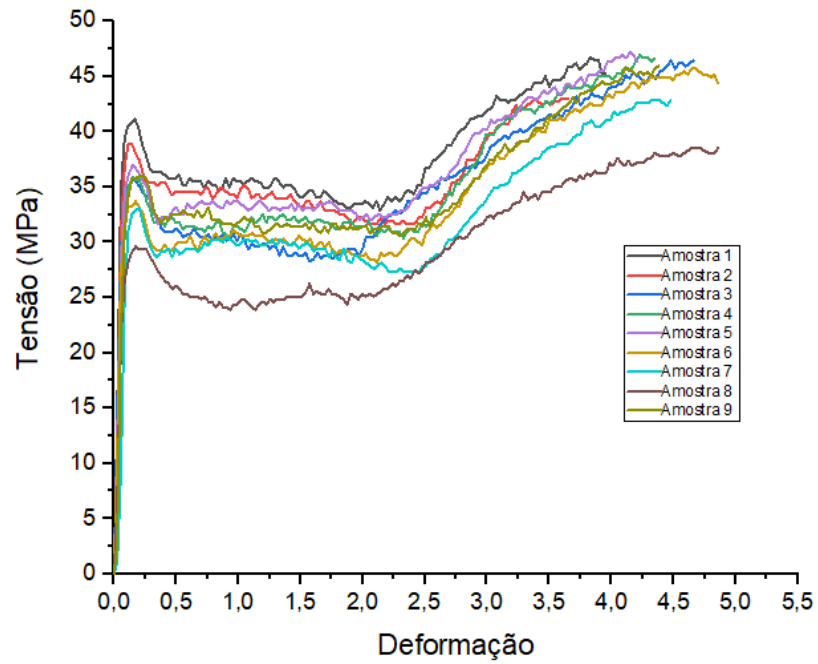
Fonte: Autoria Própria.

Figura A6: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos YH em 300 dias de compostagem.



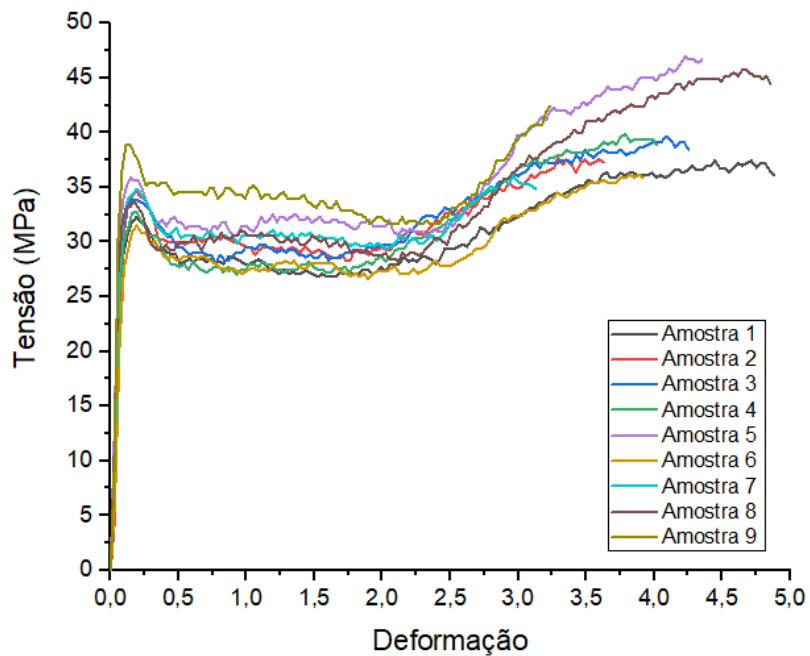
Fonte: Autoria Própria.

Figura A7: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos XH em 0 dia de compostagem.



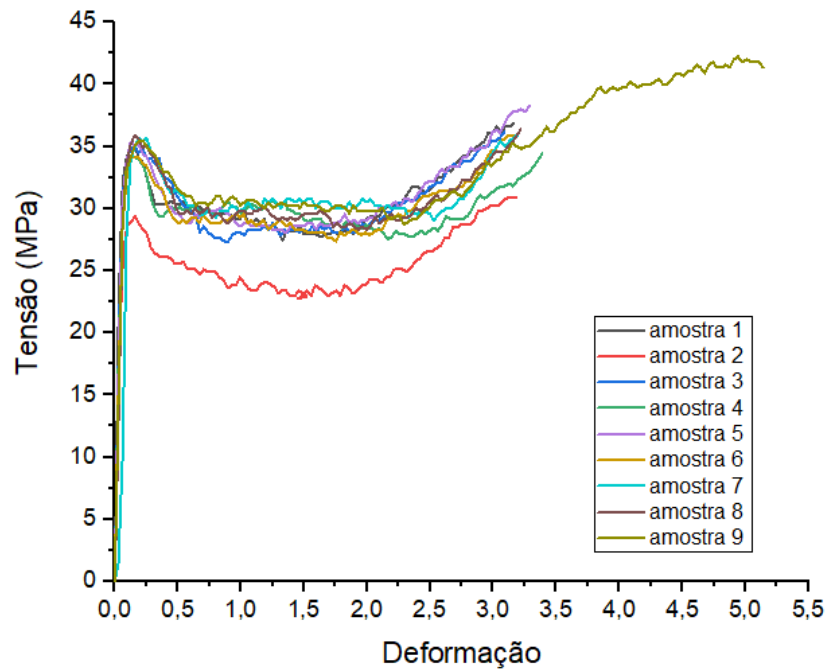
Fonte: Autoria Própria.

Figura A8: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos XH em 60 dias de compostagem.



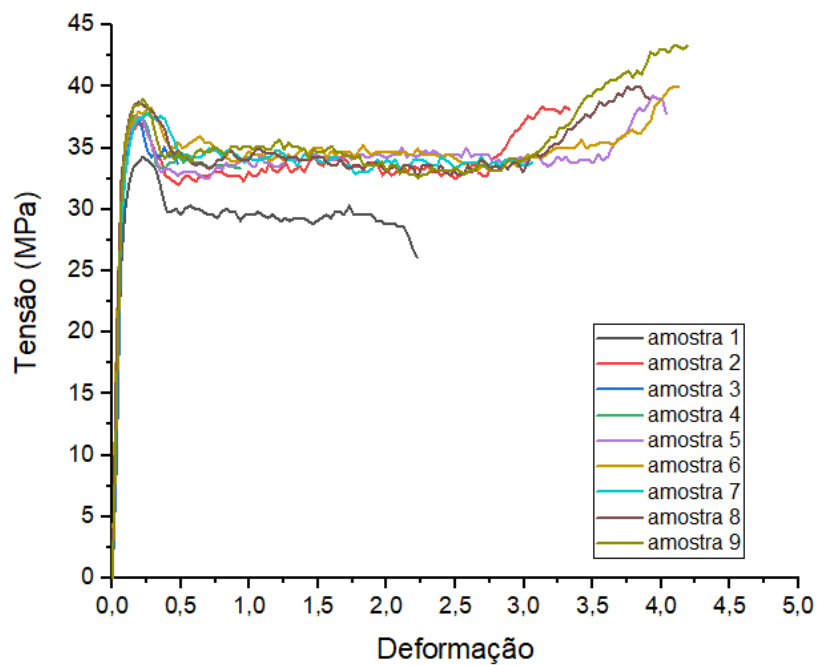
Fonte: Autoria Própria.

Figura A9: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos XH em 120 dias de compostagem.



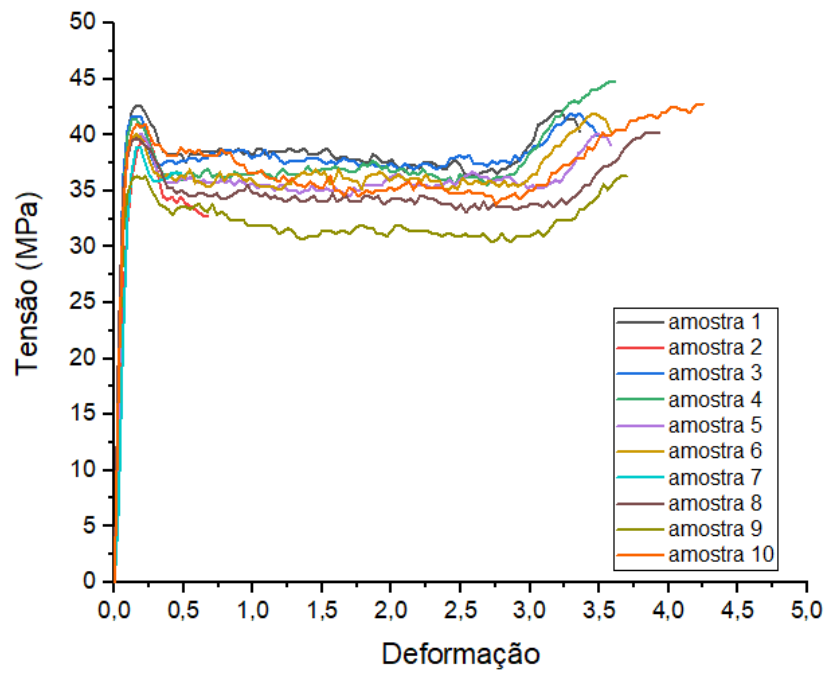
Fonte: Autoria Própria.

Figura A10: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos XH em 180 dias de compostagem.



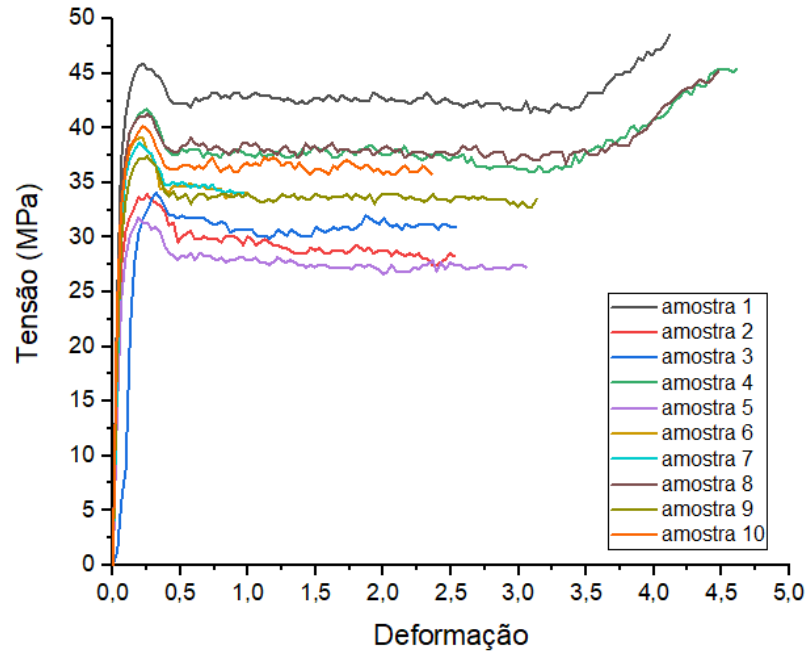
Fonte: Autoria Própria.

Figura A11: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos XH em 240 dias de compostagem.



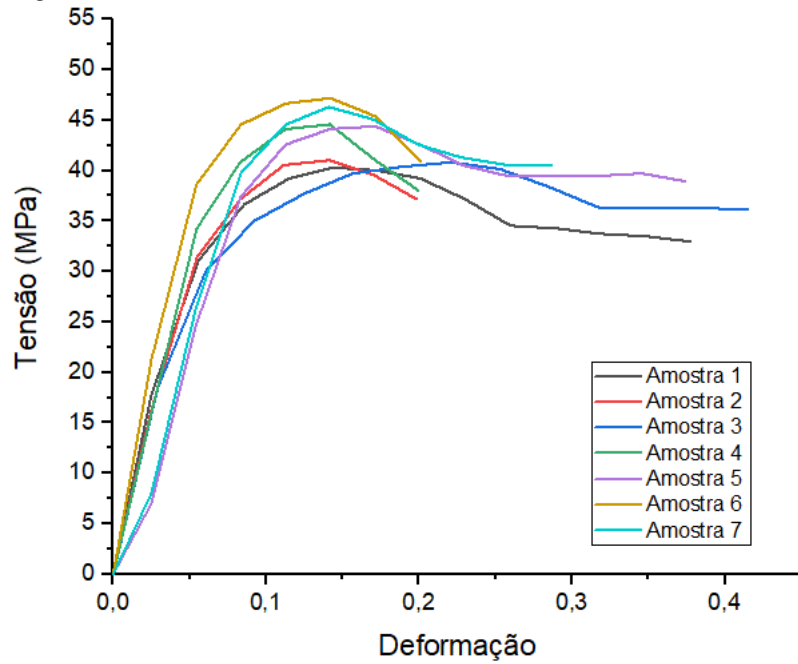
Fonte: Autoria Própria.

Figura A12: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos XH em 300 dias de compostagem.



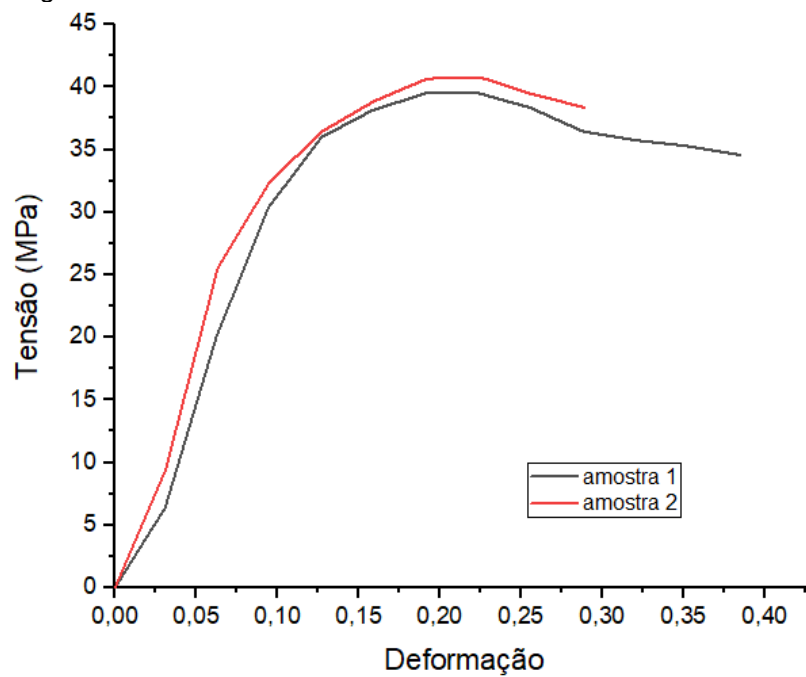
Fonte: Autoria Própria.

Figura A13: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos ZH em 0 dia de compostagem.



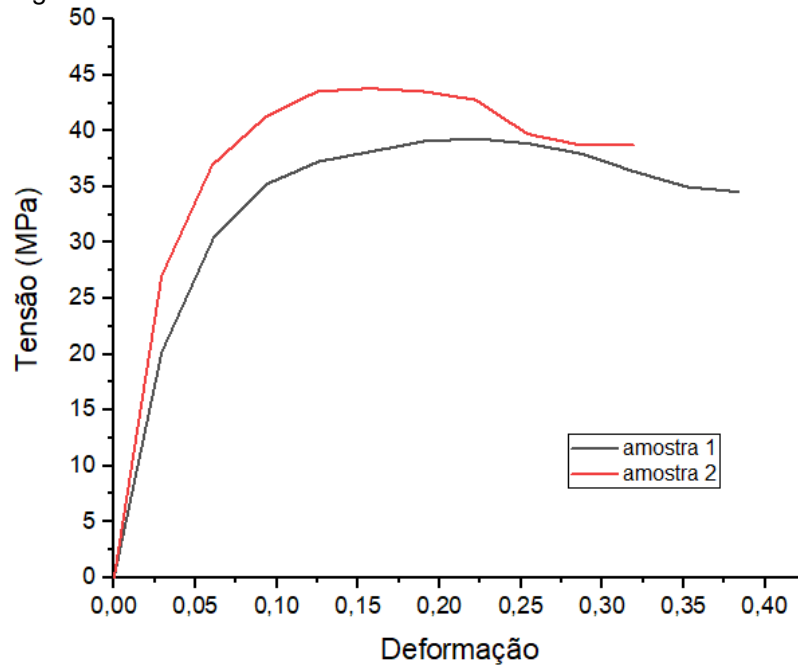
Fonte: Autoria Própria.

Figura A14: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos ZH em 60 dias de compostagem.



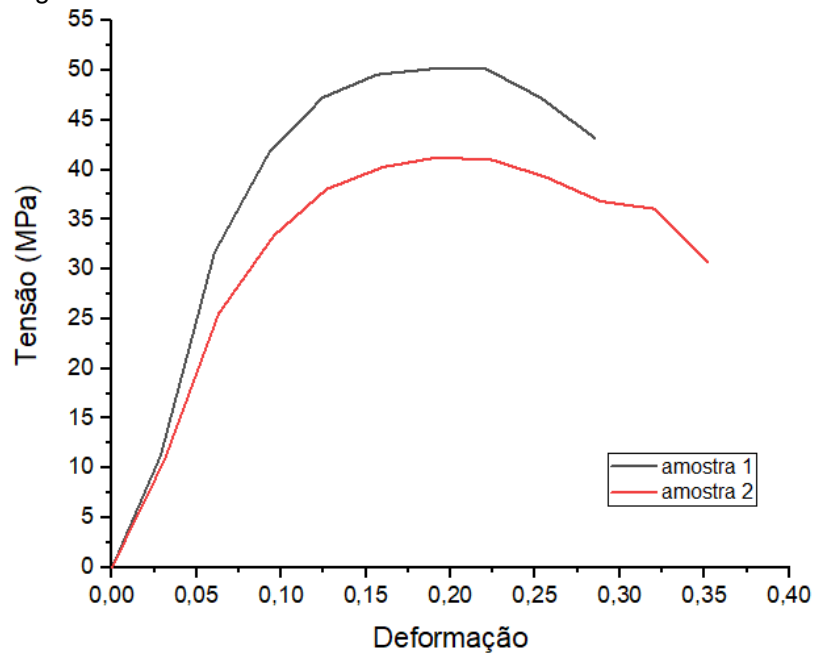
Fonte: Autoria Própria.

Figura A15: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos ZH em 120 dias de compostagem.



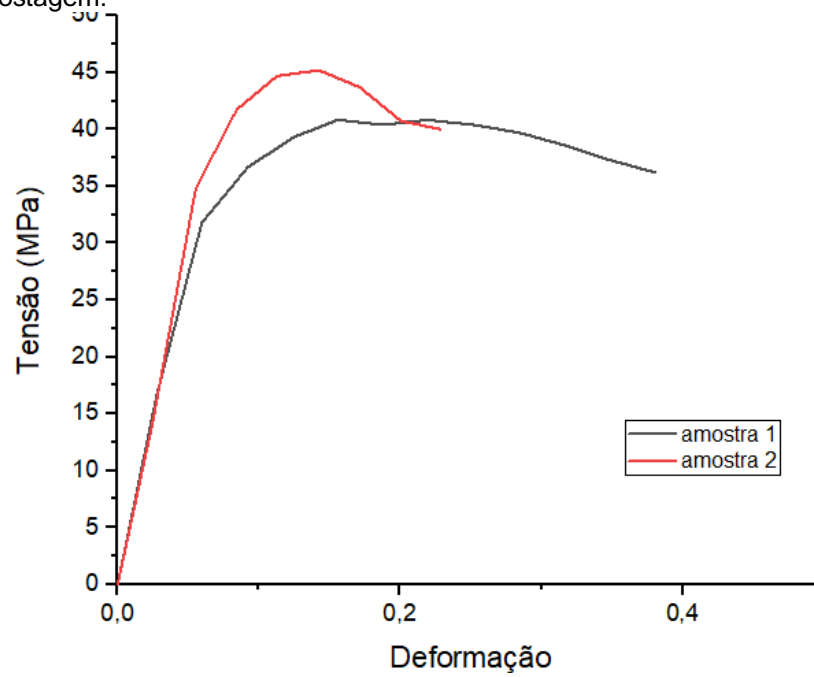
Fonte: Autoria Própria.

Figura A16: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos ZH em 180 dias de compostagem.



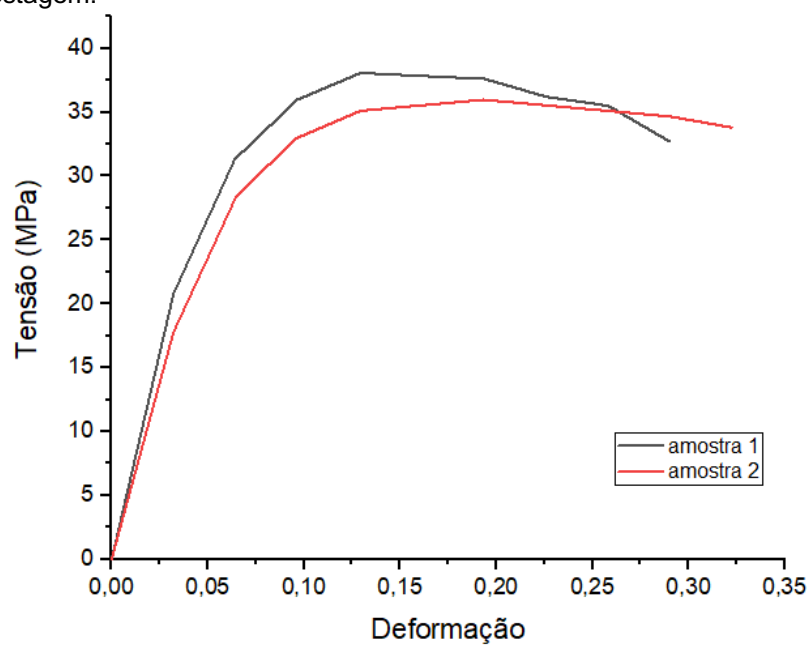
Fonte: Autoria Própria.

Figura A17: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos ZH em 240 dias de compostagem.



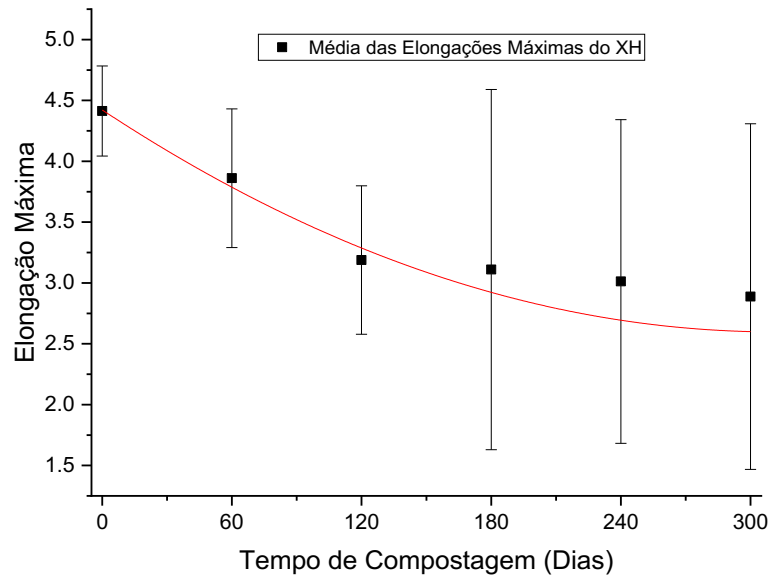
Fonte: Autoria Própria.

Figura A18: Gráficos de Tensão x Deformação dos canudos ZH em 300 dias de compostagem.



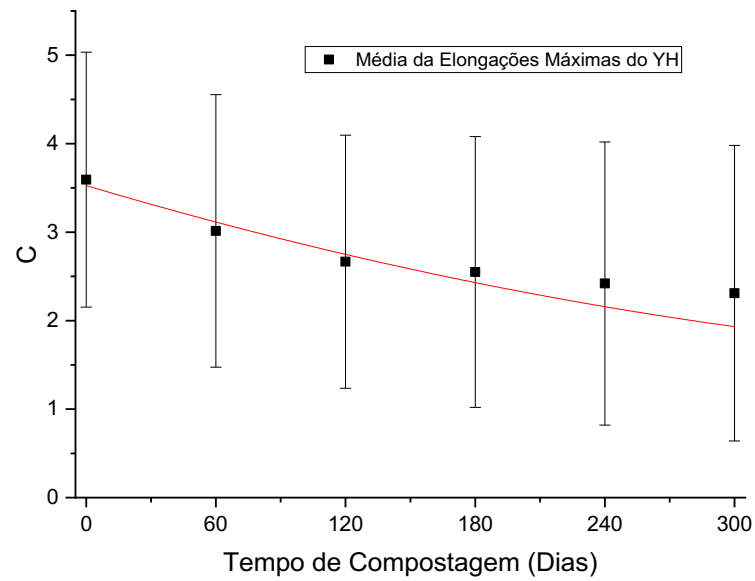
Fonte: Autoria Própria.

Figura A19: Média das Tensões Máximas do XH ao longo do período de enterramento.



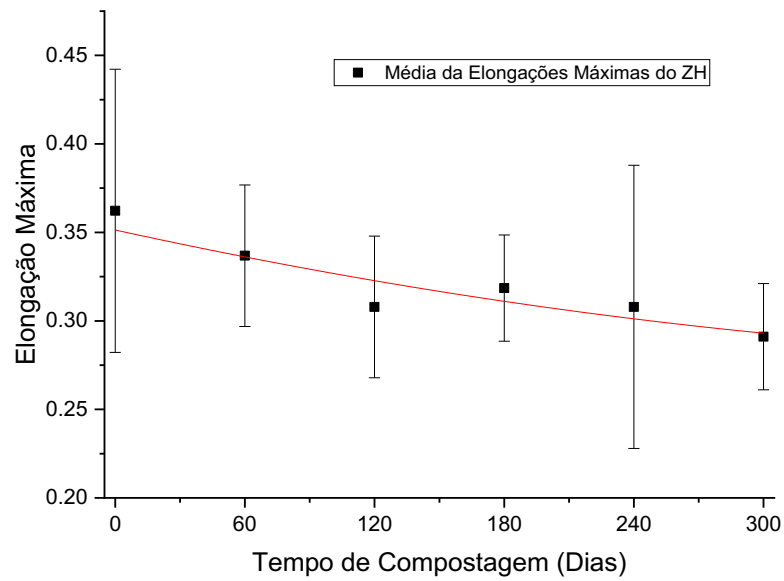
Fonte: Autoria Própria.

Figura A20: Média das Tensões Máximas do YH ao longo do período de enterramento



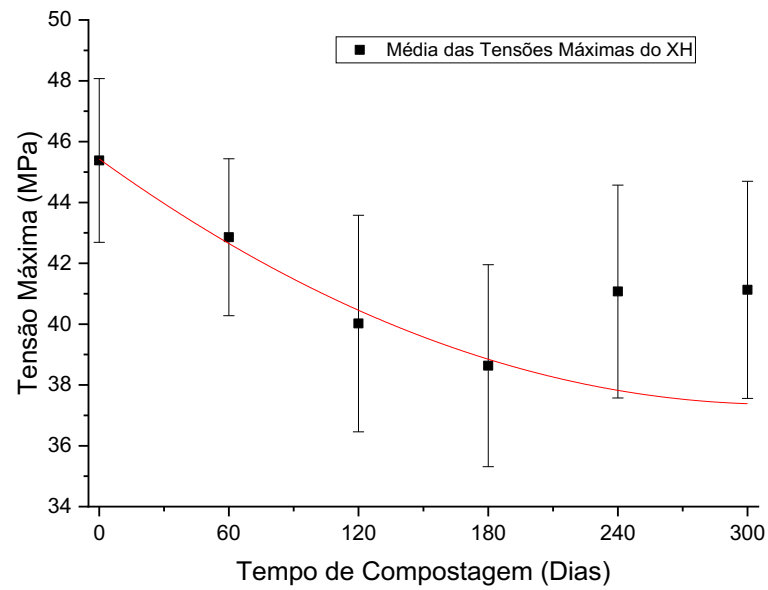
Fonte: Autoria Própria.

Figura A21: Média das Tensões Máximas do ZH ao longo do período de enterramento



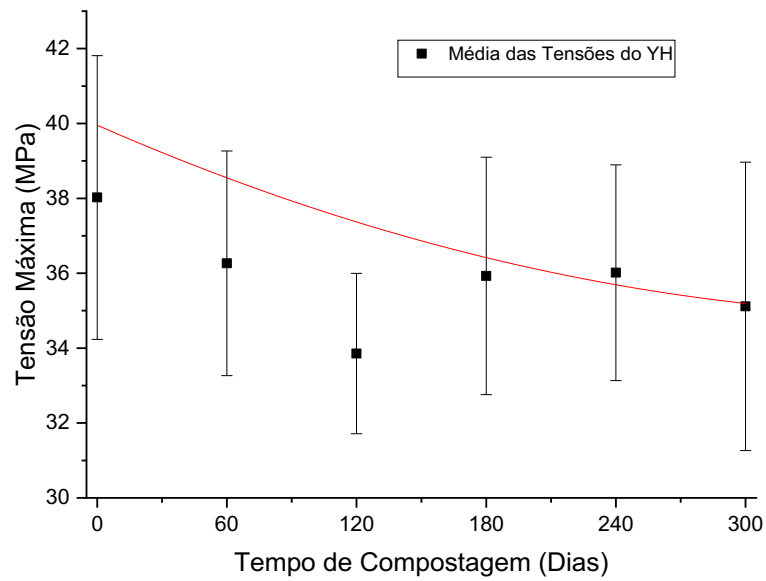
Fonte: Autoria Própria.

Figura A22: Média das Tensões Máximas do XH ao longo do período de enterramento



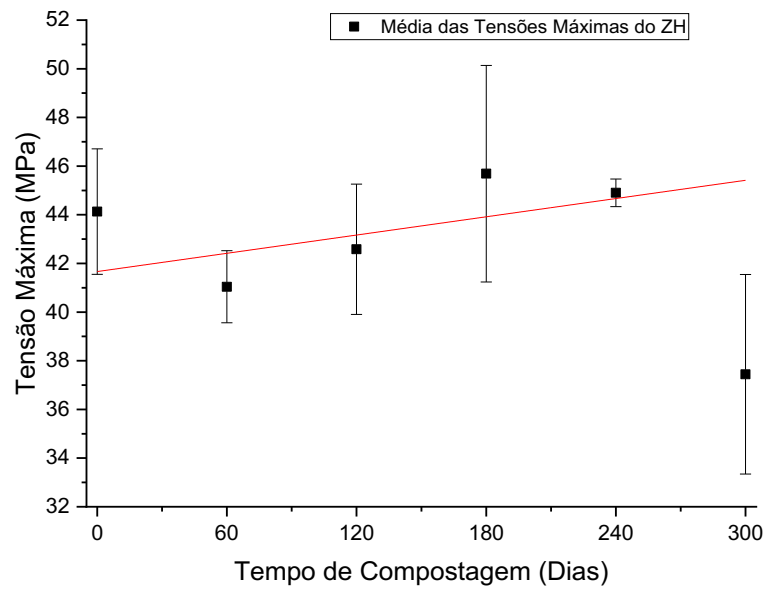
Fonte: Autoria Própria.

Figura A23: Média das Tensões Máximas do YH ao longo do período de enterramento



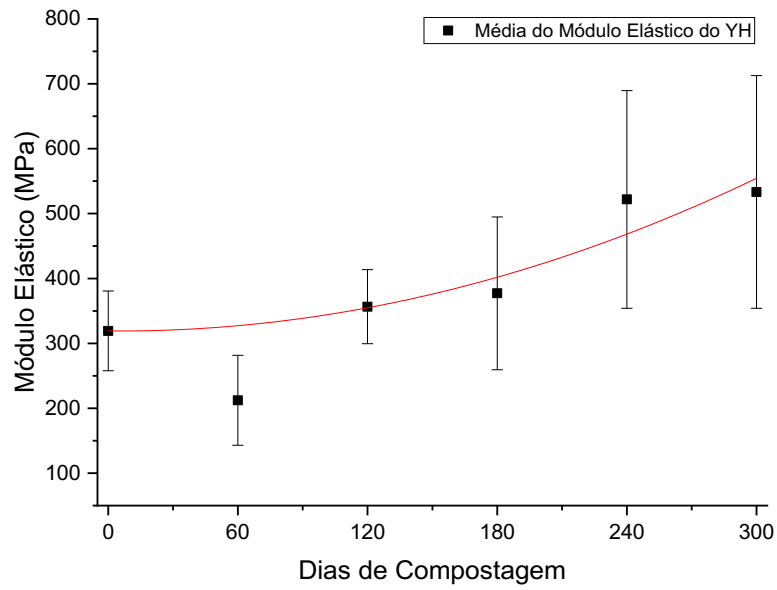
Fonte: Autoria Própria.

Figura A24: Média das Tensões Máximas do ZH ao longo do período de enterramento



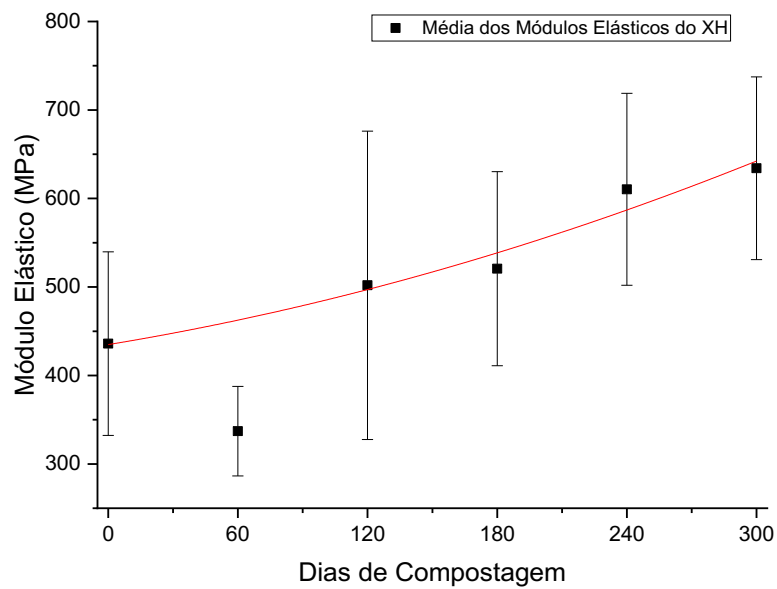
Fonte: Autoria Própria.

Figura A25: Média dos módulos Elásticos do YH ao longo do período de enterramento



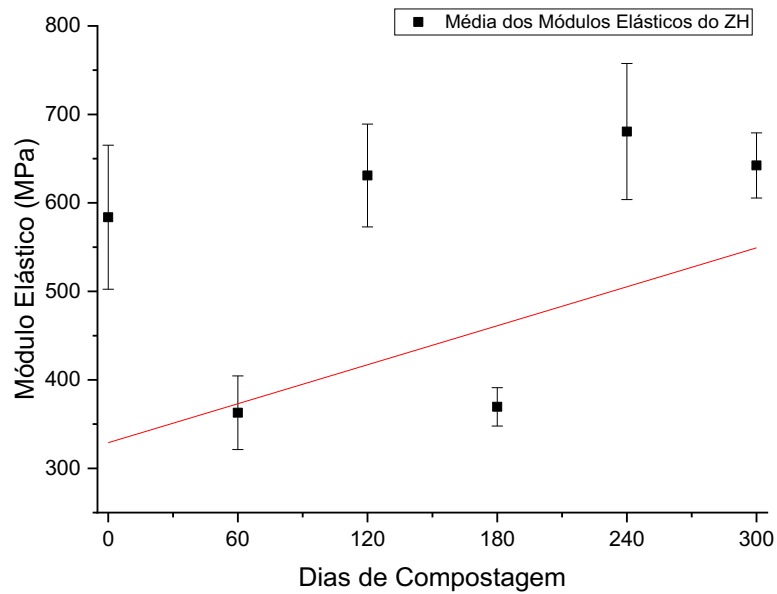
Fonte: Autoria Própria.

Figura A26: Média dos módulos Elásticos do XH ao longo do período de enterramento



Fonte: Autoria Própria.

Figura A27: Média dos módulos Elásticos do ZH ao longo do período de enterramento.



Fonte: Autoria Própria.

APÊNDICE B

Tabela B1: Composições da Terra Vegetal usado na compostagem.

Composições da terra vegetal Holanda®			
C	9,8 %	MgO	3,50 %
N	1,10 %	SO ₄	1,36 %
P ₂ O ₅	2,65 %	CaO	3,10 %
K	0,67 %	pH	16,8

Fonte: Produtos Holanda®.

Tabela B2: Resultados das médias da massa dos canudos ao longo do período do enterramento.

Dias de Compostagem	YH				XH				ZH			
	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Retém (%)		Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Retém (%)		Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Retém (%)	
0	-	-	100,00		-	-	100,00		-	-	100,00	
60	200,3	199,7	99,89		184,0	183,8	99,73		405,3	405,1	99,96	
120	205,4	204,8	99,57		155,2	154,5	99,68		398,2	398,0	99,95	
180	191,4	190,1	98,80		171,2	169,2	99,28		396,4	395,8	99,86	
240	195,8	194,3	98,67		165,5	163,3	99,25		401,1	400,4	99,83	
300	201,8	200,2	98,56		156,4	154,1	99,22		397,9	397,1	99,80	

Fonte: Autoria Própria.

Tabela B3: Resultados das médias da Tensão Máxima e da Elongação Máxima ao longo do período de enterramento.

Dias de compostagem	YH				XH				ZH			
	Tensão Máxima (MPa)	Retém(%)	Elongação Máxima	Retém(%)	Tensão Máxima (MPa)	Retém(%)	Elongação Máxima	Retém(%)	Tensão Máxima (MPa)	Retém(%)	Elongação Máxima	Retém(%)
0	38,02 ± 3,79	100,00	3,59 ± 1,44	100,00	45,38 ± 2,69	100,00	4,41 ± 0,37	100,00	44,13 ± 2,58	100,00	0,36 ± 0,08	100,00
60	36,27 ± 1,49	95,38	3,01 ± 1,54	83,89	42,85 ± 2,58	94,44	3,86 ± 0,57	87,49	41,04 ± 1,48	97,99	0,33 ± 0,04	92,99
120	33,85 ± 2,14	89,04	2,66 ± 1,43	68,62	40,02 ± 3,56	88,19	3,18 ± 0,61	72,25	42,58 ± 2,68	98,72	0,30 ± 0,04	85,00
180	35,92 ± 3,17	94,49	2,55 ± 1,53	70,96	38,63 ± 3,32	85,13	3,11 ± 1,48	67,98	45,68 ± 4,45	98,97	0,31 ± 0,03	87,93
240	36,01 ± 2,88	94,72	2,42 ± 1,60	72,91	41,07 ± 2,26	90,51	3,01 ± 1,33	72,98	44,90 ± 0,57	99,47	0,30 ± 0,08	85,00
300	35,11 ± 3,85	92,61	2,31 ± 1,67	64,29	41,12 ± 3,57	90,85	2,88 ± 1,42	71,09	37,44 ± 4,10	94,66	0,29 ± 0,03	80,37

Fonte: Autoria Própria.

Tabela B4: Resultados das médias do Módulo Elástico ao longo do período de enterramento.

Dias	YH		XH		ZH	
	Modulo Elástico (MPa)	Retém(%)	Modulo Elástico (MPa)	Retém(%)	Modulo Elástico (MPa)	Retém(%)
0	319,23 ± 130,69	100,00	436,00 ± 103,76	100,00	697,18 ± 81,39	100,00
60	199,03 ± 79,58	62,35	337,02 ± 50,58	77,30	362,90 ± 41,62	68,16
120	383,27 ± 56,98	120,06	501,91 ± 174,21	115,12	807,06 ± 118,04	108,07
180	333,07 ± 111,59	104,33	520,69 ± 109,59	119,42	369,54 ± 21,71	63,30
240	521,83 ± 167,81	163,46	610,39 ± 108,38	140,00	680,63 ± 76,91	116,58
300	533,36 ± 179,23	167,08	634,13 ± 103,24	145,44	612,16 ± 36,83	110,03

Fonte: Autoria Própria