



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDOS SOBRE DEGRADAÇÃO DE
POLIETILENO E SUAS BLENDS COM AMIDO**

Leonardo Caetano Soares

**Belo Horizonte-MG
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDOS SOBRE DEGRADAÇÃO DE
POLIETILENO E SUAS BLENDS COM AMIDO**

Leonardo Caetano Soares

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientadora: Prof. Dr. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Banca Examinadora:

**Prof^a.Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado**

Monografia aprovada em 19 de fevereiro de 2014

**Belo Horizonte-MG
2014**

AGRADECIMENTOS

Faço uso do espaço oferecido para agradecer a todos que contribuíram para a realização deste trabalho de revisão bibliográfica.

Agradeço a minha orientadora Patrícia pela atenção, paciência, conhecimentos e grande ajuda na elaboração desta monografia.

Agradeço aos professores do curso de Bacharelado de Química Tecnológica que contribuíram para minha formação. Além disso, quero agradecer aos meus pais pelo grande apoio dado desde quando ingressei na graduação de Química.

Finalmente, agradeço a Deus pela vida, pela chance oferecida de ter acesso ao conhecimento, pela força e por me permitir escrever este trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

PE - POLIETILENO

PEBD - POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

PEAD - POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

PELBD - POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

PET - POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

PEUAPM - POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

PEUBD - POLIETILENO DE ULTRA BAIXA DENSIDADE

T - TEMPERATURA

TPS - AMIDO TERMOPLÁSTICO

T_m - TEMPERATURA DE FUSÃO

T_g - TEMPERATURA VÍTREA

ΔG_m - VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

ΔH_m - VARIAÇÃO DA ENTALPIA DA REAÇÃO

ΔS_m - VARIAÇÃO DA ENTROPIA

MEV - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 – Representação dos tipos de moléculas poliméricas: (a) linear; (b) ramificado; (c) com ramificações em estrela; (d) escalar; (e) graftizado ou enxertado; (f) semi-escalar; (g) com ligações cruzadas ou reticulado.....	4
Figura 2 – Representação da estrutura dos tipos de polietileno: (a) polietileno de alta densidade; (b) polietileno linear de baixa densidade; (c) polietileno de baixa densidade.....	4
Figura 3 – Representação da etapa de iniciação, do mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres, polimerização radicalar.....	8
Figura 4 – Representação da etapa de propagação, do mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres, polimerização radicalar.....	8
Figura 5 – Representação da etapa de terminação, do mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres, polimerização radicalar.....	9
Figura 6 – Representação da etapa de terminação da polimerização radicalar por desproporcionamento.....	9
Figura 7 – Representação da polimerização por condensação do poli(tereftalato de etileno) (PET).....	10
Figura 8 – Representação da molécula de eteno.....	12
Figura 9 – Representação das ligações do eteno.....	12
Figura 10 – Tipos de ramificações do PELBD e PEBD.....	16
Figura 11 – Etapa de iniciação do processo de polimerização usando catalisador de Ziegler-Natta.....	19
Figura 12 – Mecanismo da etapa de propagação na polimerização usando catalisador.....	19
Figura 13 – Etapa de terminação da polimerização usando catalisador tipo Ziegler-Natta.....	20
Figura 14 – Sistema de reator biorgânico (a) suporte capaz de acomodar o frasco contendo solução $[Ba(OH)_2]$ útil no impedimento da invasão de CO_2 externo no reator, (b) reator contendo húmus e o plástico em análise, (c) recipiente contendo solução de $Ba(OH)_2$ na captura de CO_2 liberada pelo reator.....	22
Figura 15 – Demanda bioquímica de oxigênio (DBO, O_2 mg por mg de blenda de PEBD/Amido solúvel) versus tempo (dias).....	25

Figura 16 – Demanda bioquímica de oxigênio (DBO, O ₂ mg por mg de blenda de PEBD/Amido solúvel) contra a perda de massa percentual após a exposição aeróbia por 30 dias.	25
Figura 17 – Modelo descritivo para a degradação do amido.....	26
Figura 18 – Modelo para o mecanismo de biodegradação de PEBD: (a) Através da oxidação de ambas as cadeias principais e os grupos finais; (b) por meio de oxidação dos principais exclusivamente extremidades da cadeia.....	27
Figura 19 – Modelo para o mecanismo de reações de radicais alquila durante a fotodegradação do PEBD.....	28
Figura 20 – Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxo-biodegradável.....	31
Figura 21 – Representação de um fragmento do segmento de α amilose....	32
Figura 22 – Representação da amilopectina apresentando um ponto de ramificação $\alpha_1 \rightarrow 6$	32
Figura 23 – Esquema que descreve a morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha tracejada), (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis.....	35
Figura 24 – Representação esquemática da interface do PEBD/TPS, sendo que os componentes possuem índices de refração semelhantes, desta forma o material apresenta níveis consideráveis de transparência.....	39
Figura 25 – Reação química de acetilação do amido.....	40
Figura 26 – Espectro Infravermelho obtido a partir da amostra de PEBD/Amido reciclado.....	41
Figura 27 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV da luz solar sobre as propriedades mecânicas das blendas de PEBD e PEBD/Amido contendo diferentes quantidades de amido.....	42
Figura 28 – Variação da resistência a tração da blenda PEBD/Amido em função da porcentagem de amido presente na blenda após a exposição à radiação UV e ou tratamento de aterramento no solo.....	43
Figura 29 – Variação da porcentagem de alongação da blenda PEBD/Amido em função do teor de amido presente na blenda após a exposição à luz UV e ou tratamento de aterramento no solo.....	44
Figura 30 – Imagens obtidas por MEV de (a) não tratada (PEBD/Amido: 75/25), (b) (PEBD/Amido: 85/15) após a exposição ao tratamento de	

enterramento no solo, durante seis meses, (c) (PEBD/Amido: 75/25) após exposição ao tratamento de enterramento no solo, durante seis meses, (d) (PEBD/Amido: 75/25) depois da exposição à radiação UV (60 dias), seguido por tratamento de enterro no solo, durante seis meses.....45

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Propriedades físicas do PEBD.....	14
Tabela 2 - Propriedades físicas do PEAD.....	15
Tabela 3 - Propriedades físicas do PELBD.....	15
Tabela 4 - Propriedades físicas do PEUAPM.....	17
Tabela 5 - Biodegradabilidade do PEAD Pirolisado.....	29
Tabela 6 - Biodegradabilidade do PEBD Pirolisado.....	29
Tabela 7 - Biodegradabilidade do PEBD ¹⁴ C-Rotulado no Solo.....	30
Tabela 8 - Propriedades da blenda PEBD/Amido de arroz biodegradável manufaturado.....	36
Tabela 9 - Propriedades do PEBD de amido de arroz biodegradável tratados com UV acelerada em comparação com os não tratados.....	36
Tabela 10 - Valores de alongação do PEBD de amido de arroz biodegradável tratado a partir da α -amilase.....	37

RESUMO

ESTUDOS SOBRE DEGRADAÇÃO DE POLIETILENO E SUAS BLENDAS COM AMIDO CAETANO, L.S.; PATRICIO, P.S.O.

O trabalho elaborado visa estudar, analisar a capacidade de biodegradação e alterações na estrutura da blenda de PEBD contendo amido de mandioca incorporado a matriz.

Somente no último século o homem aprendeu a fazer seus próprios polímeros. A partir daí, inúmeros polímeros foram obtidos em laboratório e foram produzidos em escala industrial.

O uso de materiais poliméricos sintéticos são os mais diversos, mas a quantidade utilizada e a forma de descarte elevam a quantidade de lixo produzido como, por exemplo, o polietileno que tem por finalidade a produção de sacolas plásticas.

Recentemente o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis ganhou grande relevância com o intuito de substituir os materiais poliméricos sintéticos, uma vez que são compostos derivados de petróleo e que levam longo tempo para serem biodegradados. Dentre as alternativas que vem sendo pesquisadas, destaca-se o desenvolvimento de blendas que possuem amido e são capazes de decomporem-se em um intervalo de tempo menor em comparação ao polietileno sintético usado na fabricação de sacolas plásticas.

Palavras-chave: biodegradação, blendas, amido.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	pag. 1
2. DESENVOLVIMENTO	pag. 3
2.1 Polímeros	pag. 3
2.1.1 Ramificação	pag. 4
2.1.2 Polímeros cristalinos	pag. 5
2.1.3 Polímeros amorfos	pag. 5
2.1.4 Polímeros semicristalinos	pag. 6
2.1.5 Polímeros termoplásticos, termorrígidos e elastômeros	pag. 6
2.1.6 Reações de poliadição e policondensação	pag. 7
2.2 Polietileno	pag. 11
2.2.1 PEBD	pag. 13
2.2.2 PEAD	pag. 14
2.2.3 PELBD	pag. 15
2.2.4 PEUAPM	pag. 16
2.2.5 PEUBD	pag. 17
2.3 Técnicas empregadas em polimerização do polietileno	pag. 18
2.3.1 Polimerização em massa	pag. 18
2.3.2 Polimerização em solução	pag. 20
2.3.3 Polimerização em lama	pag. 20
2.3.4 Polimerização em fase gasosa	pag. 21
2.4 Biodegradabilidade de polímeros	pag. 21
2.5 Fotodegradação de polímeros	pag. 27
2.6 Oxo-biodegradáveis	pag. 30
2.7 Amido	pag. 31
2.8 Blendas de PEBD/Amido	pag. 34
3. CONCLUSÕES	pag. 46

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____ **pag. 47**

1. INTRODUÇÃO

A natureza elabora e utiliza os polímeros bem antes do homem iniciar a Revolução Industrial. No último século o homem aprendeu a obter a síntese de polímeros, desde então, inúmeros polímeros foram obtidos em laboratório e produzidos em escala industrial, porém, determinados polímeros não são rapidamente degradados após o descarte (ASHBY *et al.*, 2007).

O polietileno (PE) pertence à classe dos polímeros termoplásticos. Os polímeros termoplásticos são capazes de amolecer quando são aquecidos e endurecer quando resfriados – processos que são reversíveis e podem ser repetidos.

O polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de baixa densidade (PEBD) são importantes representantes da família do PE, visto que ambos os polímeros possuem grande aplicabilidade no setor de embalagens, o PEBD possui menor cristalinidade em comparação ao PEAD, devido o grande número de ramificações que o PEBD possui na cadeia principal. Então, o PEBD apresenta maior flexibilidade e elevada transparência, enquanto que o PEAD é mais duro e possui maior resistência a impactos (COUTINHO *et al.*, 2003).

O tempo necessário para que o PEBD seja degradado no solo ultrapassa os 100 anos e para agravar a situação o uso considerável de sacolas plásticas torna crítica à quantidade de lixo produzido.

Ao considerar esse problema discute-se aplicação de polímeros naturais na elaboração de blendas com maior capacidade de biodegradação e dentre os polímeros naturais que assumiram grande importância no desenvolvimento de materiais está o amido.

O amido é entendido como grânulos microscópicos nas raízes e sementes dos vegetais. Milho, mandioca, batatas, trigo e arroz são importantes fontes comerciais (SOLOMONS *et al.*, 2006).

O estudo feito pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) e Fundação Getúlio Vargas (FGV) estima-se que no ano de 2013 a indústria de embalagem deverá apresentar um crescimento de 2 % em volume de

produção e obter receitas líquidas de vendas próximas a R\$ 50,4 bilhões, uma expansão de 7,9 % em relação aos R\$ 46,7 bilhões do ano anterior. Os plásticos representam a maior participação no valor bruto da produção correspondendo a 39,1% do total e a indústria de plástico é a que mais emprega, totalizando, em julho de 2013, 120.194 empregos formais, correspondendo a 52,6 % do total de postos de trabalho do setor (ABRE; FGV, 2013). Este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica reunindo informações sobre PE, blendas de PE e PEBD contendo amido incorporado a matriz. Além disso, o trabalho fornecerá informações interessantes sobre pesquisas voltadas às propriedades de blendas de PEBD e ensaios mecânicos que avaliam o nível de resistência de amostras de PE, PEBD e PEBD/Amido e compará-las entre si.

2. DESENVOLVIMENTO

O tópico presente disponibiliza informações úteis sobre os polímeros que são alvos de estudo desse trabalho. Características químicas e dados relevantes em relação aos polímeros biodegradáveis em ambiente são expostos a seguir.

2.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química, apresentando interações intramoleculares e intermoleculares (MANO *et al.*, 1999).

Os polímeros podem apresentar massas molares na ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica (DE PAOLI, 2008).

As substâncias químicas que originam os polímeros são chamadas de monômeros (AKCELRUD, 2007), enquanto que as unidades químicas ligadas por ligações covalentes, repetidas regularmente ao longo da cadeia, são chamadas de meros ("mers") (MANO *et al.*, 1999). Os polímeros formados com apenas uma única unidade repetitiva monomérica são classificados como homopolímeros, enquanto polímeros formados com duas ou mais unidades monoméricas recebem a denominação de copolímeros (DE PAOLI, 2008).

Durante a reação de polimerização os meros são ligados entre si formando um polímero contínuo sendo denominada de cadeia linear. No entanto, quando os meros são unidos de forma tridimensional formando uma rede o polímero recebe a denominação de reticulado, ou melhor, dizendo possui ligações cruzadas. Além disso, existem polímeros que possuem ramificações laterais, tais polímeros são chamados de ramificados ou não-lineares (Figura 1; p.4) (AKCELRUD, 2007).

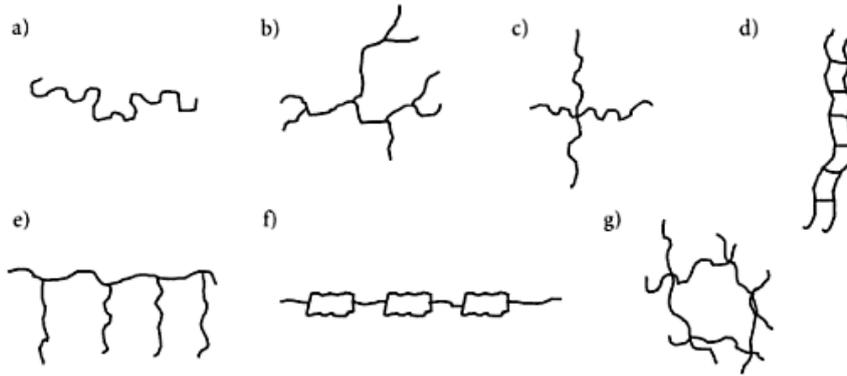


Figura 1 – Representação dos tipos de moléculas poliméricas: (a) linear; (b) ramificado; (c) com ramificações em estrela; d) escalar; (e) graftizado ou enxertado; (f) semi-escalar; (g) com ligações cruzadas ou reticulado.

Fonte: Akcelrud (2007)

É válido expor que as propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e pela resistência das forças intermoleculares entre as moléculas do polímero (MANO *et al.*, 1999).

O campo de aplicação dos polímeros é vasto, desde o setor de embalagens, na indústria de automóvel e até área de biomédica (SANTOS, 2011).

2.1.1 Ramificação

As ramificações dos polímeros ramificados podem ser de comprimento longo ou curto na cadeia principal e possuindo espaçamento variável. A existência dos ramos é responsável pelas distintas propriedades físicas observadas em inúmeros polímeros, dentre eles podemos citar o PE (Figura 2) (AKCELROD, 2007).

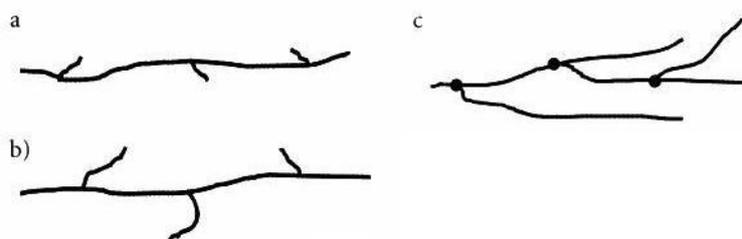


Figura 2 – Representação da estrutura dos tipos de polietileno: (a) polietileno de alta densidade; (b) polietileno linear de baixa densidade; (c) polietileno de baixa densidade.

Fonte: Adaptado de Akcelrud (2007)

A existência ou não de ramificações podem afetar diretamente nas propriedades físicas do polímero como, por exemplo, densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade do fundido. Então, o principal efeito das cadeias laterais é evitar a cristalização e plastificar internamente o polímero. Ademais, quanto maior for o grau de ramificação, menor será a cristalinidade e menor será a coesão intermolecular do polímero (AKCELRUD, 2007).

2.1.2 Polímeros cristalinos

A cristalinidade é o arranjo ordenado de matéria no espaço, havendo a repetição com regularidade de grupos de átomos ou moléculas (MANO *et al.*, 1999).

A relação estequiométrica entre a fase cristalina com a fase amorfa recebe o nome de grau de cristalinidade (DE PAOLI, 2008).

O grau de cristalinidade é expressa numericamente em termos de porcentagem. A ocorrência da formação dos polímeros cristalinos depende da estrutura química, do peso molecular e do tratamento físico, incluindo temperatura, tempo e forças mecânicas a que o material sofreu (MANO *et al.*, 1999). No entanto, a cristalização completa de polímeros que possuem elevada massa molar e mesmo com considerável grau de perfeição estrutural é obtida somente em condições muito especiais de laboratório (AKCELRUD, 2007).

Dentre os métodos usados para avaliar o grau de cristalinidade dos materiais envolvem a difração de raios-X, difração de elétrons, a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e a espectrometria no infravermelho (IR) (MANO *et al.*, 1999).

2.1.3 Polímeros amorfos

O polímero sólido amorfo apresenta cadeias desordenadas, semelhante ao enovelado ao acaso. Os polímeros amorfos são isotrópico, é muito comum a existência de polímeros amorfos como, por exemplo, poliestireno atático e o poli(metacrilato de metila) (AKCELRUD, 2007).

2.1.4 Polímeros semicristalinos

É notável o número de polímeros que apresentam estrutura química parcialmente amorfa ou cristalina (MANO *et al.*, 1999).

Os polímeros semicristalinos são híbridos de vidros com cristais, já que são pouco quebradiços em comparação com os vidros, mais duros, menos permeáveis a moléculas pequenas, menos solúveis e são anisotrópicos. O grau de cristalinidade de um polímero depende de fatores externos, tais como condições de processamento, história térmica e fatores estruturais do próprio polímero (AKCELRUD, 2007).

2.1.5 Polímeros termoplásticos, termorrígidos e elastômeros

Os polímeros termoplásticos são capazes de fundirem-se sob aquecimento e solidificarem enquanto sofrem resfriamento, em um processo reversível. Além disso, os polímeros lineares e ramificados pertencem ao grupo dos polímeros termoplásticos (MANO *et al.*, 1999), já que tanto os polímeros lineares e os ramificados apresentam alta fusibilidade, desta forma podem ser moldados pelos processos de injeção e extrusão (AKCELRUD, 2007).

Os polímeros termorrígidos assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusível por meio do aquecimento (MANO *et al.*, 1999). Assim, não podem ser moldados por processos de injeção e extrusão e por isso são chamados de polímeros termorrígidos ou termofixos (AKCELRUD, 2007).

Ao considerar a estrutura reticulada do polímero seja em função das ligações covalentes fortes ou simples ligações hidrogênicas fracas, o polímero termorrígido pode ser enquadrado como termorrígido químico ou termorrígido físico. O termorrígido químico é insolúvel em qualquer solvente, enquanto o termorrígido físico pode ser solúvel em determinados tipos de solventes muito polares, sendo capazes de impedir a formação das ligações hidrogênicas entre as cadeias (MANO *et al.*, 1999).

Os elastômeros ou borrachas são formados por cadeias enoveladas, interligadas em pontos distantes, tipicamente a cada 100 carbonos. Os elastômeros sólidos quando são submetidas a um esforço de estiramento, suas cadeias são capazes de desenrolarem-se, permitindo elevados níveis de extensão, porém, quando a tensão é cessada, as cadeias do elastômero

retornam ao estado inicial e não observa-se deformação residual. Tal comportamento só é possível porque os pontos de entrecruzamento não permitem o deslizamento irreversível de uma cadeia em relação à outra (AKCELRUD, 2007).

2.1.6 Reações de poliadição e policondensação

É válido mencionar que a polimerização pode envolver reações de adição ou poliadição e reações de condensação ou policondensações. A poliadição é uma reação química em cadeia, sendo definida em três fases. A primeira recebe o nome de iniciação, a segunda de propagação e a última é denominada de terminação (MANO *et al.*, 1999).

A iniciação está relacionada quanto à obtenção de espécies químicas a partir do monômero, a sua estabilidade é modificada por alterações na temperatura do processo de polimerização (MANO *et al.*, 1999).

A etapa de iniciação pode ser realizada por agentes físicos e químicos. De acordo com Mano *et al.* (1999), dentre os agentes físicos estão as radiações eletromagnéticas de alta energia (raios gama e raios-X) e os elétrons, quanto aos agentes químicos estão os peróxidos (peróxidos, hidróxidos) e azoderivados (azonitrilas), ácidos de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 , BF_3 , TiCl_4 e SnCl_4), bases de Lewis (Na, K, complexo sódio-naftaleno e reagentes de Grignard) e ainda os sistemas catalíticos de coordenação. Tais sistemas são a combinação de um reagente doador com um reagente aceptor de elétrons, não há cisão da espécie ativa, já que o complexo atua sobre o monômero na iniciação, os representantes são Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$) e Kaminsky (metil-aluminoxano/zirconoceno).

A quantidade de iniciador ao meio reacional deve estar por volta de 0,5 % a 1% em massa, em comparação ao monômero (MANO *et al.*, 1999).

Dentre alguns iniciadores o mais utilizado no processamento do PE é o oxigênio molecular, mas o uso de peróxidos orgânicos tem relevante aplicação nas reações de adição (COUTINHO *et al.*, 2003) (Figura 3; p.8).

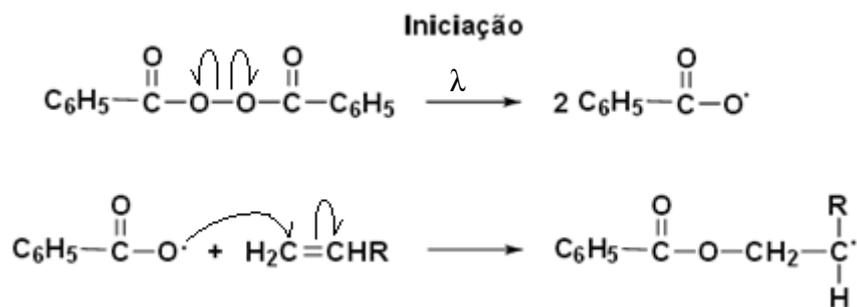


Figura 3 – Representação da etapa de iniciação, do mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres, polimerização radicalar.
Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)

A etapa de propagação (Figura 4) acontece após a iniciação, sendo rápida, nela ocorre o crescimento da cadeia, alcançando massa molecular final (MANO *et al.*, 1999) elevada. O crescimento de uma molécula, por exemplo, com 1000 unidades repetidas é da ordem 10^{-2} a 10^{-3} s (CALLISTER *et al.*, 2008).

Ao centro ativo formado durante a etapa de iniciação acrescenta-se uma molécula do monômero, obtendo novo centro ativo na cadeia, maior, ao qual imediatamente adiciona-se outra molécula do monômero e assim sucessivamente até atingir a terminação final (MANO *et al.*, 1999).

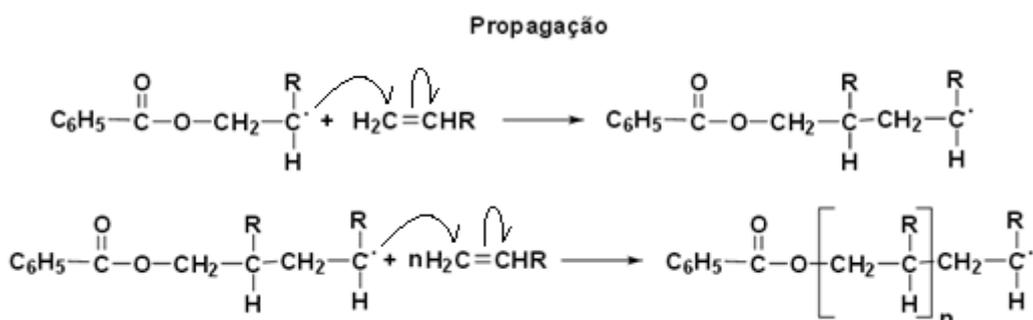


Figura 4 – Representação da etapa de propagação, do mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres, polimerização radicalar.
Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)

Enfim, a etapa de terminação (Figura 5; p.9) é a fase final de crescimento da cadeia polimérica obtida através de reações químicas de poliadição. É relevante expor que a desativação da cadeia propagante possuindo centro ativo, a partir de um radical livre, um íon ou um complexo, pode ser

alcançada por meio de reações químicas com espécies químicas ativas ou inertes resultando no término do crescimento (MANO *et al.*, 1999).

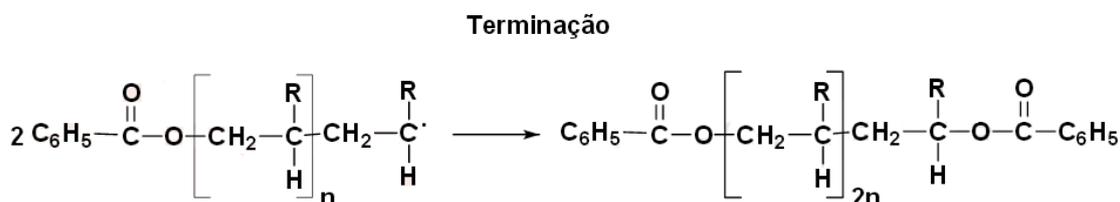


Figura 5 – Representação da etapa de terminação, do mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres, polimerização radicalar.
Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)

Em determinados meios reacionais é possível obter a etapa de terminação da reação por desproporcionamento, já que é favorável ocorrer à obtenção de cadeias poliméricas altamente reativas na extremidade, considerando que o controle é ineficiente na distribuição de massa molar do produto que resulta na ocorrência da polidispersão (DE PAOLI, 2008), Figura 6.

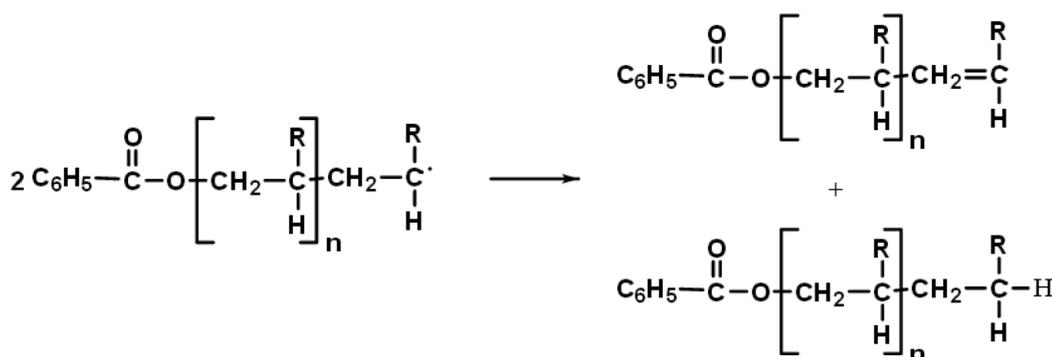


Figura 6 – Representação da etapa de terminação da polimerização radicalar por desproporcionamento.
Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)

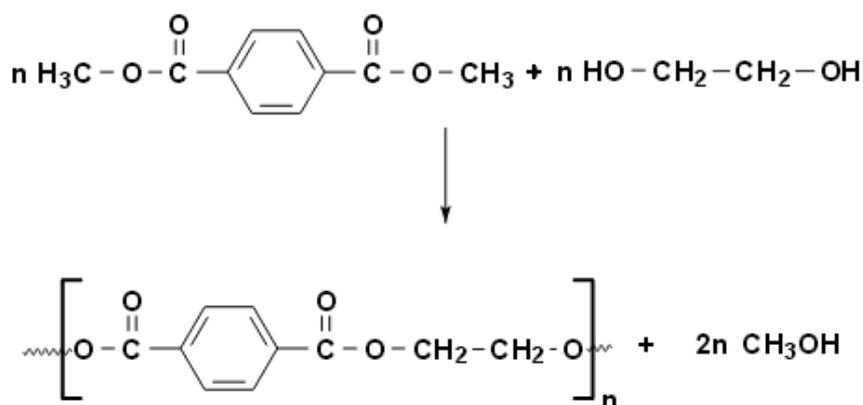
A polimerização por condensação é uma reação que ocorre entre dois monômeros difuncionais com a geração, ou não, de um subproduto de baixa massa molar e a cadeia polimérica resultante corresponderia a um copolímero (DE PAOLI, 2008). Dentre os subprodutos citam-se, água, ácido clorídrico ou metanol (AKCELRUD, 2007). Além do mais, as policondensações envolvem poucas quantidades de produtos (MANO *et al.*, 1999). Durante a polimerização por condensação usam-se moléculas com

funções carboxílicas ou álcool nas duas extremidades, desta forma a reação será capaz de auto propagar-se (DE PAOLI, 2008).

Os grupamentos terminais das moléculas em crescimento são influenciados pela quantidade relativa dos monômeros empregados na policondensação e uma vez esgota-se um dos participantes da reação, encerra-se o crescimento da macromolécula (MANO *et al.*, 1999).

A reação de policondensação pode fazer uso de catalisadores no controle do processo de polimerização e distribuição da massa molar. O processamento pode ser executado em batelada (DE PAOLI, 2008).

Dentre os representantes formados pela reação de condensação cita-se o Nylon 66 ou poli(hexametileno adipamida) útil na fabricação de fibras têxteis, os poliésteres, por exemplo, o poli(tereftalato de etileno) sendo comercialmente conhecido como PET (Figura 7) e útil na confecção de garrafas plásticas. Outro representante dos polímeros obtidos pela reação de condensação são os policarbonatos que possuem plásticos transparentes, vítreos, capazes de resistirem ao impacto e suportar altas temperaturas (AKCELRUD, 2007).



**Figura 7 – Representação da polimerização por condensação do poli(tereftalato de etileno) (PET).
Fonte: De Paoli (2008)**

Especialmente na síntese do PET usam-se sais de antimônio (III) ou de germânio (IV) como catalisadores. Os resíduos gerados pelos catalisadores podem atuar na função de iniciadores na reação de degradação do polímero obtido no meio reacional (DE PAOLI, 2008).

Vários polímeros naturais são obtidos a partir da reação de condensação, como por exemplo, a celulose que é obtida a partir da condensação da glucose resultando na eliminação de moléculas de água. Ademais, o amido, a lã e a seda, especulam-se que são também sintetizadas pela reação de condensação (AKCELRUD, 2007).

2.2 Polietileno

O estudo feito pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) e Fundação Getúlio Vargas (FGV) estima-se que no ano de 2013 a indústria de embalagem deverá apresentar um crescimento de 2 % em volume de produção e obter receitas líquidas de vendas próximas a R\$ 50,4 bilhões, uma expansão de 7,9 % em relação aos R\$ 46,7 bilhões do ano anterior. Os plásticos representam a maior participação no valor bruto da produção correspondendo a 39,1% do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 36,5 % (somados os setores de papelão ondulado com 20,2 %, cartolina e papel cartão com 10,3 % e papel com 6,0 %), metálicas com 16,7 % e vidro com 5,8 % (ABRE; FGV, 2013).

A produção da indústria de embalagem cresceu 2,7 % no primeiro semestre de 2013 em comparação ao mesmo período de 2012, ao considerar que o desempenho não foi uniforme ao longo do tempo, as embalagens plásticas apresentaram aumento de 2,0 % na sua produção no primeiro semestre de 2013. Além do mais, a indústria de plástico é a que mais emprega, totalizando, em julho de 2013, 120.194 empregos formais, correspondendo a 52,6 % do total de postos de trabalho do setor. Adiante vêm embalagens de papelão ondulado com 35.177 funcionários (15,4 %), papel com 22.363 (9,8 %), metálicas com 18.598 (8,1%), madeira com 14.400 (6,3 %), cartolina e papel cartão com 9.931 (4,4 %) e vidro com 7.705 (3,4 %) (ABRE; FGV, 2013). No primeiro semestre de 2013, as exportações diretas do setor de embalagem tiveram um faturamento de US\$ 220,5 milhões, as embalagens plásticas representam 39,4 % do total exportado, enquanto as importações obtiveram crescimento de 6,6 % em comparação com o primeiro semestre de 2012, movimentando um total US\$ 438,2 milhões. O setor de plásticos corresponde a 56,8 % do total importado, seguido por

embalagens de vidro (15,6 %) e papel, papelão e cartão (13,9 %) (ABRE; FGV, 2013).

O eteno, ou informalmente etileno, é o alceno estruturalmente mais simples (Figura 8), sendo que cada carbono usa seus orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ para formar três orbitais híbridos sp^2 (geometria plana trigonal) (Figura 9). Dois destes três orbitais se sobrepõem aos orbitais $1s$ dos dois hidrogênio, formando duas ligações C—H. O outro orbital sp^2 se sobrepõem ao orbital correspondente do outro carbono para formar uma ligação σ C—C. Isto completa o esqueleto sigma de molécula (Figura 9). Cada um dos carbonos ainda mantém um orbital p_z puro, essa sobreposição lateral forma uma ligação π (Figura 9) (RUSSEL, 1994).

Assim as ligações σ e π C—C constituem a ligação dupla na molécula (RUSSEL, 1994).

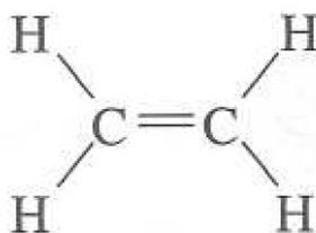


Figura 8 – Representação da molécula de eteno.
Fonte: Adaptado de Russel (1994)

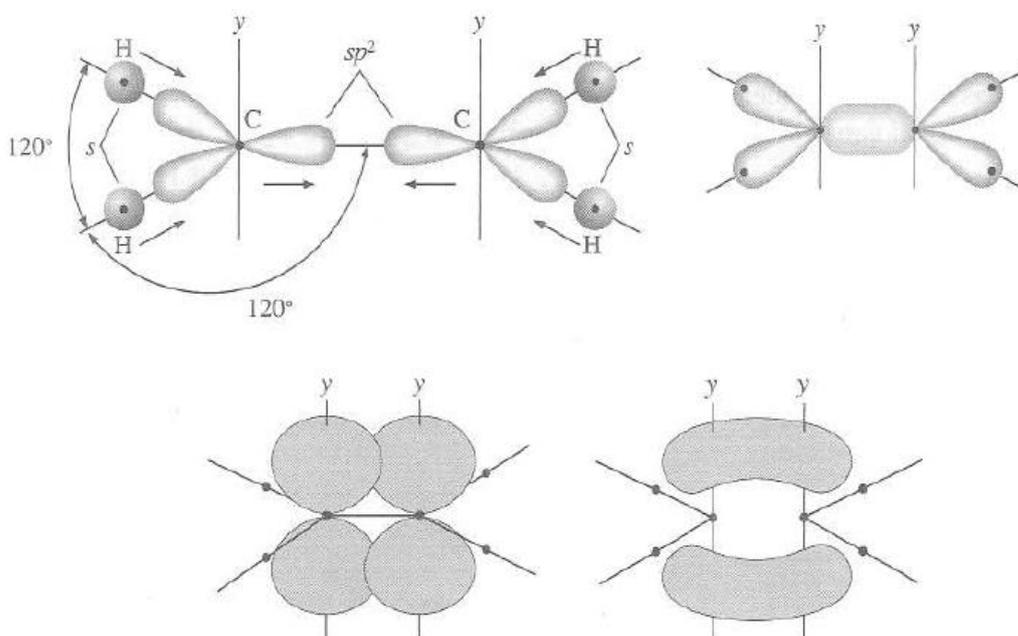


Figura 9 – Representação das ligações do eteno.
Fonte: Adaptado de Russel (1994)

A dupla ligação do eteno é rompida durante a reação de polimerização para originar átomos de carbonos capazes de realizarem novas ligações simples, denominado, centro ativo, culminando no esqueleto carbônico da molécula.

De acordo com Ashby *et al.* (2007), o PE apresenta estrutura linear e ausência de ligações cruzadas, e devido a esta característica é capaz de amolecer quando sofre aquecimento, sendo por isso é considerado um termoplástico. Então, à medida que o PE recebe calor, o plástico amolece, torna-se capaz de ser conformado e útil no processamento de recipientes ou frascos.

O PE é obtido a partir da reação química de polimerização por adição entre os monômeros do gás eteno (CALLISTER *et al.*, 2008).

Dentre os tipos de PE produzidos comercialmente podemos citar o PEBD, PEAD, polietileno de baixa densidade linear (PELBD), polietileno de ultra massa molar (PEUAPM) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD).

2.2.1 PEBD

De acordo com Billmeyer (1984) *apud* Coutinho *et al.* (2003), resultados de espectroscopia na região do infravermelho revelam que o PEBD possui cadeias ramificadas, tais ramificações em grande parte são tão longas em comparação a cadeia principal do polímero que influenciam consideravelmente nos elevados valores de viscosidade em solução. Em média o PEBD possui três ramificações longas e vinte a trinta ramificações curtas a cada 1000 átomos de carbono (AKCELRUD, 2007).

As ramificações de cadeia longa presentes no PEBD repercutem mais significativamente sobre a reologia do material fundido por causa da redução do tamanho molecular e pela elevação dos entrelaçamentos sendo mencionado por Shirayama (1972) *apud* Coutinho *et al.* (2003).

O PEBD apresenta cristalinidade parcial entre 50 a 60% e temperatura de fusão (T_m) entre 102 a 122 °C (COUTINHO *et al.*, 2003). Ademais, o PEBD possui massa molecular média – em torno de 5×10^4 g e T_g igual a 20 °C (MANO *et al.*, 1999). – Além disso, o PEBD apresenta propriedades de tenacidade elevada, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas interessantes, possui grande resistência a água. Todavia, o polímero pode sofrer lentamente

ataques por agentes oxidantes e apresenta baixa solubilidade em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas conforme mencionado Doak (1986) *apud* Coutinho *et al.* (2003).

As propriedades físicas do PEBD estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades físicas do PEBD.

Propriedades	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	-	102-122
Índice de refração	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento	D 638	100-800
Resistência à tração	D 638	6,9-16,0
Alongamento máximo	D 638	100-800
Módulo elástico	D 638	102-240
Dureza, Shore	D 676	40-50

Fonte: COUTINHO *et al.* (2003)

Segundo Coutinho *et al.* (2003), o polietileno é inerte à maioria das substâncias químicas usuais, graças a sua natureza parafínica, sua elevada massa molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. No entanto, conforme mencionado por Neves (1999) *apud* Coutinho *et al.* (2003), a interação com solventes poderá acarretar inchamento do polímero, dissolução parcial e aparecimento de cor com tempo. Também, a interação com agentes tensoativos pode proporcionar a redução da resistência mecânica do material por efeito tenso-fissuramento superficial. É válido relatar que na produção do PEBD utiliza-se a poliadição em massa.

2.2.2 PEAD

O PEAD em comparação com o PEBD possui em número menor de ramificações (COUTINHO *et al.*, 2003) e cristalinidade mais elevada. É um polímero semicristalino, possuindo uma região amorfa e outra cristalina (arranjos ordenados das cadeias). Estudos elaborados por Pereira (1997) *apud* Coutinho *et al.* (2003) revelaram que as cadeias do PEAD são dobradas e os segmentos apresentam 100 átomos de carbono, enquanto que o PEBD possui cadeias estendidas com segmentos de 73 átomos de carbono na região cristalina, também vinculados às regiões amorfas, pelas quais possuem dobras e terminais de cadeia.

Então, ao possuir maior cristalinidade a temperatura de fusão será mais alta. Já a produção de PEAD destacam-se a poliadição em lama e a poliadição em fase gasosa. As propriedades físicas do PEAD estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas do PEAD.

Propriedades	PEAD
<i>Densidade, g/cm³</i>	0,941-0,967
<i>Cristalinidade, %</i>	até 95
<i>Temperatura de fusão, °C</i>	130-135
<i>Temperatura vítrea, °C</i>	-100-(-125)
<i>Tensão de ruptura, MPa</i>	18-30
<i>Elongação até a ruptura, %</i>	100-1000
<i>Módulo de flexão, MPa</i>	689-1654
<i>Resistência ao impacto izod, J/m</i>	27-160
<i>Dureza, Shore</i>	60-70

Fonte: Adaptado de FERREIRA (2007)

2.2.3 PELBD

O PELBD apresenta algumas propriedades intermediárias em relação ao PEAD e o PEBD. Assim, o PELBD contém uma combinação aleatória de ramificações de cadeias curtas e longas, o PELBD tem ramificações de cadeias curtas e comprimento constante (*short chain branching-SCB*) (HANAMOTO *et al.*, 2000). As propriedades físicas do PELBD estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas do PELBD.

Propriedades	PELBD
<i>Densidade, g/cm³</i>	0,910-0,925
<i>Cristalinidade, %</i>	
<i>Temperatura de fusão, °C</i>	120-130
<i>Temperatura vítrea, °C</i>	
<i>Tensão de ruptura, MPa</i>	14-21
<i>Elongação até a ruptura, %</i>	200-1200
<i>Módulo de flexão, MPa</i>	248-365
<i>Resistência ao impacto izod, J/m</i>	
<i>Dureza, Shore</i>	41-53

Fonte: Adaptado de FERREIRA (2007)

O fato de haver ramificações de cadeia curta afeta o PELBD em termos morfológicos, já que a estrutura ramificada em determinadas regiões das moléculas evitam o arranjo perfeitamente ordenado das cadeias (COUTINHO *et al.*, 2003) (Figura 10). Desta forma, influencia nas propriedades de rigidez, densidade, dureza e resistência à tração do polímero.

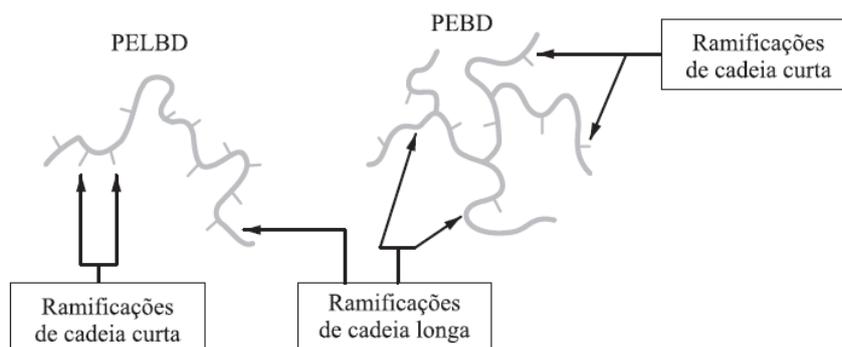


Figura 10 – Tipos de ramificações do PELBD e PEBD.
Fonte: Coutinho *et al.* 2003

O processamento do PELBD em comparação ao PEBD é mais árduo, visto que o PELBD possui maior resistência ao cisalhamento e maior probabilidade de sofrer fratura do fundido, já que possui altíssima cristalinidade, elevado ponto de fusão e ótimas propriedades mecânicas que o PEBD (HANAMOTO *et al.*, 2000).

Em comparação ao PEAD, o PELBD possui baixa dureza à medida que aumenta-se o teor de ramificações, maior resistência ao impacto e ao rasgamento quando o material é um filme (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.2.4 PEUAPM

As estruturas químicas tanto do PEUAPM e o PEAD são muito semelhantes, já que ambos os polímeros de cadeia são lineares, o PEUAPM possui longa cadeia, alta densidade e verifica-se ausência de ramificações (COUTINHO *et al.*, 2003). As propriedades físicas do PEUAPM estão descritas abaixo (Tabela 4; p.17).

Tabela 4 - Propriedades físicas do PEUAPM.

Propriedades	PEUAPM
<i>Densidade, g/cm³</i>	0,930-0,940
<i>Cristalinidade, %</i>	45
<i>Temperatura de fusão, °C</i>	132
<i>Temperatura vítrea, °C</i>	-100-(-125)
<i>Tensão de ruptura, MPa</i>	20-41
<i>Elongação até a ruptura, %</i>	300
<i>Módulo de flexão, MPa</i>	
<i>Resistência ao impacto izod, J/m</i>	Não quebra
<i>Dureza, Shore</i>	

Fonte: Adaptado de FERREIRA (2007)

Ao considerar as informações descritas anteriormente e o que foi mencionado por Doak (1986) *apud* Coutinho *et al.* (2003), o PEUAPM apresenta resistência à abrasão maior que outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso fissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito.

O PEUAPM possui cristalinidade igual a 45%, é um polímero semicristalino que por difração da luz visível sobre a lamela à temperatura ambiente, apresenta-se branca e com aparência opaca. Além do mais, a resina torna-se translúcida quando a temperatura do material está acima da temperatura de fusão. As resinas de PEUAPM possuem propriedades diferenciadas e são imensamente utilizados como placas de revestimento, componentes de equipamentos que trabalham com líquidos corrosivos, revestimentos de pisos esportivos, blindagens balísticas e componentes biomédicos (SANTOS, 2011). A considerável viscosidade no estado fundido derivada da elevada massa molar dificulta o processamento do PEUAPM a partir dos métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. Assim, o PEUAPM é submetido ao processamento com a moldagem por compressão, prensagem e extrusão por pistão (FERREIRA, 2007).

2.2.5 PEUBD

O PEUBD é um recém termoplástico desenvolvido que possui maior resistência, maior flexibilidade e melhores propriedades ópticas em comparação ao PELBD (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.3 Técnicas empregadas em polimerização do polietileno

2.3.1 Polimerização em massa

A polimerização em massa caracteriza-se por ser uma técnica de polimerização que aplica o emprego do monômero e iniciador, não havendo diluente (MANO *et al.*, 1999). Conforme mencionado por Mano *et al.* (1999), a reação química ocorre em meio homogêneo, não há formação de sub-produtos no meio reacional e a etapa de iniciação pode ser tanto usados iniciadores físicos ou químicos. Na obtenção do PEBD, tem-se somente o monômero e há a necessidade da adição de agente químico, seja oxigênio molecular ou de peróxido a 20 °C e pressões na faixa de 200 a 300 MPa.

A polimerização em massa permite obter polímeros com poucos contaminantes residuais, com excelentes qualidades óticas, elétricas e apresenta baixo custo, porém, a técnica exige monômero com alta reatividade e propostas de remoção de vestígios do monômero e de iniciador que persistem no meio reacional (MANO *et al.*, 1999).

A polimerização de adição sendo auxiliada pela catálise de Ziegler-Natta é entendida a partir da etapa de iniciação do sal titânio sendo ativado pelo co-catalisador o composto organometálico de alumínio. Desta forma, forma-se o catalisador de interesse que possui uma ligação Ti-C. Em seguida, o primeiro monômero insaturado é incluído na ligação Ti-C, simultaneamente coordenando-se ao átomo de titânio e ligando-se ao grupo alquila, assim obtendo-se um intermediário (Figura 11; p.19) (DE PAOLI, 2008).

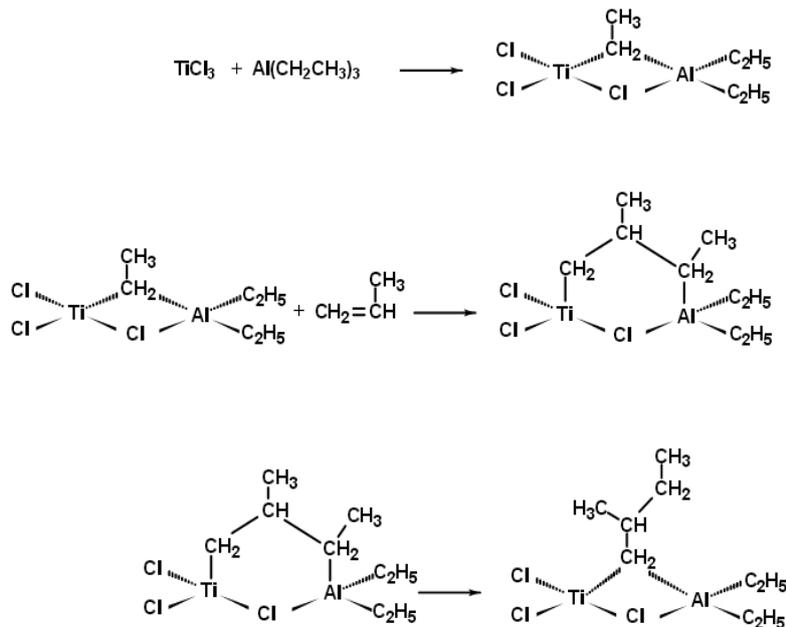


Figura 11 – Etapa de iniciação do processo de polimerização usando catalisador de Ziegler-Natta.

Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)

Já na etapa de propagação, observa-se a inserção de outras moléculas do monômero entre a ligação Ti-CH₂ do monômero coordenado ao metal. A reação de inserção é estereo seletiva originando uma cadeia polimérica com estereoquímica controlada. Os acoplamentos sucessivos de monômeros ao metal resultam no crescimento da cadeia polimérica apresentando esterosseletividade (Figura 12) (DE PAOLI, 2008).

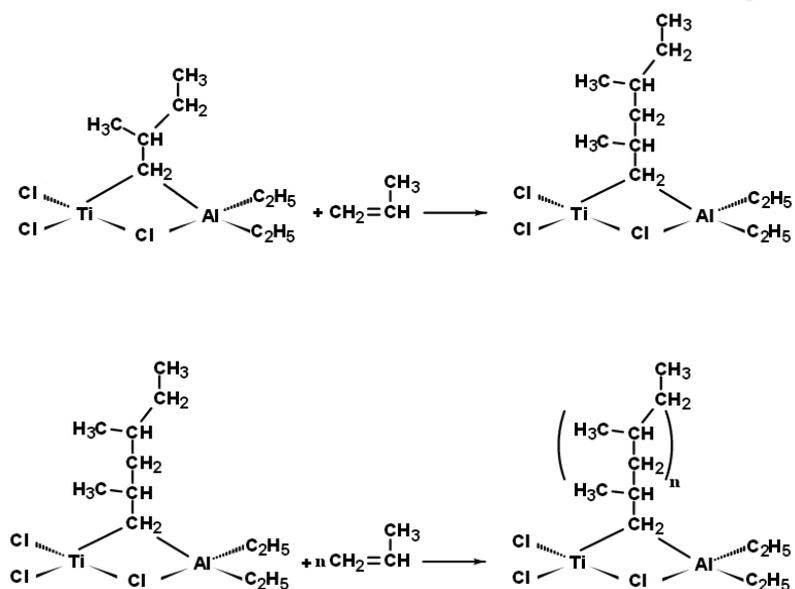
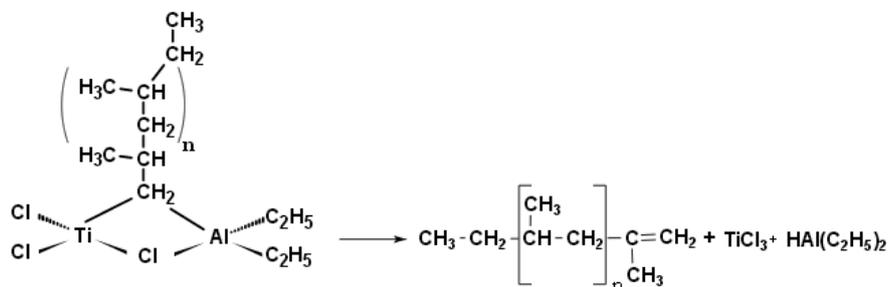


Figura 12 – Mecanismo da etapa de propagação na polimerização usando catalisador.

Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)

Enfim, a etapa de terminação caracteriza-se com a quebra da ligação Ti-C com a formação de uma ligação dupla C=C na extremidade da cadeia do polímero (Figura 13) (DE PAOLI, 2008).



**Figura 13 – Etapa de terminação da polimerização usando catalisador tipo Ziegler-Natta.
Fonte: Adaptado de De Paoli (2008)**

2.3.2 Polimerização em solução

A técnica de polimerização em solução utiliza o monômero, o iniciador organossolúvel e um solvente que influencia tanto os reagentes quanto o polímero. A reação de polimerização ocorre em um meio homogêneo e não observa-se a formação de subprodutos. É importante expor que a complexidade de remover ou recuperar totalmente o solvente da massa polimérica e a considerável toxicidade do solvente são fatores que inviabiliza o emprego desta técnica no campo industrial (MANO *et al.*, 1999).

2.3.3 Polimerização em lama

O PEAD é obtido pela poliadição em lama que caracteriza-se na síntese do PEAD em um meio heterogêneo. No entanto, monômeros de eteno gasoso são solúveis a hidrocarbonetos alifáticos a temperatura ambiente, porém, os polímeros correspondentes são insolúveis em tal solvente (MANO *et al.*, 1999). Desta forma quando ocorre à polimerização em presença de concentrações mínimas de sistemas catalíticos de coordenação, como o de Ziegler-Natta, ocasiona a formação de uma fina suspensão do polímero de PE e possuindo o catalisador insolúvel. A polimerização do PEAD necessita temperatura igual a 70°C e pressão de 2 MPa (MANO *et al.*, 1999).

2.3.4 Polimerização em fase gasosa

Outra técnica útil na produção do PEAD é a poliadição em fase gasosa, utilizada para as reações de poliadição de monômeros gasosos, com iniciadores de coordenação (Ziegler-Natta) mantidos sob a forma de partículas, em leito fluidizado, sendo contínuo (MANO *et al.*, 1999). Além do mais, a síntese do PEAD exige temperatura entre 70-105°C e pressão igual a 2 MPa.

2.4 Biodegradabilidade de polímeros

A biodegradabilidade é definida como a capacidade fornecer nutrientes para o conjunto de microrganismos que existem no meio ambiente onde o material sofrerá o processo de degradação. Dentre os microrganismos participantes da degradação enquadram-se fungos, bactérias e algas (DE PAOLI, 2008).

A biodegradação acontece em semanas ou meses. Alguns polímeros naturais são intrinsecamente biodegradáveis, porém, existem polímeros que necessitam de séculos para biodegradar e polímeros sintéticos que não sofrem biodegradação em escala de tempo mensurável.

Como mencionado por Frazer (1994) *apud* Shah *et al.* (2008), os fungos, por exemplo, realizam a digestão extracorpórea, que são enzimas digestivas expelidas pelo próprio fungo, sendo capazes de degradarem polímeros complexos em moléculas menores de cadeias curtas. Assim, as moléculas degradadas serão capazes de ultrapassar as membranas das células do fungo e por fim serem usadas como fonte de energia. É necessário apresentar condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (DE PAOLI, 2008) para que ocorra a biodegradação. Assim, a velocidade de crescimento da colônia de microrganismos será favorecida servindo de indicador na velocidade de degradação do polímero (DE PAOLI, 2008).

Havendo interesse em avaliar a biodegradação de polímeros a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), tem proposto procedimentos úteis no acompanhamento da biodegradação (BUENO, 2010). Dentre alguns testes, Vinhas *et al.* (2007) cita o Teste de Sturm sendo um tipo de ensaio confiável para a verificação de biodegradabilidade de um polímero imerso no

meio inoculado por microrganismos ativos. Meios interessantes como inoculantes para verificação da biodegradação de polímeros são: lodo ativado, solo compostado e composto orgânico.

A participação dos microrganismos na degradação do material são relevantes na produção de CO_2 durante o processo de biodegradação do polímero analisado, visto que a liberação do gás CO_2 é um ótimo parâmetro de coleta de dados e avaliação do processo de biodegradação em andamento (VINHAS *et al.*, 2007), sendo este teste o mais requisitado em teste de laboratório (SHAH *et al.*, 2008).

De acordo com Kijchavengkul *et al.* (2006) *apud* Bueno *et al.* (2010), o ensaio do Teste de Sturm é baseado na produção de CO_2 e no seu aprisionamento em uma solução de hidróxido de bário [$\text{Ba}(\text{OH})_2$], sendo uma titulação ácido-base simples empregada como técnica de medição do gás.

Segundo Bueno (2010), o Teste de Sturm segue-se na escolha do material e a seguir o material escolhido sofrer o processo de biodegradação aeróbia em um sistema de compostagem sob controle. A obtenção do substrato compostado, a exposição do material analisado, permite a determinação da geração de CO_2 em função do tempo e do nível de biodegradação a partir da perda de massa (Figura 14).

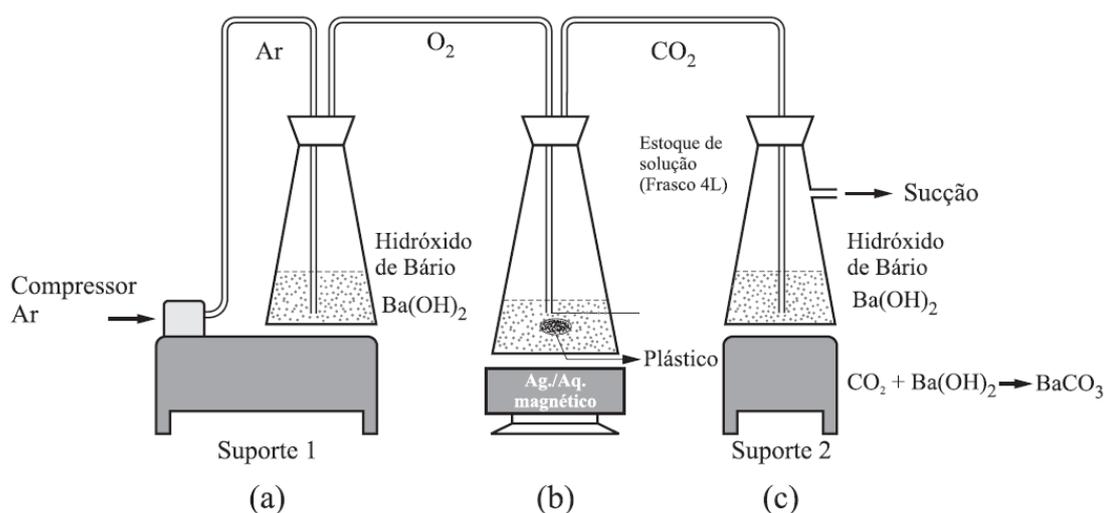
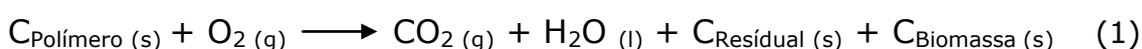


Figura 14 – Sistema de reator biorgânico (a) suporte capaz de acomodar o frasco contendo solução [$\text{Ba}(\text{OH})_2$] útil no impedimento da invasão de CO_2 externo no reator, (b) reator contendo húmus e o plástico em análise, (c) recipiente contendo solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na captura de CO_2 liberada pelo reator.

Fonte: Adaptado de Rosa *et al.* (2002)

O monitoramento da produção de CO₂ é realizado em triplicata à medida que no reator onde inicialmente introduz o meio de cultura juntamente com uma amostra da blenda. Logo após 24 horas de agitação, na ausência de contaminação, inocula-se com a cultura mista dos fungos ou bactérias (VINHAS *et al.*, 2007).

Os átomos de carbono pertencentes ao polímero são convertidos pelos microorganismos da biomassa ou húmus em carbono residual, CO₂ e até mesmo CH₄ (BUENO, 2010), a equação 1 descreve conforme Kijchavengkul *et al.* (2006) *apud* Bueno *et al.* (2010) o que foi mencionado anteriormente.



O O₂ enviado pelo ar comprimido é livre de CO₂ externo já que o contaminante é retido no primeiro recipiente repleto de Ba(OH)₂ da montagem que antecede o reator. A equação 2 descreve a reação química do CO₂ do ar com o Ba(OH)₂ resultando a formação do BaCO₃ insolúvel (BUENO, 2010).



O CO₂ gerado a partir da atividade microbologica no reator é enviado para o terceiro recipiente repleto de Ba(OH)₂ que deverá reagir quimicamente com o CO₂ gerado (BUENO, 2010). A cada 12 horas são realizadas substituições nos últimos recipientes de cada sistema por uma nova solução de Ba(OH)₂ e o conteúdo substituído é filtrado sob vácuo (VINHAS *et al.*, 2007). A partir pela titulação acido-base com a solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) (BUENO, 2010).

A reação química entre o HCl com o Ba(OH)₂ restante resulta na formação do cloreto de bário (BaCl₂), segundo a equação 3.

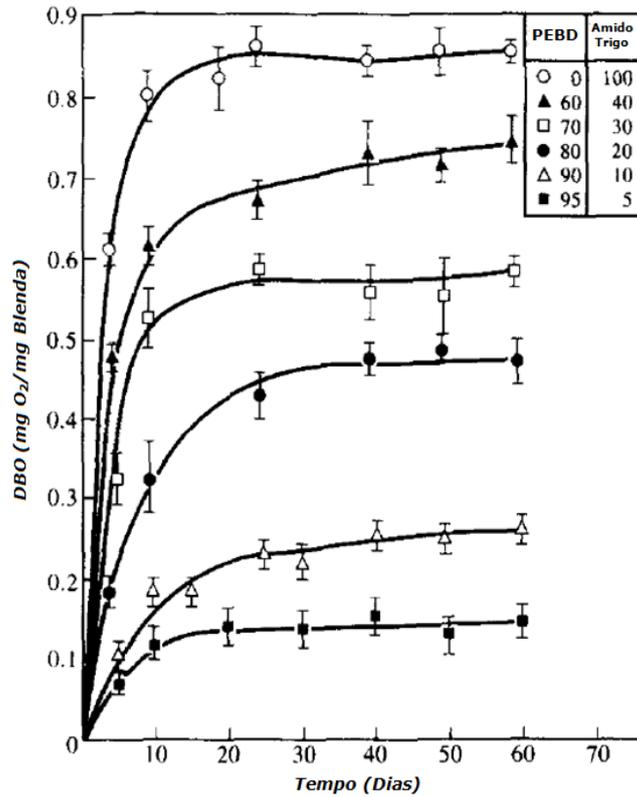


A partir da diferença entre a concentração da alíquota e a concentração inicial de Ba(OH)₂ é aceitável o uso da estequiometria da reação química,

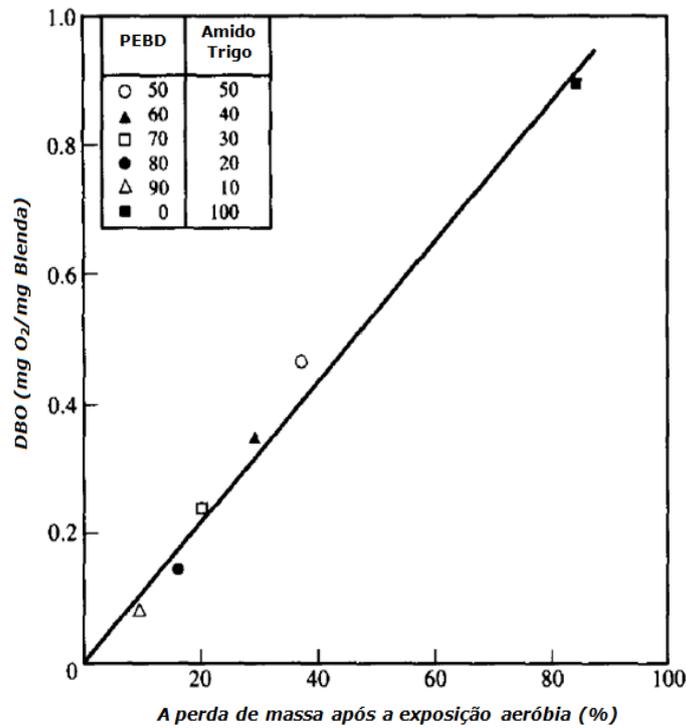
para o cálculo da quantidade de CO₂ gerado pela atividade microbiana (BUENO, 2010).

Segundo Shah *et al.* (2008), a degradação do componente mais facilmente biodegradável influencia na taxa de degradação de blendas poliméricas, o processo de degradação inicial afeta a integridade estrutural do polímero e eleva consideravelmente a área de superfície que sofrerá ataques de enzimas. Como relatado por Doi (1990) *apud* Shah *et al.* (2008), a depolimerases extracelular e intracelular são os representantes de duas categorias de enzimas que estão envolvidas no processo de degradação biológica de polímeros.

Psomiadou *et al.* (1997), mostrou que por meio da determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da blenda de PEBD/Amido de trigo em biorreatores e pelo processo de compostagem da amostra no solo, as amostras degradadas (as medições foram realizadas durante 90 dias a 22 ± 1 °C) apresentaram expressiva redução do peso e diminuição do alongamento até a ruptura. A remoção máxima do amido foi igual a 55 % m/m do teor total de amido da amostra sob exposição de biorreatores aeróbios e anaeróbios para vários períodos de tempo. Enquanto o amido solúvel exibiu um comportamento menos resistente ao atingir perda de 80% m/m do teor total de amido (Figura 15; p.25) (Figura 16; p.25) (PSOMIADOU *et al.*, 1997).



**Figura 15 – Demanda bioquímica de oxigênio (DBO, O₂ mg por mg de blenda de PEBD/Amido solúvel) versus tempo (dias).
Fonte: Adaptado de Psomiadou, et al. (1997)**



**Figura 16 – Demanda bioquímica de oxigênio (DBO, O₂ mg por mg de blenda de PEBD/Amido solúvel) contra a perda de massa percentual após a exposição aeróbia por 30 dias.
Fonte: Adaptado de Psomiadou, et al. (1997)**

A degradação da blenda de PEBD/Amido ocorre em duas etapas, (i) a primeira consiste na remoção parcial do amido e, somente na etapa posterior (ii), a degradação do PEBD que ocorre de forma lenta (Figura 17). Como mencionado por Albertsson (1994) *apud* Psomiadou, *et al.* (1997), as investigações envolvendo o PEBD apontam que os principais mecanismos de degradação são os processos enzimáticos de ruptura por meio da oxidação, pela desidrogenação e quebra de ligação química carbono-carbono (Figura 18; p.27).

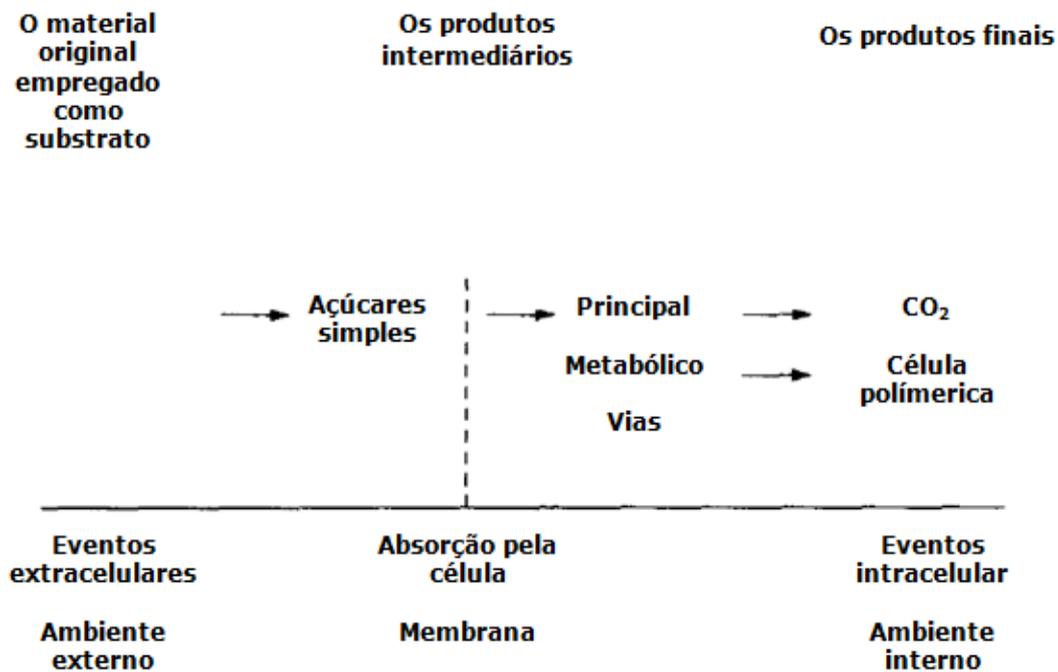


Figura 17 – Modelo descritivo para a degradação do amido. Fonte: Adaptado de Psomiadou, *et al.* (1997)

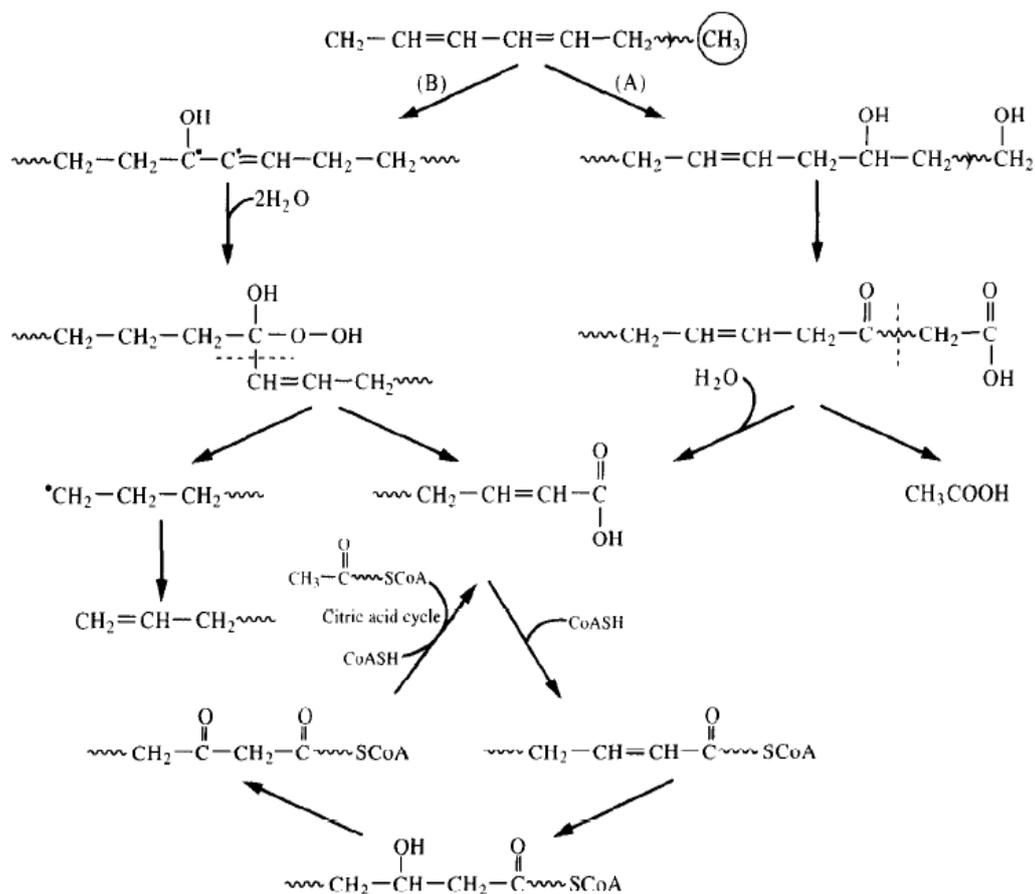


Figura 18 – Modelo para o mecanismo de biodegradação de PEBD: (a) Através da oxidação de ambas as cadeias principais e os grupos finais; (b) por meio de oxidação dos principais exclusivamente extremidades da cadeia.

Fonte: Adaptado de Albertsson, *et al.* (1994)

2.5 Fotodegradação de polímeros

Segundo De Paoli (2008), dentre as formas de degradação, a fotodegradação demonstra-se eficiente no processo de oxidação da cadeia polimérica e conseqüentemente alterações das propriedades do material.

De acordo com Allen (1995) *apud* Fecine, *et al.* (2006), o processo degradativo de um polímero envolve mudanças físicas e químicas no polímero que resulta na descoloração, fissuramento, perda de brilho e redução da resistência mecânica.

Segundo Fecine *et al.* (2006), o ensaio de irradiação de UV em uma amostra de PEBD observa-se a presença maior de reações de reticulação em comparação a reação de degradação por cisão de cadeia quando ocorre na ausência de oxigênio, aonde que os radicais alquila secundários estão estáveis para que aconteça uma recombinação (Figura 19; p.28).

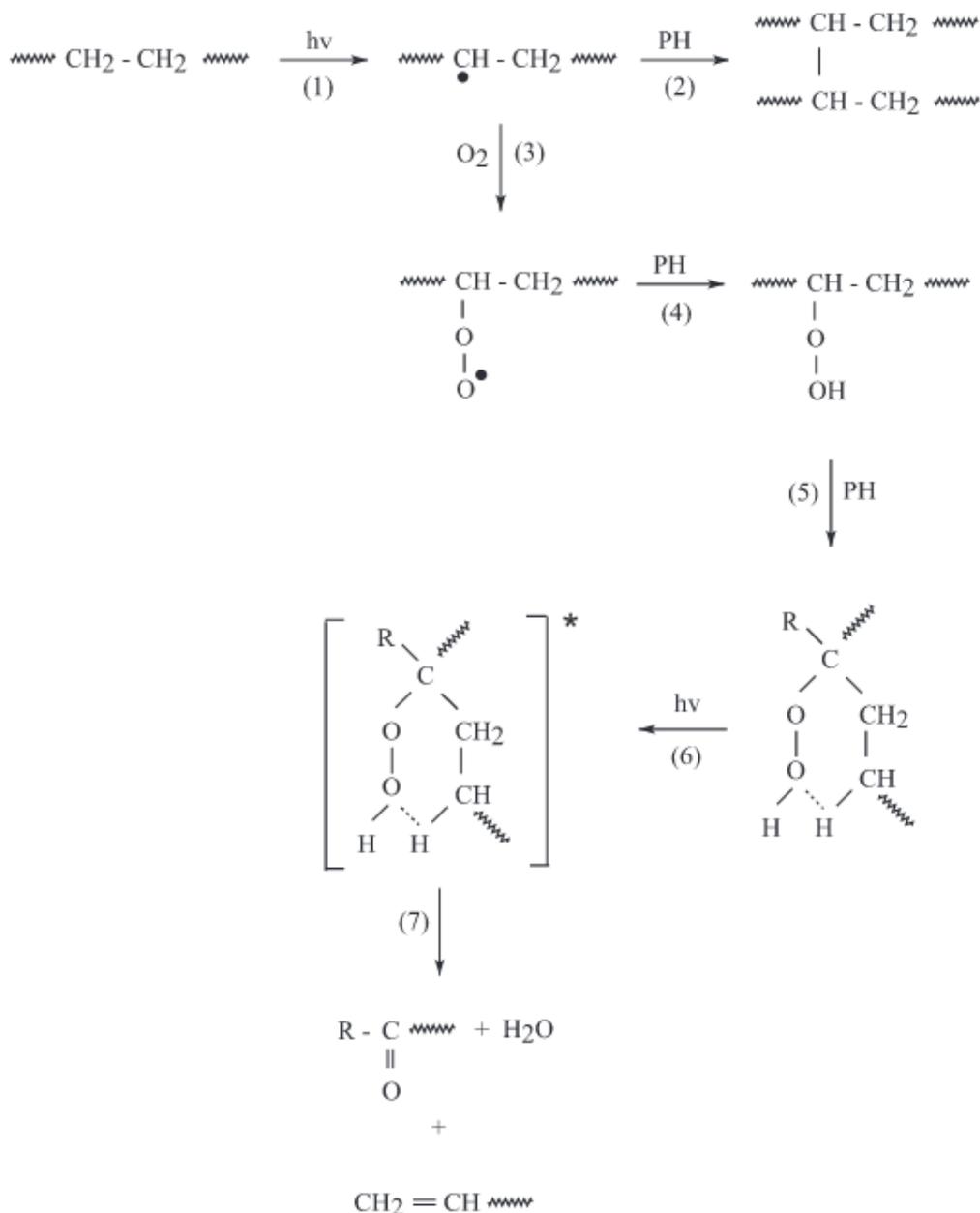


Figura 19 – Modelo para o mecanismo de reações de radicais alquila durante a fotodegradação do PEBD.
Fonte: Adaptado de Fecine, et al. (2006)

O estudo realizado pela *Union Carbide Corporation* para a Agência de Proteção Ambiental dos Estado Unidos, verificou a biodegradabilidade dos plásticos de embalagem por meio de fungos (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocaldium vireus*, *Aureobasidium pullulans*). Observou-se que os termoplásticos comerciais apresentaram valores baixos de crescimento dos fungos aplicados na superfície. No entanto, nesta mesma pesquisa, polímeros de PE contendo aditivos de óleo

de soja epoxidado, obtiveram crescimento aparente, porém, depois da extração por tolueno, o polímero deixou de apresentar o crescimento de fungos.

Segundo Klemchuk (1990), a capacidade de biodegradação para os polímeros plásticos de cadeia linear é relevante apenas até a massa molecular de cerca de 500 g/mol. Acima de tal valor o crescimento de fungos não é observado. Além disso, a ramificação da cadeia principal do polímero impede os microrganismos de usarem o polímero como nutrientes. Outro experimento destaca que por meio da pirólise do PEBD e PEAD foi possível obter crescimento de fungos, já que a massa molecular da amostra de PEBD foi reduzida após a pirólise (Klemchuk, 1990). As informações que relacionam a viscosidade média com avaliação do crescimento dos microrganismos tanto pelo PEBD e PEAD são expostas pelas Tabela 5 e 6.

Tabela 5 - Biodegradabilidade do PEAD Pirolisado.

Temperatura de pirólise (°C)	Viscosidade média mol.wt	Avaliação de crescimento
<i>Controle</i>	<i>123000</i>	<i>0</i>
<i>400</i>	<i>16000</i>	<i>1</i>
<i>450</i>	<i>8000</i>	<i>1</i>
<i>500</i>	<i>3200</i>	<i>3</i>
<i>535</i>	<i>1000</i>	<i>3</i>

Fonte: Adaptado de KLEMCHUK (1990)

Tabela 6 - Biodegradabilidade do PEBD Pirolisado.

Temperatura de pirólise (°C)	Viscosidade média mol.wt	Avaliação de crescimento
<i>Controle</i>	<i>56000</i>	<i>0</i>
<i>400</i>	<i>19000</i>	<i>1</i>
<i>450</i>	<i>12000</i>	<i>1</i>
<i>500</i>	<i>2100</i>	<i>2</i>
<i>535</i>	<i>1000</i>	<i>3</i>

Fonte: Adaptado de KLEMCHUK (1990)

Albertsson e Karlsson (1977) avaliaram a biodegradação por compostagem do PEBD contendo ^{14}C , sendo as amostras foram irradiadas por UV durante 42 dias. De acordo com os dados obtidos, a maior produção de $^{14}\text{CO}_2$ marcado com ^{14}C foi de 8% m/m do PEBD que sofreu irradiação com UV e fotodegradação durante 42 dias. Além disso, amostras de PEBD que foram irradiadas pelo UV tornaram-se mais biodegradáveis em comparação com

as amostras que não foram irradiadas. No entanto, estudos de degradação do PEBD com o uso de solo e iodo de esgoto registraram baixas taxas de biodegradação (ALBERTSSON, 1977 *apud* KLEMCHUK, 1990). A quantidade de dias que o PEBD sofreu a fotodegradação, relacionada com a porcentagem de $^{14}\text{CO}_2$ dentro do intervalo de 10 anos é descrita pela Tabela 7.

Tabela 7 - Biodegradabilidade do PEBD ^{14}C -Rotulado no Solo.

Amostra	Número de dias de fotodegradação	% $^{14}\text{CO}_2$ Evoluiu em 10 anos
<i>PEBD</i>	0	0,2
<i>PEBD + UV</i>	0	1,0
<i>Sensibilizante</i>		
<i>PEBD</i>	42	5,7
<i>PEBD + UV</i>	42	8,4
<i>Sensibilizante</i>		

Fonte: Adaptado de KLEMCHUK (1990)

2.6 Oxo-biodegradáveis

Recentemente observa-se o crescimento de pesquisas a cerca dos plásticos oxo-biodegradáveis que são polímeros que possuem na matriz aditivos sensibilizantes que aceleram a degradação oxidativa do polímero na presença de radiação solar ou pelo calor, dentre os aditivos sensibilizantes existentes citam-se os óxidos de metais de transição, por exemplo, óxidos de ferro, níquel e cobalto (DE PAOLI, 2008).

O processo de degradação dos oxo-biodegradáveis é dividido em duas etapas, sendo a primeira caracterizada pela degradação gerada pelo catalisador (fase abiótica) e segunda ocorre na presença de micro-organismo (fase biótica) (Figura 1; p.31).

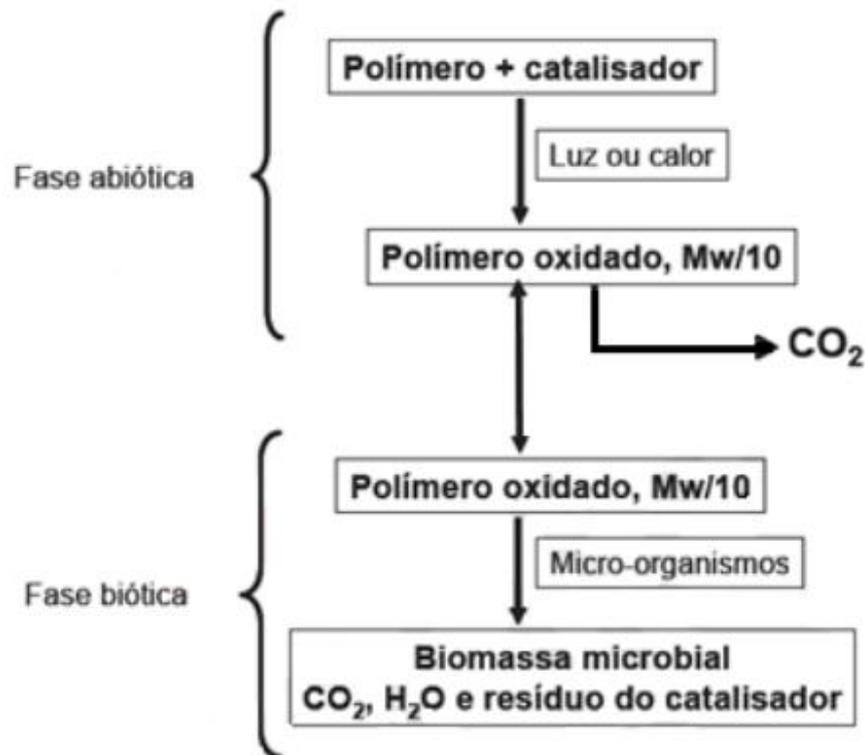


Figura 20 – Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxo-biodegradável.

Fonte: De Paoli (2008)

Para alguns pesquisadores a degradação de amostras de PE acontece pela redução da massa molar, resultando na formação de ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas e lactonas. No entanto, outros pesquisadores apontam que não há uma conseqüente redução da massa molar quando os fragmentos pré-degradados entram em contato com cepas de micro-organismos, desta forma, verifica-se que a massa molar permanece constante (DE PAOLI, 2008).

2.7 Amido

O amido é um polissacarídeo formado por monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (SOLOMONS *et al.*, 2006). Está presente em várias plantas e nas batatas, milho, mandioca e arroz. Em geral, é obtido na forma de grânulos pelas plantas (CHANDRA *et al.*, 1998). Além do mais, o polissacarídeo é formado pela α -amilose (Figura 21; p.32), um polímero linear, solúvel em água fervente que detém 20 % da massa do grânulo e

amilopectina (Figura 22) que é um polímero ramificado, insolúvel em água e representa 80 % da massa do amido (CHANDRA *et al.*, 1998).

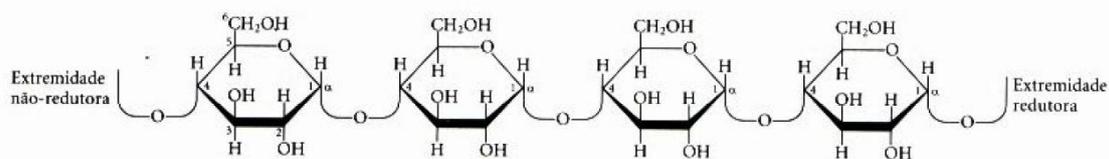


Figura 21 – Representação de um fragmento do segmento de α -amilose.

Fonte: (Lehninger *et al.*, 2002)

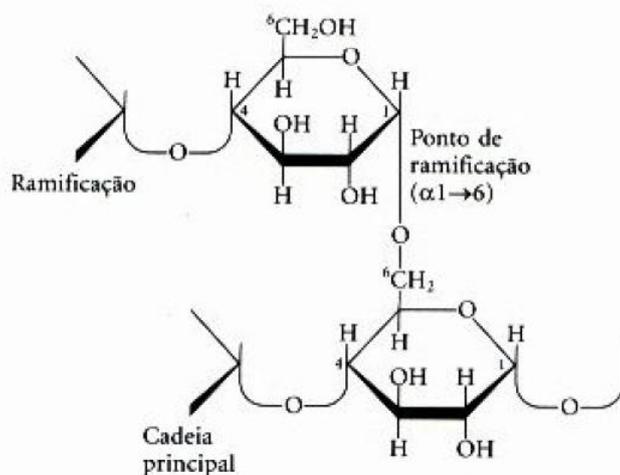


Figura 22 – Representação da amilopectina apresentando um ponto de ramificação α (1 \rightarrow 6).

Fonte: (Lehninger *et al.*, 2002)

As moléculas de amido apresentam alto teor de hidratação, já que os vários grupos hidroxila expostos são capazes de formar ligações de hidrogênio com a água (LEHNINGER *et al.*, 2002). O amido é um polissacarídeo com baixo valor de mercado, é aditivo para o processamento de blendas biodegradáveis. Os grânulos do amido podem ser misturados na matriz de poliolefinas ou fundido e misturado com alguns polímeros de interesse, dentre elas temos o PEBD e PEAD.

Conforme mencionado por Van Soest (1997) *apud* Vieira *et al.* (2011), o amido é usado no desenvolvimento de materiais termoplásticos biodegradáveis. No entanto, as dificuldades do processamento do amido e sua capacidade de se solubilizar em solventes orgânicos limita o uso do amido natural (CHI *et al.*, 2007). A estabilidade do amido sob tensão não é

alta, na produção de películas de cobertura para solos agrícolas, visto que degrada-se em produtos inócuos quando está em contato com os microrganismos do solo (CHANDRA *et al.*, 1998). Outro fator que dificulta o emprego de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis é que o material possui o caráter dominante hidrofílico e a sua taxa de degradação é rápida (YU *et al.*, 2006).

As enzimas capazes de proporcionar a degradação do amido são as amilases e glucosidases, mencionado por Huang (1990) *apud* Chandra *et al.* (1998). A molécula de amido possui hidroxilas que são passíveis a reações químicas de substituição e a ligação C-O-C é passível de sofrer quebra de cadeia e o grupo hidroxila da glucose possui caráter nucleofílico.

Segundo Chandra *et al.* (1998), em um ambiente biologicamente ativo, possuindo microrganismos capazes de produzir amilase, os grânulos de amido pertencentes a amostra contendo cerca de 30% em volume de amido e polietileno, ao entrar em contato com as enzimas foi totalmente hidrolisado e removido, de forma a gerar buracos no material, ocasionando a redução no vigor, continuidade e o favorecimento da desintegração da amostra. Além disso, filmes de PE contendo muito amido granular diminuíram consideravelmente as propriedades de tração, rasgo e forças de impacto conforme mencionado por Peanasky (1991) *apud* Chandra *et al.* (1998). Já em baixos teores de amido, os efeitos obtidos são poucos significativos em comparação com as informações apresentadas no parágrafo anterior (CHANDRA *et al.*, 1998).

É importante relatar que em temperaturas superiores a 150 °C, as ligações glicosídicas iniciam a quebra. Acima de 250 °C os grânulos de amido endotermicamente colapsionam. Quando os grânulos de amido sofrem a reorganização das ligações de hidrogênio e alinhamento das cadeias moleculares, o fenômeno de retrogradação em baixas temperaturas é evidenciado. E em situações abaixo de 10 °C é observado a precipitação, mesmo que o amido seja disperso em água quente e fundido na forma de filmes, o fenômeno descrito anteriormente gera fragilidade no filme (CHANDRA *et al.*, 1998).

2.8 Blendas de PEBD/Amido

Segundo De Paoli (2008) as blendas são entendidas como misturas poliméricas, sendo que dois ou mais polímeros são combinados para se obter um novo material com propriedades diferentes das daqueles que o originaram. A produção de blendas é uma forma de obter novos materiais poliméricos não exigindo investimento no desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização.

Segundo Akcelrud (2007), normalmente as misturas poliméricas homogêneas são difíceis de serem obtidas, visto que a imiscibilidade da grande maioria dos pares poliméricos são afetados pelos parâmetros termodinâmicos. A variável termodinâmica determinante que atua diretamente na questão de miscibilidade dos componentes de uma blenda é a energia livre de Gibbs (ΔG_m), sendo descrita pela Equação 4.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (4)$$

Quando ΔG_m apresenta valor negativo e sua derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente (ϕ_2) possui valor maior que zero, consideramos que a blenda formada é miscível. Caso ΔG_m apresentar valor positivo independente da proporção entre os integrantes da mistura polimérica, a mistura será imiscível, sendo que os componentes estarão presentes em fases separadas e puras (AKCELRUD, 2007).

Existe um está intermediário que recebe o nome de miscibilidade parcial, onde existem regiões da blenda que a mistura possui uma única fase e outras regiões do material que não apresentam moléculas de uma fase que se misture intimamente com as moléculas do segundo polímero integrante da blenda (Figura 23; p.35) (PAUL, 1978 *apud* GRANDE, 2010).

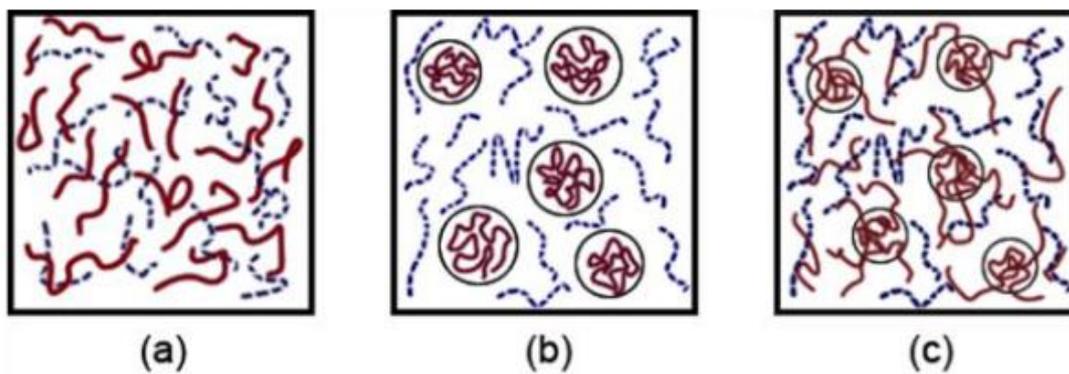


Figura 23 – Esquema que descreve a morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha tracejada), (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis.

Fonte: Adaptado de Rosa *et al.* (2002)

É válido apresentar outro conceito que está associado às blendas, que é a compatibilidade, sendo um termo mais relativo que a miscibilidade e abrangente. A compatibilidade é o estado de mistura aonde que as propriedades finais da blenda são interessantes (GRANDE, 2010).

O uso de aditivos e ações que levam a modificação da blenda imiscível pode resultar em blendas compatíveis, enquanto as blendas que não apresentarem propriedades úteis são denominadas como blendas incompatíveis. Além do mais, é importante ter consciência que a miscibilidade e imiscibilidade são propriedades intrínsecas do par polimérico. Já os termos compatibilidade e incompatibilidade estão associados ao desempenho do material e não sendo dependentes da sua morfologia (AKCELRUD, 2007).

Como exemplo, para a blenda PEBD/amido de arroz, a elongação e a tração do filme da blenda (0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% concentrações de amido em massa) aumentou à medida que crescia a porcentagem de amido na matriz de PEBD. Além disso, neste experimento a propagação do rasgo também aumentou à medida que aumentava-se a porcentagem de amido na blenda, dentre as amostras avaliadas (PEBD/Amido) (EL-NAGGAR *et al.*, 2010). Valores obtidos pelos testes mecânicos que informam a resistência à tração, elongação, propagação do rasgo e resistência a ruptura da blenda PEBD/Amido de arroz estão mostrados na Tabela 8 (Tabela 8; p.36).

Tabela 8 - Propriedades da blenda PEBD/Amido de arroz biodegradável manufacturado.

Propriedades	Concentração de Amido (%)				
	0	2,5	5	7,5	10
Resistência à Tração (kg/cm ²)	70,0 ± 5,2	96,0 ± 6,4	102,0 ± 6,3	103,0 ± 6,4	106,0 ± 3,6
Elongação (%)	120,0 ± 3,6	140,0 ± 6,3	150,0 ± 8,4	170,0 ± 5,2	180,0 ± 8,4
Propagação do Rasgo (gf/u)	4,3 ± 1,4	4,3 ± 1,2	9,8 ± 2,4	15,0 ± 3,4	21 ± 3,9
Resistência a Ruptura (Bar)	2,2 ± 0,4	2,3 ± 0,64	3,5 ± 1,4	3,7 ± 1,2	3,7 ± 1,3

Fonte: EL-NAGGAR *et al.* (2010)

Outro dado importante obtido pela pesquisa de El-Naggar *et al.* (2010) foi que as amostras apresentaram redução na elongação do filme após serem submetidas a duas condições de degradação, que são: (i) exposição ao ataque das enzimas de α -amilase marinha proveniente da bactéria *Bacillus amyloliquefaciens* (0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% m/m de amido de arroz durante 10, 20 e 30 dias) e (ii) exposição à UV com intensidade de 1000 W/m², λ na faixa de 300-400 nm (temperatura de 20°C, umidade do ar máxima de 95% e o período de exposição foram 0, 20, 40, 60, 80 e 150 h). Adiante é possível verificar os dados extraídos da elongação da blenda PEBD/Amido de arroz a partir dos experimentos de exposição a UV e ataque da α -amilase marinha por meio das Tabelas 9 e 10 (Tabela 10; p.37), respectivamente.

Tabela 9 - Propriedades do PEBD de amido de arroz biodegradável tratados com UV acelerada em comparação com os não tratados.

Concentração de Amido (%)	Elongação (%) / Tempo de Exposição (h)					
	0	20	40	60	80	150
2,5	141 ± 8,5	125 ± 5,6	122 ± 8,3	110 ± 9,5	100 ± 8,4	90 ± 8,4
5	150 ± 7,3	123 ± 6,7	130 ± 6,4	89 ± 3,5	60 ± 5,2	35 ± 3,6
7,5	170 ± 9,5	130 ± 7,2	120 ± 6,3	100 ± 7,3	70 ± 6,3	30 ± 3,9
10	180 ± 10,2	135 ± 11,2	100 ± 5,1	96 ± 4,2	94 ± 3,6	26 ± 1,3
Média	160	128,5	118,2	98,8	80,9	45,3

Fonte: Adaptado de EL-NAGGAR *et al.* (2010)

Tabela 10 – Valores de alongação do PEBD de amido de arroz biodegradável tratados a partir da α -amilase.

Amido (%)	Concentração da α -amilase (ml/50 ml tampão)				
	0	2	3	4	5
<i>Depois de 10 Dias</i>					
2,5	141 ± 8,5	129 ± 9,4	123 ± 5,6	121 ± 4,3	120 ± 3,6
5	150 ± 7,3	114 ± 10,3	110 ± 6,7	100 ± 3,3	100 ± 8,4
7,5	171 ± 10,2	140 ± 6,7	126 ± 7,2	115 ± 6,4	113 ± 5,2
10	180 ± 9,5	175 ± 8,0	156 ± 11,2	143 ± 5,1	90 ± 6,3
<i>Depois de 20 Dias</i>					
2,5	139 ± 8,5	120 ± 5,4	119 ± 6,8	116 ± 8,3	115 ± 7,6
5	147 ± 9,3	104 ± 5,3	100 ± 3,4	96 ± 6,3	92 ± 2,4
7,5	169 ± 6,1	131 ± 9,7	96 ± 10,0	65 ± 6,4	63 ± 5,2
10	178 ± 5,5	155 ± 6,8	106 ± 8,3	93 ± 5,1	60 ± 6,3
<i>Depois de 30 Dias</i>					
2,5	136 ± 3,5	115 ± 3,4	112 ± 5,1	110 ± 6,3	100 ± 8,6
5	146 ± 7,3	100 ± 10,3	95 ± 6,2	87 ± 3,9	79 ± 4,4
7,5	167 ± 4,2	110 ± 1,7	86 ± 4,7	60 ± 2,4	45 ± 9,2
10	175 ± 9,5	109 ± 3,0	56 ± 8,3	43 ± 5,1	20 ± 8,3

Fonte: Adaptado de EL-NAGGAR *et al.* (2010)

Conforme apresentado por Griffith (1977) *apud* Rodriguez-Gonzalez *et al.* (2003), para o polietileno contendo baixo teor de amido é possível obter filmes dúcteis, porém, ultrapassando 15 % m/m do teor de amido os filmes se tornaram folhas. Foi também mencionado por French (1977) *apud* Rodriguez-Gonzalez *et al.* (1984), que os grânulos de amido absorvem água resultando no inchaço do polissacarídeo. Tal resultado é explicado pela interação química entre as moléculas de água com grupos hidroxilas livres pertencentes ao amido. No entanto, o aquecimento dos grânulos inchados de amido proporcionam o cessamento das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das unidades de glicose adjacentes, eliminando a cristalinidade do amido e por fim originando propriedades gelatinantes.

Segundo Rodriguez-Gonzalez *et al.* (1984), a incorporação do agente plastificante glicerol, pode melhorar significativamente a propriedade de ductibilidade do amido em gel, quando o amido termoplástico (TPS) é capaz de escoar. Desta forma a ocorrência de misturas do TPS com outros polímeros geram comportamentos similares às típicas misturas convencionais entre polímero-polímero. É importante mencionar que a mistura em fusão do TPS foi estudada com os polímeros PE (PINOS *et al.*, 1998 *apud* RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.*, 2003), poliésteres biodegradáveis tais como policaprolactona (AVEROUS; MORO; DOLE; FRINGANT, 2000

apud RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003), poliesteramida (AVEROUS; FRINGANT, 2001 *apud* RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003), ácido poliláctico (AVEROUS; DOLE; MARTIN; SCHWACH; COUTURIER, 2001 *apud* RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003), poli (butileno adipato-co-tereftalato) (AVEROUS; DOLE; MARTIN; SCHWACH; COUTURIER, 2001 *apud* RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003), poli (adipato de butileno succinato (AVEROUS; DOLE; MARTIN; SCHWACH; COUTURIER, 2001 *apud* RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003) e poli (éter de hidróxi-éster) (WALIA; LAWTON; SHOGREN; FELKER, 2000 *apud* RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003).

A mistura entre os PEBD e o TPS proporciona partículas com maior tamanho com a elevação do teor do TPS, assim caracteriza-se uma mistura típica de polímeros imiscíveis. E também as propriedades de tração desta mistura diminuem consideravelmente quando a quantidade de TPS é aumentada. A alongação à ruptura é a propriedade mais adversamente afetada pela presença de partículas de amido termoplástico, é válido mencionar que os PE torna-se frágil com adição de 20-30% em massa do TPS e as propriedades mecânicas sofrem pequena redução seja a resistência do material, o módulo de Young e vigor no escoamento como aumento do teor do TPS acima de 10% m/m (RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.*, 1984).

Além disso, a blenda de PEBD acompanhada pelo TPS apresentou altos índices de transparência mesmo com elevada quantidade de TPS presente na composição durante a pesquisa executada. Sabe-se que as blends poliméricas imiscíveis apresentam opacidade seja pelos diferentes valores de índices de refração entre os componentes da mistura polimérica ou pelo espalhamento da luz causado pelos vazios interfaciais (RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.*, 1984).

De acordo com os resultados obtidos, Rodriguez-Gonzalez *et al.* (1984) sugeriram que a combinação do excelente contato interfacial e os valores semelhantes dos índices de refração entre os integrantes da mistura polimérica são os responsáveis pela obtenção de altos níveis de transparência (Figura 24; p.39).

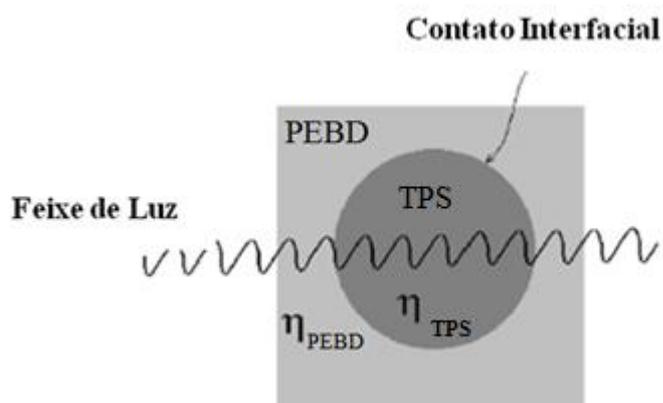


Figura 24 – Representação esquemática da interface do PEBD/TPS, sendo que os componentes possuem índices de refração semelhantes, desta forma o material apresenta níveis consideráveis de transparência.

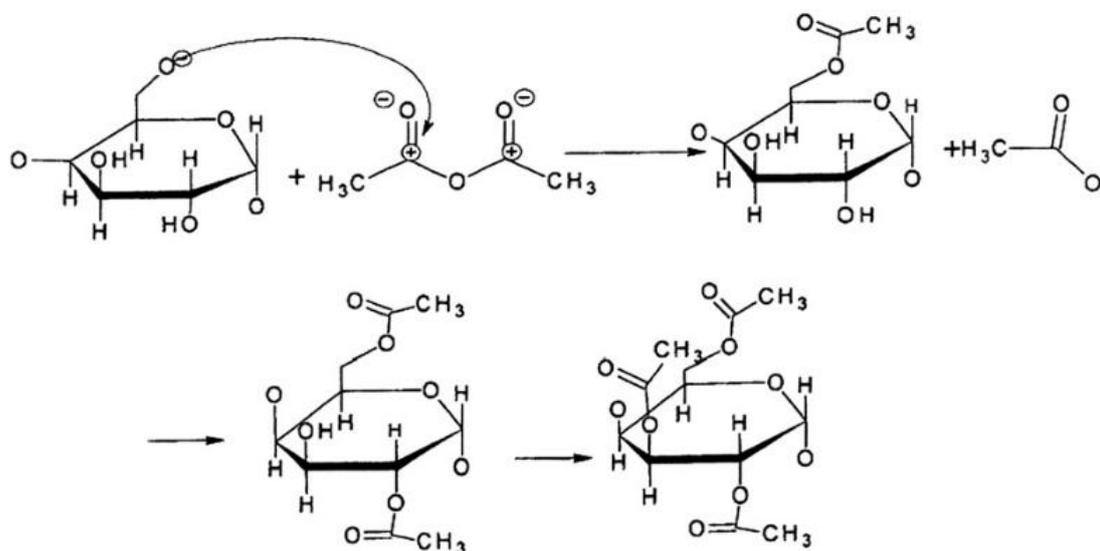
Fonte: Adaptado de Rodriguez-Gonzalez *et al.* 1984

O uso da extrusora aquecida para o processamento do amido acompanhado de água pode proporcionar quantidades importantes de amido gelatinizado, visto que o elevado cisalhamento poderá ser obtido pela extrusora rompendo os grânulos de amido (RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.*, 1984).

Sendo mencionado por Marjanovic (1994) *apud* Chandra *et al.* (1998), filmes de blendas de PEBD/Amido (10 %, 15 % e 20 % em massa de amido) úteis para empacotamento de alimentos frescos, foram avaliadas quanto a capacidade de permeabilidade ao O₂, CO₂ e gases N₂, comparados com filmes de PEBD a diferentes temperaturas. Os dados adquiridos em relação à permeabilidade de CO₂/O₂ evidenciam vantagens do filme da blenda de PEBD/Amido em comparação com o filme de PEBD, os resultados indicam dependência da temperatura de permeabilidade a partir da equação de Arrhenius.

Estudos que tem por objetivo alterar o amido nativo quimicamente para a seguir servir de aditivo na matriz de PEBD, permitiram a obtenção de resultados interessantes. Um exemplo, é a conversão obtida pela reação química de acetilação entre o amido e o anidrido acético na presença de ácido acético sob diferentes temperaturas de reação (CHI *et al.*, 2007). Segundo Chi *et al.* (2007), determinados números de grupos hidroxilas pertencentes às unidades de anidroglicose foram convertidas pelos grupos acetil. Além disso, mencionado por Boutboul *et al.* (2002) *apud* Chi *et al.* (2007), o baixo grau de substituição causada pela reação de acetilação

(Figura 25), com 0,01-0,2 m/m, o amido acetilado tornou-se aplicável na formação de filmes, ligantes, aderentes, espessantes, estabilizantes e texturização.



**Figura 25 – Reação química de acetilação do amido.
Fonte: Adaptado de Andrade (2012)**

Como informado por Aburto *et al.* (1999) *apud* Chi *et al.* (2007), o alto número de substituições obtidas pela reação de acetilação resultou no produto com caráter hidrofóbico e capaz de ser processado no estado fundido. Por meio da determinação das medidas do ângulo de contato, o valor médio obtido medindo-se 10 posições diferentes das amostras tanto do amido nativo como do amido acetilado, resultou que o amido acetilado apresentou maior ângulo de contato em comparação com o amido nativo, evidenciando que possui maior caráter hidrofóbico. Os grupos hidroxilas que são hidrofílicos foram substituídos por grupos ésteres de maior caráter hidrofóbico (CHI *et al.*, 2007). Assim, o uso de amido acetilado como aditivo do PEBD ou PEAD poderá resultar em embalagens capazes de isolar o alimento da umidade do meio e prolongar o tempo de validade do produto.

A pesquisa de Pedroso *et al.* (2005) que avaliou as propriedades térmicas, mecânicas e dinâmica termomecânica e morfológicos de amostras de blendas PEBD/Amido reciclado (30%, 40% e 50% m/m de amido) e de amostras de PEBD puras e comparou ambas amostras a partir dos dados obtidos pelos testes. As amostras foram avaliadas por meio do espectrômetro de absorção na região do infravermelho. De acordo com os

dados adquiridos, a amostra de PEBD/Amido reciclado mostrou bandas acentuadas na região de 1740-1715 cm^{-1} (devido ao grupo carbonila) e outro em 1464 cm^{-1} (devido às ligações duplas carbono-carbono) (Figura 26) em comparação com a amostra de PEBD puro. É importante mencionar que a formação do grupo carbonila (C=O) é oriunda do processo de degradação do PEBD/Amido reciclado e não foi detectada a degradação do PEBD virgem (PEDROSO *et al.*, 2005).

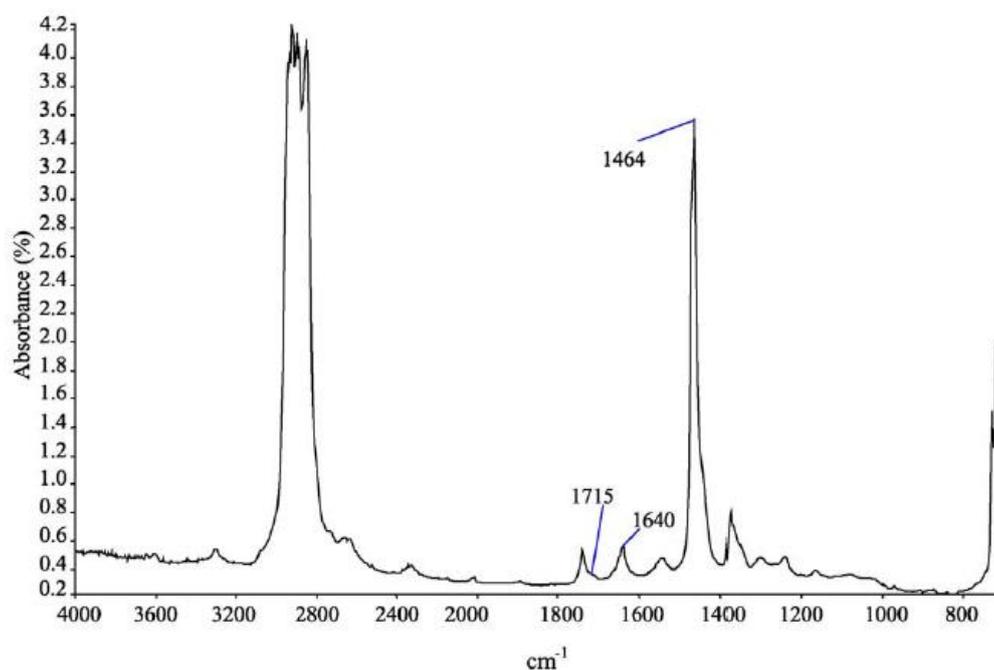


Figura 26 – Espectro Infravermelho obtido a partir da amostra de PEBD/Amido reciclado.
Fonte: Pedroso *et al.* 2005

Segundo Abd El-Rehim *et al.* (2004), é relevante mencionar que o mecanismo primário da biodegradação para polímeros de elevada massa molecular é a oxidação ou hidrólise por enzimas que transformam o polímero em grupos funcionais que favorecem a hidrofiliabilidade. Além disso, como discutido por Albertsson (1994) *apud* Abd El-Rehim *et al.* (2004), a degradação resulta em polímeros de baixo peso molecular e possuindo propriedades mecânicas pioradas.

Sendo Posey (1994) *apud* Chandra *et al.* (1998), o uso de película impermeável de blendas de PEBD/Amido no encapsulamento de fertilizante sintéticos de uréia na forma de pastilhas, controlando e maximizando a absorção da uréia pelo solo é uma alternativa, já que somente 50 % da

uréia introduzida ao solo é absorvida, enquanto o restante permanece como contaminante.

Abd El-Rehim *et al.* (2004) investigaram amostras de blendas PEBD/Amido (3, 5, 10, 15, e 25% m/m de amido) e PEBD que sofreram irradiação do UV da luz solar e a seguir estudaram suas propriedades mecânicas. Ao avaliar os dados, verificou-se que não houve mudanças significativas na resistência à tração tanto das amostras de PEBD e blendas PEBD/Amido contendo diferentes proporções de amido, com o aumento do tempo de exposição à luz solar (Figura 27). Outro dado importante de se expor é que o valor de alongação até a ruptura reduziu com o maior tempo de exposição de luz solar para ambas amostras (PEBD, a blenda PEBD/Amido).

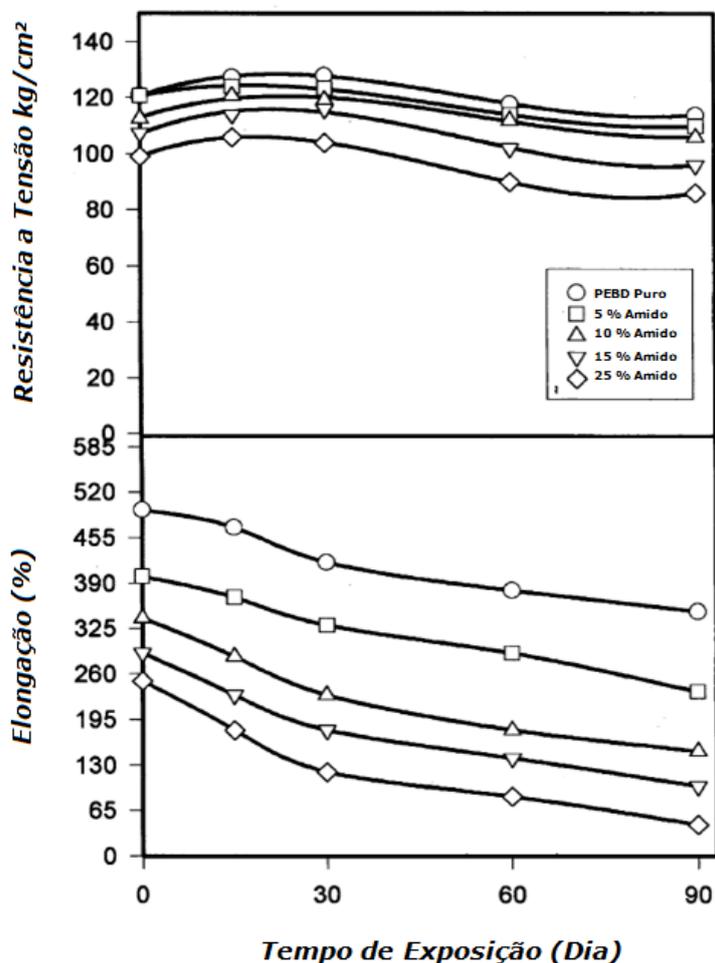


Figura 27 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV da luz solar sobre as propriedades mecânicas das blendas de PEBD e PEBD/Amido contendo diferentes quantidades de amido. Fonte: Adaptado de Abd El-Rehim *et al.* 2004

Ainda no mesmo trabalho, investigaram-se as propriedades mecânicas de amostras de PEBD e blenda PEBD/Amido (3, 5, 10, 15, e 25% m/m de amido) que foram submetidos ou não a exposição e enfim todos foram compostados em solo durante 6 meses (Figura 28) (Figura 29; p.44) (ABD EL-REHIM *et al.*, 2004).

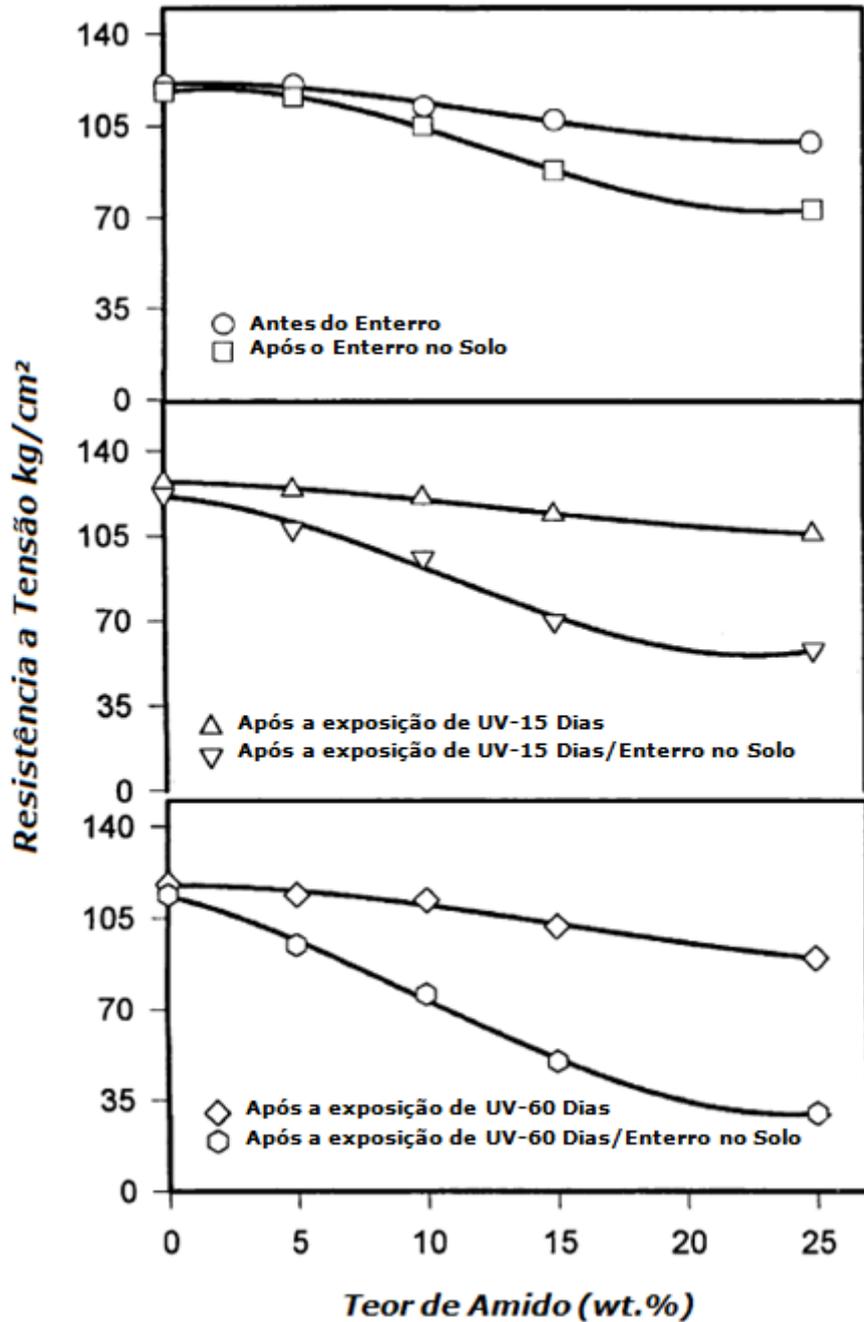


Figura 28 – Variação da resistência a tração da blenda PEBD/Amido em função da porcentagem de amido presente na blenda após a exposição à radiação UV e ou tratamento de aterramento no solo. Fonte: Adaptado de Abd El-Rehim *et al.* 2004

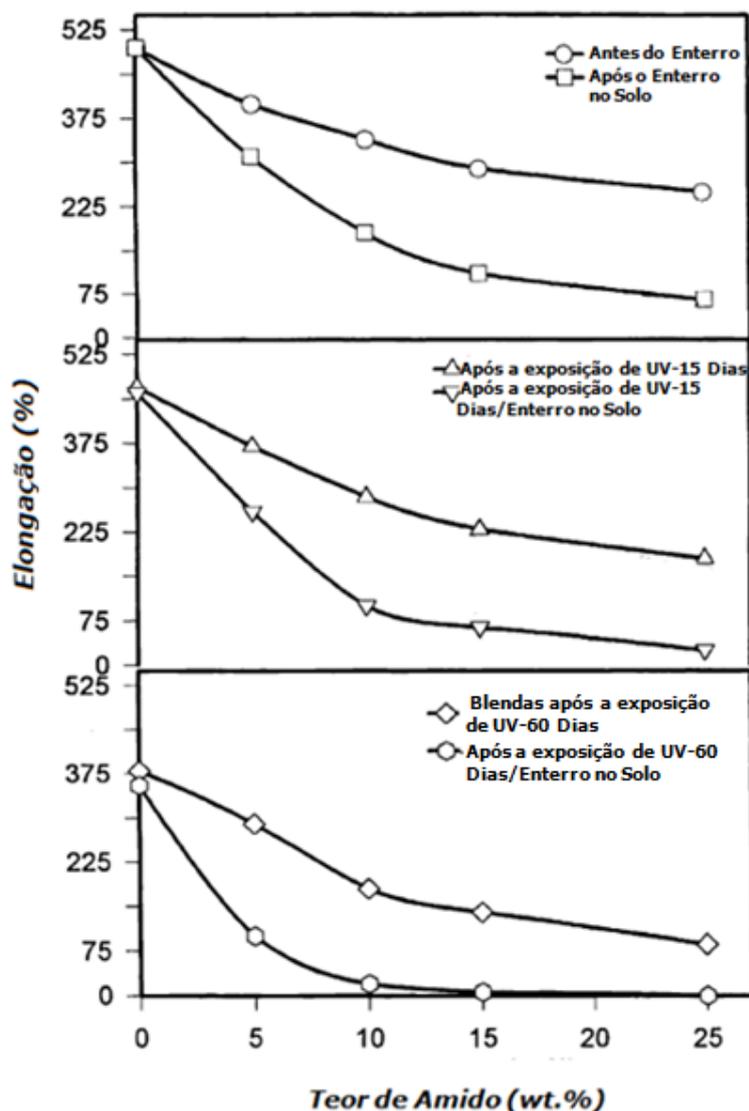


Figura 29 – Variação da porcentagem de alongação da blenda PEBD/Amido em função do teor de amido presente na blenda após a exposição à luz UV e ou tratamento de aterramento no solo.
Fonte: Adaptado de Abd El-Rehim *et al.* 2004

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que à medida que a porcentagem de amido na mistura aumenta, ocasiona-se a diminuição das propriedades mecânicas das amostras testadas. Além disso, os valores de resistência à tração e ao alongamento das amostras (blenda PEBD/Amido) que sofreram exposição à radiação UV-luz solar seguida de compostagem (resistência à tração reduzida em 20-66 % e alongação reduzida em 70-100 %, dependendo do teor de amido na blenda) no solo foram mais baixos em comparação as amostras (blenda PEBD/Amido) que se submeteram somente à compostagem (resistência a tração foi reduzida em 10-26 % e a

elongação reduzida em 40-74 %, dependendo do teor de amido na blenda) (ABD EL-REHIM *et al.*, 2004).

É relevante mencionar que as propriedades mecânicas das amostras da blenda PEBD/Amido irradiadas pelo UV da luz solar, seguidos da compostagem no solo registrou diminuição nos valores à medida que o tempo de exposição aos raios UV aumentou. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de blenda PEBD/Amido irradiadas pelo UV da luz solar e compostadas no solo durante seis meses revelam a existência de cavidades que possuem também hifas fúngicas (Figura 30) (ABD EL-REHIM *et al.*, 2004). O grau de degradação aumenta com a elevação da quantidade de amido presente na matriz.

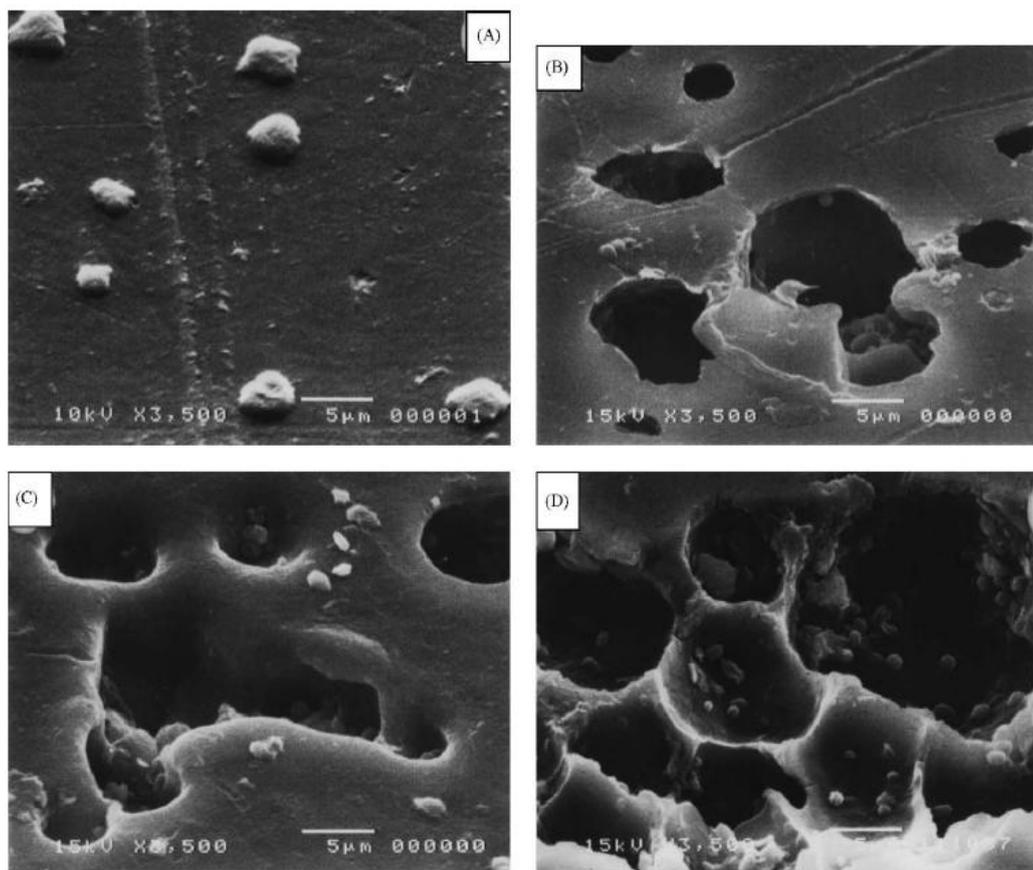


Figura 30 – Imagens obtidas por MEV de (a) não tratada (PEBD/Amido: 75/25), (b) (PEBD/Amido: 85/15) após a exposição ao tratamento de enterramento no solo, durante seis meses, (c) (PEBD/Amido: 75/25) após exposição ao tratamento de enterramento no solo, durante seis meses, (d) (PEBD/Amido: 75/25) depois da exposição à radiação UV (60 dias), seguido por tratamento de enterro no solo, durante seis meses.

Fonte: Abd El-Rehim *et al.* 2004

3. CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido reuniu conhecimentos de grande relevância no entendimento das pesquisas sobre o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, nos entraves que dificultam a tecnologia de ser empregada em escala industrial e nos fatores econômicos que tornam atraentes os investimentos no processamento de plásticos biodegradáveis.

Tendo em vista pesquisas associadas à compostagem de blendas de PEBD/Amido e os resultados obtidos pelas mesmas, entende-se como motivador continuar a investigação de novas propostas de elaboração de blendas economicamente interessantes, capazes de efetuarem com êxito o ciclo de vida de embalagens, por exemplo, embalagens de alimentos que não agridam o meio ambiente.

Enfim, pode-se sugerir como propostas de novas monografias estudos: a) avaliação das quantidades de CO₂ liberados em ensaios de compostagem de blendas de PEBD/Amido apresentando amido tratado com reagentes orgânicos capazes de favorecerem a degradação da amostra, b) investigação de microorganismos mais eficientes na degradação da blenda de PEBD/Amido e c) elaboração de novas propostas de processamento da blenda de PEBD/Amido focando economia de custos e alta eficiência na produção.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-REHIM, H.A.; HEGAZY, E.S.A.; ALI, A.M.; AHMED, A.M. Synergistic Effect of Combining UV-Sunlight-Soil Burial Treatment on the Biodegradation Rate of LDPE/Starch Blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 163, p. 547-556, 2004.

ABRE; FGV. Estudo macroeconômico da embalagem **ABRE / FGV. Associação Brasileira de Embalagem**, São Paulo, 01 agosto 2013. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>>. Acesso em: 17 nov. 2013.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri: Manole, p. 19-27, 2007.

ANDRADE, L. P. **Amidos modificados e estabilizantes na qualidade do pão de queijo de massa congelada durante o armazenamento**. 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/476/1/DISSERTACAO_Amidos%20modificados%20e%20estabilizantes%20na%20qualidade%20do%20p%C3%A3o%20de%20queijo%20de%20massa%20congelada%20durante%20o%20armazenamento>. Acesso em: 23 fev. 2012.

ASHBY, M. F. **Engenharia de Materiais**, v.2. 3º ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

BUENO, R. L. C. **Estudo da Biodegradação e do Potencial de Utilização de Polilactato (PLA) como Embalagem para Alimento Fermentado**. 2010. Disponível em: <http://proxy.furb.br/tede/tde_arquivos/TDE-2010-07-26T065019Z-612/5/TDE-2012-03-02T144903Z-741/Publico/Diss%20Roberto%20Lucio%20Correa%20Bueno.pdf>. Acesso em: 18 dez. 2013.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 7º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, p. 1273-1335, 1998.

CHI, H.; XU, K.; WU, X.; CHEN, Q.; XUE, D.; SONG, C.; ZHANG, W.; WANG, P. Effect of Acetylation on the Properties of Corn Starch. **Food Chemistry**, n. 106, p. 923-928, 2008.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n. 13, p. 1-13, 2003.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

EL-NAGGAR, M.M.A.; FARAG, M.G. Physical and Biological Treatments of Polyethylene–Rice Starch Plastic Films. **Journal of Hazardous Materials**, n. 176, p. 878–883, 2010.

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

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. 2007. Disponível em: <http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/comportamentoabrasao_flaviocid.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2014.

GRANDE, R. **Estudo e desenvolvimento de blendas ternárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli (álcool vinílico) e quitosana**. 2010. Disponível em: <http://www.bdt.d.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3765>. Acesso em: 23 fev. 2014.

HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos Diferentes Tipos de Microestruturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Anais...** São Pedro: Instituto de Química, 2000. Disponível em: <<http://gppol.iqm.unicamp.br/Congressos/14CBECIMAT/TC401-024.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

KLEMCHUK, P. P. Degradable Plastics: A Critical Review. **Polymer Degradation and Stability**, n. 27, p. 183-202, 1990.

LEHNINGER, A. L. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 3º ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. 2º ed. São Paulo: Blüncher, 1999.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F.J. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo: Blucher, p. 74-114, 1995.

PEDROSO, A.G.; ROSA, D.S. Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Recycled LDPE/Corn Starch Blends. **Carbohydrate Polymers**, n. 59, p. 1–9, 2005.

PSOMIADOU, E.; ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C.G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable Films Made from Low Density Polyethylene

(LDPE), Wheat Starch and Soluble Starch for Food Packaging Applications Part 2. **Journal Carbohydrate Polymers**, n. 33, p. 227–242, 1997.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F.J.; RAMSAY, B.A. High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: a Sustainable Alternative to Pure Polyethylene. **Polymer**, n. 44, p. 1517–1526, 2003.

ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311–317, 2002.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**, v.2. 2º ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994.

SANTOS, A. C.C. **Avaliação das Propriedades e Aplicações do Polietileno de Ultra-Alto peso molecular (PEUAPM)**. 2011. Disponível em: <http://www.pei.ufba.br/novo/uploads/biblioteca/TCC_final_Ana_Cecilia.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2014.

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review. **Biotechnology Advances**, n. 26, p. 246–265, 2008.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica**, v.2. 8º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

VIEIRA, M.G.A.; SILVA, M.A.; SANTOS, L.O. Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. **European Polymer Journal**, n. 47, p. 254–263, 2011.

VINHAS, G.M.; ALMEIDA, Y.M.B.; LIMA, M.A.G.A. Estudos das Propriedades e Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster/Amido Submetidas ao Ataque Microbiano. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1584–1588, 2007.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. **Progress in Polymer Science**, n. 31, p. 576–602, 2006.