

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO DEPARTAMENTO  
DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

HENRIQUE ISSAMU TAGUCHI

**Compositos poliméricos baseados em resíduos agroindustriais como aditivos  
biodegradáveis**

São Paulo

2023

HENRIQUE ISSAMU TAGUCHI

**Compósitos poliméricos baseados em resíduos agroindustriais como aditivos  
biodegradáveis**

Trabalho de Formatura do curso apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizabeth Grillo Fernandes

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Versão revisada



#### Catálogo-na-publicação

Taguchi, Henrique Issamu

Compósitos poliméricos baseados em resíduos agroindustriais como aditivos biodegradáveis / H. I. Taguchi -- São Paulo, 2023.

50 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Polietileno 2.Erva-mate 3.Compósito 4.Aditivo verde I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família por ter sempre me apoiado. Sempre me deu força para superar grandes obstáculos e dificuldades.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes por ter me orientado neste trabalho e por ter me proporcionado conhecimentos e experiências práticas na área de plásticos e polímeros.

Destaco também a Eng. Gracyelly Nuves Leocádio por ter apoiado em muitas caracterizações e por ter oferecido suporte técnico no laboratório.

Agradeço a todos os professores, instituições e empresas envolvidos que me deram a oportunidade de realizar caracterizações nos seus laboratórios e ofereceram materiais para este trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), à Universidade de São Paulo (USP) e aos professores pelos conhecimentos em diversos temas de engenharia.

## Resumo

No presente trabalho, a erva-mate (*Ilex paraguarienses*) tostada e posteriormente moída foi incorporada ao polietileno de baixa densidade, e processada para a obtenção de uma lâmina de compósito polimérico com a finalidade de estudar a possibilidade de o material substituir o pró-degradante comercial usado no plástico biodegradável. A lâmina foi exposta ao reator biológico proveniente do Conjunto Residencial e do Restaurante Central da USP e mensalmente foram feitas caracterizações da lâmina por meio da observação morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da modificação do ângulo de contato e da estrutura química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), de termogravimetria (TGA) e perda de massa através de pesada em balança analítica. Os resultados de dois meses apontam indícios de degradação do material, mas a velocidade do processo ainda é baixa. Portanto, dado ao curto tempo de exposição ao lodo, não foi possível concluir sobre o efeito da erva-mate na biodegradação do novo compósito polimérico.

**Palavras-chave:** Biodegradação. Erva-mate. Lodo. Polietileno de baixa densidade. Pró-degradante.

## **Abstract**

In this study, the toasted and afterwards ground mate-herb (*Ilex paraguarienses*) was incorporated in low density polyethylene, and processed to obtain a sheet of polymeric composite in order to evaluate whether the material could replace the commercial pro-degradant used in biodegradable plastics. The sheet was exposed to sludge from Conjunto Residencial e do Restaurante Central da USP and characterizations were carried out every month based on the morphological observation using scanning electron microscopy (SEM), change in contact angle, chemical structure using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and mass loss using analytical balance. The results obtained in two months indicate that there are signs of degradation, however, the degradation rate is still low. Therefore, due to the reduced degradation period, the pro-degradant effect of mate-herb was not verified in this study.

**Keywords:** Biodegradation. Mate-herb. Sludge. Low density polyethylene. Pro-degradant.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Evolução de produção de plásticos com base nos setores.....	4
Figura 2 - Classificação dos bioplásticos com base na biodegradabilidade e a fonte .....	12
Figura 3 - Planejamento de mistura com restrição para os compósitos contendo PEBD e EM-t .....	19
Figura 4 - Tanque utilizado no experimento de degradação em lodo.....	20
Figura 5 - Montagem dos suportes com as amostras E8C2 (A) e E5C2M3 (B) .....	22
Figura 6 - Montagem em tandem de dois suportes contendo as amostras E8C2 (A) e E5C2M3 (B) ..	22
Figura 7 - Código gráfico para reposição das lâminas a base de PEBD nos suportes .....	23
Figura 8 - Superfície superior (à esquerda) e inferior (à direita) da lâmina .....	25
Figura 9 - Imagens MEV das superfícies das lâminas: E5C2M3 original (50000 X) (a); E8C2 original (25000 X) (b); E5C2M3 1 mês (25000 X) (c); E8C2 1 mês (25000 X) (d); E5C2M3 2 meses (24000 X) (e); E8C2 2 meses (25000 X) (f) .....	29
Figura 10 - Imagens MEV das amostras controle e as tratadas por microalgas: controle (640X) (a); PEBD tratadas com a microalga <i>U. africanum</i> por 30 dias (1800X) (b) .....	30
Figura 11 - Variação da massa dos materiais poliolefinicos em função do tempo de degradação no lodo.....	33
Figura 12 - Variação percentual de massa no meio aquático.....	33
Figura 13 - Espectro de FTIR da amostra E8C2.....	38
Figura 14 - Espectro de FTIR da amostra E5C2M3.....	39
Figura 15 - Espectro de E8C2 no mês 1 da face superior e inferior .....	40
Figura 16 - Espectro de E5C2M3 no mês 1 da face superior e inferior .....	41
Figura 17 - Curvas simuladas e experimentais de perda de massa de .....	42
Figura 18 - Curvas simuladas e experimentais de perda de massa de E8C2 em função da temperatura .....	43
Figura 19 - Curvas de perda de massa em função da temperatura .....	44

## Lista de Esquemas

Esquema 1 - Representação esquemática da combinação (acima) e desproporcionamento (abaixo)	10
Esquema 2 - Biodegradação anaeróbica e aeróbica .....	11
Esquema 3 - Reações químicas envolvendo a degradação.....	15
Esquema 4 - Fórmula para determinação de variação de massa das amostras .....	31

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Participação de cada polímero nos setores.....	5
Tabela 2 - Principais tipos, exemplos e funções de aditivos .....	7
Tabela 3 - Composição química da erva-mate .....	16
Tabela 4 - Macronutrientes na folha do mate em função do tempo, fertilizante, tipo e a presença de luz solar .....	17
Tabela 5 - Micronutrientes na folha do mate em função do tempo, fertilizante, tipo e a presença de luz solar .....	17
Tabela 6 - Composição proporcional dos compósitos contendo PEBD e EM-t.....	19
Tabela 7 - Material utilizado na termogravimetria e suas respectivas composições.....	26
Tabela 8 - Variação de massa das amostras E8C2 e E5C2M3 em função do período exposto ao lodo .....	32
Tabela 9 - Ângulos de contato em função do tempo de degradação .....	34
Tabela 10 - Ângulos de contato em função do tempo de degradação .....	35
Tabela 11 - Teste t de student para o ângulo de contato das amostras antes da degradação .....	35
Tabela 12 - Teste t de student para o ângulo de contato das amostras depois de 1 mês no meio de degradação.....	36
Tabela 13 - Ângulo de contato do PEBD em função do tempo de degradação e culturas de micro-organismos .....	37

## Lista de abreviaturas e siglas

AM	Ácido maleico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATH	Alumínio tri-hidratado
ATP	Trifosfato de adenosina
DBO	Demanda biológica de oxigênio
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IF	Índice de fluidez
MBR	<i>Membrane Bioreactor</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBS	Polibutileno succinato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno linear de baixa densidade
PET	Politereftalato de etileno
PHA	Polihidroxicanoatos
P3HB	Poli(3-hidroxi butirato)
PLA	Poliácido láctico
PMMA	Polimetacrilato de metila
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTT	Politereftalato de trimetileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
TGA	Termogravimetria
TPC-ET	Elastômetro copoliéster-termoplástico

# Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica .....	3
2.1	Plásticos.....	3
2.1.1	Polioléfinas e biodegradabilidade .....	5
2.1.2	Aditivos das poliolefinas .....	6
2.1.3	Poliétileno de baixa densidade (PEBD) .....	8
2.2	Biodegradação .....	11
2.2.1	Aspecto geral .....	11
2.2.2	Micro-organismo.....	13
2.3	Pró-degradantes e mecanismo de aceleração da degradação abiótica por íons metálicos.....	15
2.4	Erva-mate.....	16
3	Materiais e Métodos .....	18
3.1	Materiais.....	18
3.2	Preparação das lâminas do compósito PEBD/EM-t .....	18
3.3	Biodegradação pela exposição em lodo .....	20
3.3.1	Suportes para os compósitos utilizados no experimento de biodegradação.....	21
3.3.2	Acompanhamento da biodegradação .....	23
3.3.3	Pesagem.....	24
3.4	Caracterizações .....	24
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	24
3.4.2	Ângulo de contato .....	24
3.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.4.4	Termogravimetria .....	26
4	Resultados e discussões .....	27
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	27
4.2	Varição da massa.....	31
4.3	Ângulo de contato .....	34
4.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.5	Termogravimetria (TGA).....	41
5	Conclusões.....	45
6	Referências .....	46

## 1 Introdução

O acúmulo de lixo na cidade é um problema que causa enorme impacto não só de caráter ambiental, mas também social, econômico e sanitário. Em 2018, foram geradas 79 milhões de toneladas de lixo no Brasil, dos quais 92% foram coletados. No entanto, o cenário atual se mostra preocupante, pois, 59,5% de resíduos sólidos foram destinados ao aterro sanitário, e os demais 40,5% foram descartados nos lixões ou aterros controlados, que não dispõem de sistemas para reduzir o dano ao meio ambiente. [1]

Um dos grandes desafios do Brasil é com relação à reciclagem de plásticos. Os materiais mais coletados nos anos de 2017 e 2018 foram os papéis com a participação acima de 60% sobre o volume total, seguidos por plásticos, que corresponderam a aproximadamente 17%. [2] No entanto, estudos apontam a discrepância entre o consumo alto de materiais plásticos e a sua taxa de reciclagem baixa. Apenas 1,2% de toda produção é reciclada, e destaca-se também a poluição do ambiente marinho decorrente do despejo dos plásticos no mar brasileiro. [3]

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um material termoplástico, leve e versátil com extensa aplicação no setor de embalagens. Por conta da praticidade e do custo de fabricação baixo, os plásticos a base de PEBD são produzidos em grande escala para atender a demanda crescente de consumo. Um aspecto a ser destacado é que as embalagens e produtos constituídos de PEBD apresentam resistência à biodegradação, que é uma característica desejável para fins de conservação e redução de danos ao produto pelo meio externo. Uma desvantagem associada a ele, é que o lixo gerado pode permanecer mais tempo no ambiente, e destruir o *habitat* dos animais marinhos.

Os microplásticos são pequenos fragmentos, fibras e grânulos de plásticos que vêm preocupando a comunidade científica. Muitos pesquisadores apontam que os microplásticos são materiais que podem representar enorme risco a saúde, mas são unânimes em afirmar que o efeito real no organismo humano é pouco conhecido. [4–6] Estudos relacionados à

saúde vêm ganhando relevância, pois os peixes e frutos do mar, muitos deles vivendo na região comprometida, são alimentos consumidos regularmente pelos humanos.

Considerando que os microplásticos são, também, uma consequência direta do descarte inadequado de plásticos, quando chegam nos mares acumulam-se em certas regiões dos oceanos para formar “ilhas de plásticos”. [7] A mais famosa é a *Great Pacific garbage patch*, que se encontra na área delimitada pelo Giro do Pacífico Norte (NPG). A “ilha” é composta por microplásticos, que estão no estado avançado de fragmentação, e macroplásticos, que são maiores e mais facilmente identificáveis a olho nu. O problema é agravado pelo fato de muitos plásticos não serem biodegradáveis, o que aumenta a chance de um ser marinho ingerí-las ou se enredar nas sacolas e embalagens. Estima-se que 80% de todos os plásticos presentes no oceano tenham origem terrestre, e 20% das embarcações e dos barcos. [7]

Diante desse cenário, os plásticos biodegradáveis aditivados com pró-degradantes podem ser uma alternativa para mitigação desses efeitos. Os pró-degradantes são compostos que aceleram o processo de biodegradação e favorecem os ataques por micro-organismos, e muitos deles são a base de metal de transição. Esses plásticos se decompõem mais rapidamente quando expostos à radiação solar e oxigênio, reduzindo-se assim, o impacto que o material causa na flora e fauna. No entanto, a participação desse tipo de plástico no setor ainda é pequena devido ao maior custo de fabricação em comparação com os plásticos convencionais, o que dificulta a difusão no mercado.

Os tipos de pró-degradantes não muito explorados pelo mercado são aqueles orgânicos e naturais. Um possível candidato para tal aplicação é o *Ilex paraguarienses*, popularmente conhecido como erva-mate. A planta é rica em íons metálicos responsáveis pela biodegradação dos plásticos. Mas, os resíduos da indústria de bebida que surgem ao longo do beneficiamento de erva-mate são destinados à caldeira para queima por terem baixo valor

agregado. [8] Acredita-se, portanto que o uso dela como substituto do pró-degradante comercial possa contribuir para reduzir o custo dos plásticos biodegradáveis, e ao mesmo tempo aproveitar o potencial dos resíduos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de utilizar a erva-mate como pró-degradante verde, provenientes dos resíduos da indústria de bebidas, no filme de PEBD. O projeto buscou realizar caracterização física e química tradicionais dos filmes para estudar o comportamento do material ao longo da degradação no reator biológico.

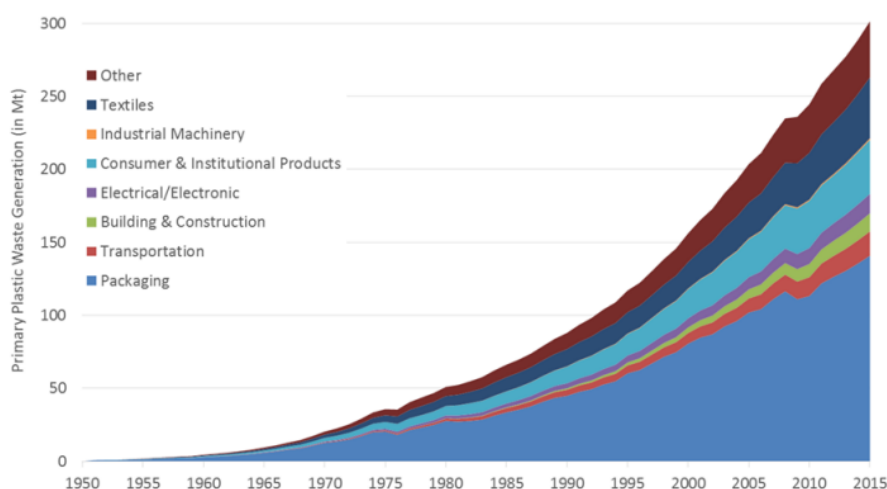
## **2 Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Plásticos**

As palavras “plásticos” e “polímeros” são utilizadas de modo indistinto e não há definição rigorosa que seja amplamente aceita. Os polímeros são moléculas grandes ou macromoléculas compostas por unidades repetitivas. Assim, os plásticos, comumente, se referem aos materiais comerciais que contêm não apenas o polímero, mas também aditivos tais como corantes, estabilizantes, auxiliares de processamento entre outros componentes necessários para tornar o material estável. [9]

A produção de plásticos em grande escala aconteceu após a Segunda Guerra Mundial na década de 1950, quando o material começou a ser usado amplamente fora da aplicação militar. E a produção global de resinas e fibras saltou de 2 milhões de toneladas em 1950 para 380 milhões de toneladas em 2015. Como consequência do rápido crescimento do uso de plásticos no setor de embalagens, a sua participação nos resíduos sólidos dos municípios aumentou de menos de 1% em 1960 para mais de 10% em 2015 nos países ricos e intermediários. [10] A Figura 1 ilustra o crescimento exponencial de plásticos em cada setor:

Figura 1 - Evolução de produção de plásticos com base nos setores



Fonte: Geyer, R. e Jambeck, K. L. [10]

Os polímeros mais produzidos são polietileno (PE) com 36% do total produzido, polipropileno (PP) com 21%, e poli(cloreto de vinila) (PVC) com 12%, seguidos por poli(tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PU) e poliestireno (PS) cada um com menos de 10% de participação. Desta forma, os sete grupos de polímeros da Tabela 1 correspondem à 92% de plásticos produzidos até os anos recentes. Além disso, aproximadamente 42% de todos os plásticos são voltados para a produção de embalagens, que são predominantemente compostas por PE, PP e PET. O segundo setor industrial que mais consome plásticos é o da construção com 19% de participação e é responsável também pelo consumo de 69% de produtos a base de PVC. [10] A mesma propriedade que faz com que os plásticos sejam utilizados em inúmeras aplicações – durabilidade, resistência à degradação – também dificulta a assimilação desses materiais pela natureza. [10] Apesar disso, o grande problema é que muitos itens plásticos são usados apenas uma vez e são descartados – sacolas plásticas, copos, brinquedos, canudos, tubos molhados etc. [11] Além disso, 12% de todos os plásticos descartados entre 1950 e 2015 foram incinerados e 6% reciclados, dos quais apenas 10% foram reciclados mais de uma vez. [10]

Tabela 1 - Participação de cada polímero nos setores

Setor	LDPE, LLDPE	HDPE	PP	PS	PVC	PET	PUR	Outros	Total
Transporte	0,1%	0,8%	2,6%	0,0%	0,3%	0,0%	1,6%	1,4%	6,7%
Embalagens	13,5%	9,3%	8,2%	2,3%	0,9%	10,1%	0,2%	0,1%	44,8%
Construção	1,1%	3,3%	1,2%	2,2%	8,1%	0,0%	2,4%	0,5%	18,8%
Elétrico	0,5%	0,2%	0,9%	0,6%	0,4%	0,0%	0,4%	1,0%	3,8%
Consumo	2,9%	1,7%	3,8%	1,8%	0,6%	0,0%	1,0%	0,2%	11,9%
Indústria	0,2%	0,1%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,3%	0,0%	0,8%
Outros	1,7%	0,9%	4,2%	0,7%	1,4%	0,0%	2,5%	1,7%	13,2%
<b>Total</b>	<b>20,0%</b>	<b>16,3%</b>	<b>21,0%</b>	<b>7,6%</b>	<b>11,8%</b>	<b>10,2%</b>	<b>8,2%</b>	<b>4,9%</b>	<b>100,0%</b>

Fonte: Geyer, R. e Jambeck, K. L. [10]

### 2.1.1 Poliolefinas e biodegradabilidade

As poliolefinas são polímeros originados de monômeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados contendo dupla ligação carbono-carbono reativo. [12] O PE e o PP se enquadram nessa categoria e são resistentes aos ataques microbiológicos. As estratégias que normalmente são adotadas para aumentar a biodegradabilidade são adicionar materiais de fontes naturais biodegradáveis como o amido, substâncias foto-sensíveis e aditivos pró-degradantes. [13]

A partir dos estudos extensos das cargas biodegradáveis para termoplásticos foi concluído que o amido é um aditivo que apresenta boa relação custo-benefício com o potencial para a aplicação comercial. [14] As fontes industriais de amidos provêm de milho, algodão, batata tapioca e arroz.

Ele é um material barato e está disponível no mercado em excesso nos EUA e na Europa. Além disso, ele pode ser usado como uma carga natural nos plásticos tradicionais, especialmente nas poliolefinas. Em uma mistura polimérica, o consumo do amido por parte dos micro-organismos ocasiona aumento de porosidade, formação de cavidades e perda de integridade da matriz polimérica. Geralmente, a porcentagem do amido no sistema é baixa

(6-15%) e a degradação total dos materiais é atingida quando se usa um composto de metais de transição solúvel na matriz polimérica como um aditivo pró-degradante. [13]

Para superar a dificuldade de determinados polímeros sofrer degradação seja ela térmica, fotoquímica, por radiação UV, e por hidrólise, as poliolefinas são aditivadas com compostos químicos para promoverem a redução do tamanho da cadeia por meio do processo químico além de gerar novas funcionalidades nelas. Isso se torna especialmente importante no PE, pois as moléculas dele contêm apenas ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, em que não há centros que sofrem ataques nucleofílicos e eletrofílicos, o que torna o polímero altamente resistente, sobretudo às reações por radicais. [15]

### **2.1.2 Aditivos das poliolefinas**

O aditivo é definido por *Plastics Europe: Association of Plastics Manufacturers* como uma substância que é propositadamente adicionada no plástico para atingir efeito físico ou químico durante o processamento do plástico ou no produto final. [16]

Existem diversos tipos de aditivos e cada um desempenha funções diferentes nos polímeros em fases distintas do material. Os principais tipos, exemplos e as suas funções estão mostrados na Tabela 2: [17]

Tabela 2 - Principais tipos, exemplos e funções de aditivos

Tipo	Exemplos	Características
<i>Fillers</i> e cargas minerais	Carbonato de cálcio, talco, mica	Aumentar a rigidez e dureza
Reforço de fibras	Aramida, carbono, vidro, fibras naturais	Usados como fibras curtas, longas e esféricas para aumentar a resistência mecânica
Colorante	Pigmentos, cores líquidas	Adicionados em pó ou líquido, fácil mistura
Pigmentos brancos e pretos	Negro de fumo, dióxido de titânio	Aumentar a resistência a UV e condutividade elétrica (apenas o negro de fumo)
Estabilizantes térmicos e antioxidantes	Antioxidantes e estabilizantes	Usados para impedir a oxidação do polímero sob calor durante o processamento ou uso
Estabilizantes de UV	Absorvedor de UV	Usado para impedir a oxidação do produto final exposto a radiação solar
Retardante de chama	Aditivos e outros sistemas	Usado para evitar a ignição do polímero
Antiestáticos	Aditivos antiestáticos	Usado para aumentar a condutividade elétrica
Sistema de cura para termofixo	Acelerador, agentes de cura e catalisador	Usados para iniciar e controlar o processo de cura das resinas
Plastificantes	Principalmente ftalato	Usado principalmente no PVC para aumentar a processabilidade e flexibilidade.
Modificador de processo	Lubrificantes, nucleantes	Usado para a melhoria de mistura e controle de viscosidade
Lubrificantes	Lubrificantes	Usado para a melhoria de processamento

Fonte: Murphy. J [17]

Os aditivos utilizados em grandes volumes nas poliolefinas e em outros polímeros são as cargas inorgânicas, que corresponde a mais da metade do mercado de aditivos. As cargas mais usadas são carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxido de titânio, talco e alumínio tri-hidratado (ATH) que é um retardante de chama. Nos EUA o volume do carbonato de cálcio para plásticos

em 2007 (1,7 milhões de toneladas) superou o volume de todas as demais cargas juntas. Por outro lado, o ATH apresenta o maior crescimento anual com 5,5 – 7%, em comparação com as outras cargas com o aumento de 2 – 5%. [18]

O consumo de aditivos de desempenho (*performance*) tais como anti-oxidantes, foto-estabilizante, antiestéticos e outros aditivos funcionais, que são misturados em menor quantidade também está crescendo. As poliolefinas consomem mais da metade de anti-oxidantes que são utilizadas em plásticos, sendo que dois terços são consumidos por produtores de resinas e um terço por empresas de aditivação. [18]

Combinar os termoplásticos e material natural para formar um compósito vem ganhando atenção nas últimas décadas. Além de ter bom custo-benefício, este é uma forma de eliminar os resíduos agrícolas e reduzir a dependência nos produtos derivados de petróleo. [19] Por exemplo, os termoplásticos reforçados por fibras naturais são considerados materiais que amenizam impactos ambientais pelo fato de conter cargas naturais tais como linho, cânhamo e serragem de madeira substituindo as cargas sintéticas tais como fibras de vidro, de carbono e de aço. [20]

### **2.1.3 Polietileno de baixa densidade (PEBD)**

A molécula de polietileno é composta por longa cadeia principal de carbonos covalentemente ligados, sendo que em cada um deles há um par de átomos de hidrogênio; a fórmula química dessa estrutura é  $(C_2H_4)_n$ . No polietileno de baixa densidade (PEBD) a molécula contém cadeias curtas e longas. Aquelas mais curtas são compostas majoritariamente por etil e butil que podem estar próximas entre si. [21]

Existem várias arquiteturas moleculares que são comercializadas por mais de 70 anos, o que deu origem aos diferentes tipos de homopolímeros e copolímeros de polietileno. Eles podem ser classificados em 11 grandes categorias: [22]

- Polietileno de baixa densidade;
- Copolímero de etileno acetato de vinila;
- Copolímeros de acrilatos;
- Copolímero de ácido;
- Ionômeros;
- Polietileno de alta densidade;
- Polietileno de ultra alto peso molecular;
- Polietileno linear de baixa densidade;
- Polietileno de ultra baixa densidade;
- Polietileno homogêneo produzido via catálise de sítio único;
- Copolímero de bloco olefínico

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%) com a temperatura de fusão entre 110 e 115 °C [23] e é produzido por autoclave ou tecnologia tubular, por meio de polimerização por radicais livres. [22]

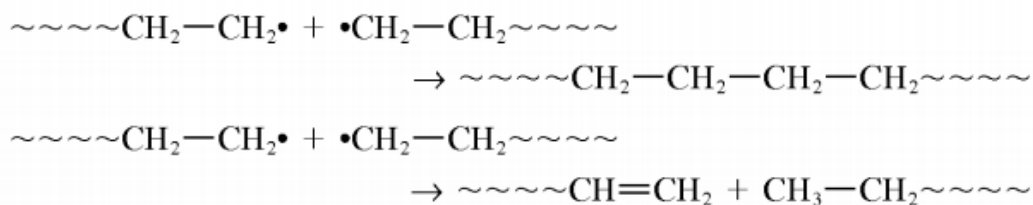
O processo envolvido na produção é relativamente simples, sendo que é necessário ter apenas fontes apropriadas para radicais livres e condições de alta temperatura e pressão. Assim, o processo de iniciação consiste na produção de radicais livres a partir de moléculas tais como oxigênio e peróxidos orgânicos, onde os radicais, por sua vez, abstraem o hidrogênio do etileno, dando início à polimerização. [23]

Ainda sobre os processos de polimerização, na fase de propagação as moléculas que possuem radicais livres na extremidade da cadeia se aproximam dos monômeros por efeito da alta pressão do sistema e reagem com eles. Nessa condição, a ramificação surge quando o radical abstrai o átomo de hidrogênio da cadeia preexistente de polietileno, e a transferência intramolecular de radical resulta nas cadeias de ramificação curta e a intermolecular nas cadeias de ramificação longa. A frequência e o tipo de

ramificação é controlada por condição de polimerização, logo as propriedades finais podem ser controladas até certo ponto por meios reacionais. [24]

Sobre os aspectos reacionais, a terminação acontece quando os dois radicais se encontram e reagem, e um deles pertence à cadeia ativa de crescimento. Quando as duas cadeias em crescimento se encontram, isso pode resultar no acoplamento das cadeias, dando origem a uma única molécula de polímero ou no desproporcionamento deixando as duas moléculas separadas (Esquema 1). [24]

Esquema 1 - Representação esquemática da combinação (acima) e desproporcionamento (abaixo)



Fonte: Peacock, A.J [24]

O PE é um material tenaz e flexível que é quimicamente inerte e com alta resistência elétrica. Por outro lado, ele apresenta instabilidade dimensional sob a carga contínua e baixa temperatura de amolecimento. Por este motivo, este é muito útil nas aplicações com produtos de vida útil curta e com pouca tensão tais como embalagens para alimentos, recipiente para armazenamento e tubos, mas pouco efetivo para ser usada como resina de engenharia ou nas aplicações que exige estabilidade térmica. [24]

O PEBD apresenta um bom equilíbrio entre a propriedade mecânica e óptica, além da boa processabilidade e baixo custo. Além disso, ele pode ser processado por diferentes métodos para diversas aplicações. [25] São exemplos a moldagem por sopro, extrusão, e injeção para a fabricação de filmes finos, produtos ociosos, fibras e itens consumidos diariamente. [26] Devido a estas características, ele corresponde à uma parcela significativa de mercado de plásticos no Brasil e em termos de resinas consumidas no país, sendo que a sua porcentagem atingiu 33,3% em 2019, com a participação de

12,7% de polietileno de alta densidade (PEAD), 11,8% de polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) e 8,8% de PEBD. [27]

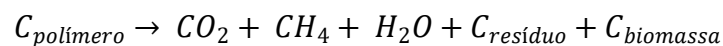
## 2.2 Biodegradação

### 2.2.1 Aspecto geral

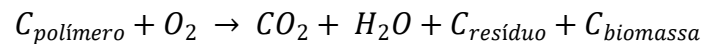
A biodegradação pode ser definida como uma degradação causada por micro-organismos e suas enzimas em ambientes aeróbicos e anaeróbicos. [28] Do ponto de vista químico, as 2 reações do Esquema 2 são fundamentais para definir o processo: [13]

Esquema 2 - Biodegradação anaeróbica e aeróbica

*Reação anaeróbica*



*Reação aeróbica*



Fonte: Bastioli, C. [13]

O  $C_{polímero}$  do Esquema 2 representa o polímero ou fragmentos decorrentes de qualquer mecanismo de degradação. Uma biodegradação completa é atingida quando a mineralização é estabelecida e o carbono presente na cadeia polimérica é convertido em gases e sais pela ação dos micro-organismos. [13]

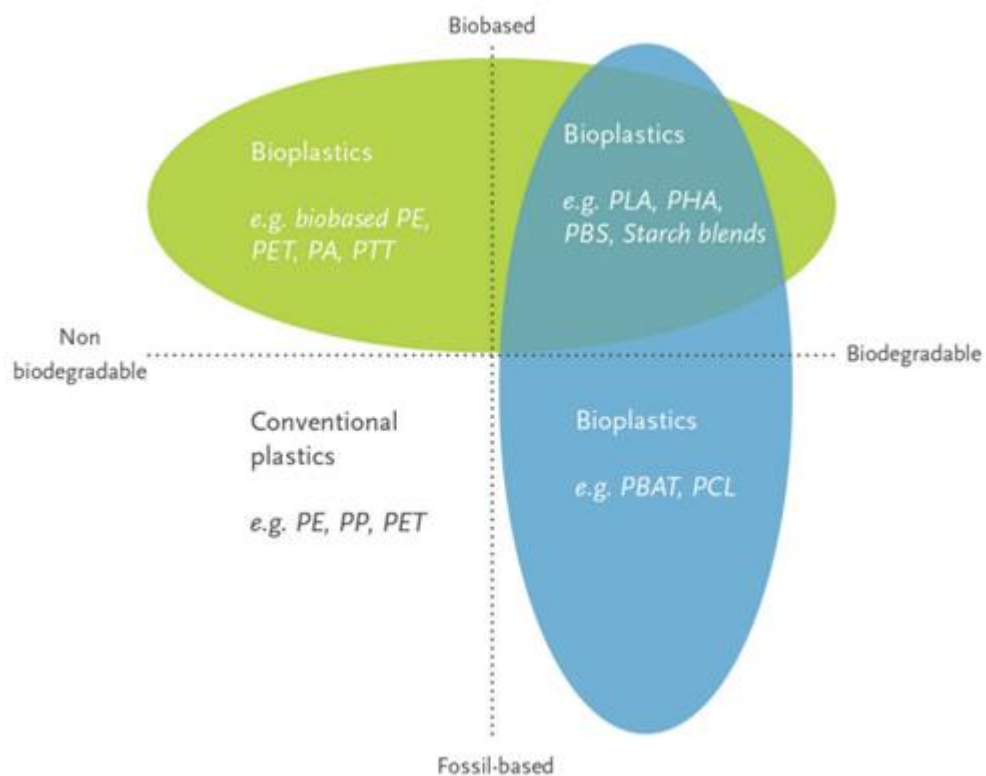
Na área de biodegradação nem todos os termos técnicos são usados corretamente. [29, 30] talvez por desconhecer a definição exata das palavras tais como bioplásticos, plásticos biodegradáveis e plásticos *bio-based*. Segundo a *European Bioplastics*, o material é considerado bioplástico se este satisfizer um dos critérios: ser *bio-based*, ser biodegradável ou os dois. [31] O termo “*bio-based*” significa que o material ou o produto deriva de biomassa

(plantas), tais como milho, cana-de-açúcar e celulose. Ainda sobre a temática do “bio-based”, existem três tipos básicos de bioplásticos: [31]

- Plásticos *bio-based* ou parcialmente *bio-based* e não biodegradáveis, tais como bio-based PE, PP ou PET (também conhecido como *drop-ins*) e plásticos de engenharia bio-based tais como poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) e elastômero copoliéster-termoplástico (TPC-ET).
- Plásticos que são tanto *bio-based* quanto biodegradável tais como poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxialcanoatos) (PHA) e Poli(butileno succinato) (PBS).
- Plásticos de fontes fósseis e biodegradáveis tais como Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

A Figura 2 mostra os principais bioplásticos e a sua classificação com base na biodegradabilidade e o seu conteúdo. [31]

Figura 2 - Classificação dos bioplásticos com base na biodegradabilidade e a fonte



Fonte: European Bioplastics [31]

O PHA da Figura 2 pertence à família de polímeros sintetizados por diversos tipos de micro-organismos quando há deficiência de alimentos. O polímero dessa família é armazenado no interior da bactéria como reserva de carbono. Eles apresentam propriedades próximas as dos plásticos convencionais com a grande vantagem de ser altamente biodegradável. Um tipo de PHA comum é o Poli(3-hidroxi-butirato) (P3HB) que surgiu como proposta para substituir plásticos de grande volume de produção, sobretudo para setores de embalagem e afins. No entanto, o seu interesse comercial é reduzido devido às limitações ligadas à estabilidade no processamento, cinética de cristalização e alta cristalinidade, fazendo com que o material seja impróprio para muitas aplicações. [32]

Os polímeros da Figura 2 tais como policaprolactona (PCL) e poli(ácido láctico) (PLA) pertencem à família de poliéster alifático e também são bioplásticos e biodegradáveis, mas suas aplicações estão mais voltadas para a área médica-farmacêutica como biomateriais, dispositivo médico e usadas no sistema de liberação controlada de drogas. As características que impedem o uso delas em outros setores tais como de embalagens são que estas apresentam baixa resistência mecânica e térmica, além da propriedade de barreira limitada. [33]

### **2.2.2 Micro-organismo**

Os micro-organismos desempenham papel central na degradação dos polímeros e os grupos mais relevantes são bactérias, fungos, algas e protistas, e com base nessa abordagem os processos de degradação podem ser melhor selecionados em função do potencial de cada grupo mencionando.

Um aspecto importante da fase inicial da degradação por tais espécies é a própria formação de biofilme na superfície do polímero. Os biofilmes são comunidades sésseis de micro-organismos que se desenvolveram em uma superfície e são compostos pelas mesmas ou diferentes espécies. [34] Em muitos casos de polímeros convencionais a colonização por micro-

organismos é dificultada por conta da alta hidrofobicidade do material. [35] No caso do PE a massa molecular representa um sério problema, pois as moléculas grandes não conseguem entrar na célula e acessar o sistema enzimático interno. Dada a esta dificuldade, os micro-organismos, em geral, produzem enzimas extracelulares, que são responsáveis por quebrar a macromolécula em pequenos fragmentos, que podem finalmente atravessar a parede celular e a membrana citoplasmática. [15]

Em seguida, as moléculas quebradas são oxidadas resultando em ácidos carboxílicos que dão origem ao trifosfato de adenosina (ATP) ao ser introduzido no ciclo de Krebs. [36] Além do ATP, gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  etc), sais minerais e biomassa também são formados. [13]

Diversos efeitos são observados nas propriedades do polietileno pela colonização dos micro-organismos na sua superfície. Normalmente, 7 características são monitoradas para determinar a extensão da degradação do polímero: grupos funcionais na superfície, hidrofiliidade/hidrofobicidade, cristalinidade, topografia da superfície, propriedade mecânica e distribuição de massa molecular. [36] Outra forma de avaliar o grau de degradação é por meio de consumo do polímero, ou seja, redução no peso. Assim, as duas técnicas comumente utilizadas são a análise gravimétrica e a evolução de  $\text{CO}_2$ . Na segunda técnica assume-se que o polietileno utilizado como fonte de carbono para micro-organismos durante a respiração é convertido em  $\text{CO}_2$  no final do processo. Portanto, a quantidade de gás formado no final indica, de modo indireto, o grau de degradação do polietileno. [36] No lugar de  $\text{CO}_2$ , outro método utiliza o  $\text{O}_2$  para monitorar a biodegradação. A atividade micro-orgânica aeróbica é caracterizada por haver consumo de oxigênio durante o processo para formar os compostos tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  etc. Assim, o grau de degradação pode ser estimado a partir da demanda biológica de oxigênio (DBO), que é definida pela quantidade de oxigênio consumida durante a incubação. [13]

### 2.3 Pró-degradantes e mecanismo de aceleração da degradação abiótica por íons metálicos

As poliolefinas não são inerentemente estáveis às reações degradativas, mas quando aditivadas podem apresentar resistência à oxidação e à biodegradação. Por exemplo, elas irão se tornar suscetíveis ao processo oxo-biodegradável com o uso de pró-degradantes que se baseiam no íon metálico que catalisam a reação de oxirredução. [14]

O hidroperóxido e o seu produto após a decomposição possuem papel fundamental na biodegradação, pois estes agem não apenas por iniciar a reação em cadeia por radical livre, mas também por produzir moléculas poliméricas que vão ser prontamente bioassimiladas por micro-organismos. [37] O hidroperóxido é o produto formado a partir da transformação das moléculas orgânicas sob condições específicas de luz e temperatura. O mecanismo de decomposição por ação catalítica dos íons metálicos pode ser representado pelas seguintes etapas de reações:

Esquema 3 - Reações químicas envolvendo a degradação



Fonte: Scott, G. [37]

Os catalisadores mais comuns são o ferro, cobalto e manganês. Todos os íons ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ) se comportam como fotocatalisador ou catalisador térmico. No entanto, o  $Fe^{3+}$  é mais efetivo em acelerar a fotocatalise, enquanto que os  $Co^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  são mais sensíveis à degradação térmica. [38]

Uma consequência direta da peroxidação é a formação de espécies hidrofílicas tais como ácido carboxílico e álcool na superfície do filme. Isso facilita a colonização dos micro-organismos que utilizam os compostos de tamanho menores como nutrientes. [37]

## 2.4 Erva-mate

A erva-mate, *Ilex paraguariensis* (Aquifoliácea), é uma planta nativa da flora sul-americana. A produção no Brasil se concentra nos estados do sul e do Mato Grosso do Sul, e o setor ervateiro se encontra em expansão no país em função do consumo crescente das bebidas de infusão tais como chimarrão e tererê nos estados brasileiros e como chá-mate nos EUA, Europa e oriente médio. [39]

A produção atingiu 558.987 toneladas em 2021 [40], e o estudo relacionado à erva-mate vem aumentando com o aumento da demanda, sobretudo na indústria alimentícia e de bebidas. Um estudo realizado por Dahlem, M. *et al* [41] determinou a composição química da erva-mate, e os seus valores estão apresentados na Tabela 3. Os autores ressaltaram no seu trabalho que a composição pode variar com base em clima, condições de plantio, solo e idade da árvore. [41]

Tabela 3 - Composição química da erva-mate

$\alpha$ -celulose [%]	Hemi-celulose [%]	Lignina [%]	Extrativos [%]	Cinza [%]
34,85 $\pm$ 0,28	24,77 $\pm$ 0,16	25,78 $\pm$ 0,01	10,11 $\pm$ 0,34	4,49 $\pm$ 0,17

Fonte: Dahlem, M. *et al* [41]

Além do estudo da composição química, o efeito das variáveis agronômicas tais como a presença de luz solar e fertilizantes na quantidade de macronutrientes e micronutrientes foi investigado por Jacques, R., *et al*. Na

Tabela 4 e Tabela 5 são apresentados os resultados das análises dos macronutrientes e micronutrientes: [42]

Tabela 4 - Macronutrientes na folha do mate em função do tempo, fertilizante, tipo e a presença de luz solar

mineral	fertilization	amount of metals (mg/100 g dry basis) $\pm$ SD							
		6 months		12 months		18 months		24 months	
		sun	shadow	sun	shadow	sun	shadow	sun	shadow
K	without	1476.3 $\pm$ 7.9	1746.9 $\pm$ 55.5	1072.9 $\pm$ 15.5	1136.2 $\pm$ 11.8	612.6 $\pm$ 5.2	649.6 $\pm$ 5.3	545.0 $\pm$ 4.0	590.4 $\pm$ 7.7
	N	1034.9 $\pm$ 7.4	1430.3 $\pm$ 31.5	810.8 $\pm$ 4.6	857.1 $\pm$ 13.9	513.9 $\pm$ 13.7	597.3 $\pm$ 0.7	513.9 $\pm$ 13.7	543.2 $\pm$ 2.5
	K	1637.2 $\pm$ 18.6	2084.6 $\pm$ 12.5	1220.3 $\pm$ 17.9	1535.1 $\pm$ 12.0	653.2 $\pm$ 8.5	696.0 $\pm$ 14.1	653.2 $\pm$ 8.5	673.4 $\pm$ 8.8
	N + K	1159.1 $\pm$ 29.5	1933.5 $\pm$ 3.2	1082.0 $\pm$ 10.1	1260.5 $\pm$ 18.4	612.6 $\pm$ 2.5	667.2 $\pm$ 8.9	612.6 $\pm$ 2.5	554.3 $\pm$ 6.0
Ca	without	464.6 $\pm$ 16.1	755.1 $\pm$ 6.1	345.3 $\pm$ 6.4	480.9 $\pm$ 16.8	415.0 $\pm$ 2.2	648.1 $\pm$ 10.4	414.5 $\pm$ 1.6	514.1 $\pm$ 13.4
	N	814.9 $\pm$ 2.9	852.0 $\pm$ 16.2	630.7 $\pm$ 8.8	811.9 $\pm$ 17.6	639.0 $\pm$ 1.4	815.0 $\pm$ 2.7	550.7 $\pm$ 7.9	720.1 $\pm$ 8.2
	K	631.2 $\pm$ 12.4	826.0 $\pm$ 9.7	598.1 $\pm$ 0.4	691.4 $\pm$ 7.4	521.1 $\pm$ 6.9	721.0 $\pm$ 4.4	521.1 $\pm$ 6.9	703.1 $\pm$ 3.1
	N + K	598.1 $\pm$ 0.4	793.4 $\pm$ 12.2	517.0 $\pm$ 9.5	628.7 $\pm$ 28.1	429.4 $\pm$ 5.4	661.9 $\pm$ 3.0	424.3 $\pm$ 5.3	569.6 $\pm$ 6.6
Mg	without	761.8 $\pm$ 1.8	743.0 $\pm$ 7.1	788.8 $\pm$ 4.7	777.5 $\pm$ 2.1	748.5 $\pm$ 4.0	757.6 $\pm$ 4.8	726.8 $\pm$ 3.7	753.8 $\pm$ 6.0
	N	768.5 $\pm$ 3.0	780.5 $\pm$ 7.2	797.7 $\pm$ 5.0	797.0 $\pm$ 0.5	768.0 $\pm$ 8.2	773.7 $\pm$ 13.4	797.5 $\pm$ 3.8	786.9 $\pm$ 3.3
	K	744.7 $\pm$ 1.8	729.7 $\pm$ 1.1	765.3 $\pm$ 7.5	765.2 $\pm$ 2.8	727.7 $\pm$ 10.7	749.2 $\pm$ 10.4	709.5 $\pm$ 1.3	726.8 $\pm$ 3.8
	N + K	762.0 $\pm$ 1.0	755.0 $\pm$ 2.0	794.0 $\pm$ 1.4	784.0 $\pm$ 5.7	754.5 $\pm$ 4.7	773.4 $\pm$ 6.5	775.6 $\pm$ 2.5	775.9 $\pm$ 2.8
Mn	without	182.7 $\pm$ 3.3	186.5 $\pm$ 7.7	128.5 $\pm$ 2.3	172.6 $\pm$ 2.7	116.8 $\pm$ 3.8	149.8 $\pm$ 2.1	122.1 $\pm$ 0.8	148.1 $\pm$ 0.8
	N	219.3 $\pm$ 6.1	216.2 $\pm$ 4.1	170.0 $\pm$ 1.1	182.4 $\pm$ 5.7	149.1 $\pm$ 0.9	158.7 $\pm$ 1.2	152.4 $\pm$ 0.8	152.7 $\pm$ 2.1
	K	271.2 $\pm$ 7.4	318.4 $\pm$ 9.5	180.2 $\pm$ 2.9	210.0 $\pm$ 2.8	267.1 $\pm$ 2.6	201.8 $\pm$ 1.6	240.6 $\pm$ 1.6	182.6 $\pm$ 1.6
	N + K	275.8 $\pm$ 8.8	354.2 $\pm$ 10.5	258.8 $\pm$ 2.5	221.7 $\pm$ 4.7	282.6 $\pm$ 2.2	217.5 $\pm$ 2.1	262.1 $\pm$ 2.4	239.7 $\pm$ 3.2

Fonte: Jacques, R. *et al* [42]

Tabela 5 - Micronutrientes na folha do mate em função do tempo, fertilizante, tipo e a presença de luz solar

mineral	fertilization	amount of metals (mg/100 g dry basis) $\pm$ SD							
		6 months		12 months		18 months		24 months	
		sun	shadow	sun	shadow	sun	shadow	sun	shadow
Zn	without	4.7 $\pm$ 0.1	6.5 $\pm$ 0.2	3.6 $\pm$ 0.1	6.8 $\pm$ 0.2	4.2 $\pm$ 0.1	5.7 $\pm$ 0.1	3.3 $\pm$ 0.1	4.9 $\pm$ 0.1
	N	6.5 $\pm$ 0.1	8.1 $\pm$ 0.1	5.1 $\pm$ 0.1	9.8 $\pm$ 0.1	5.9 $\pm$ 0.1	6.4 $\pm$ 0.1	5.4 $\pm$ 0.1	9.1 $\pm$ 0.1
	K	5.3 $\pm$ 0.1	6.9 $\pm$ 0.2	4.1 $\pm$ 0.1	8.7 $\pm$ 0.1	5.4 $\pm$ 0.1	6.4 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1	8.7 $\pm$ 0.1
	N + K	5.4 $\pm$ 0.1	7.7 $\pm$ 0.1	4.4 $\pm$ 0.1	9.2 $\pm$ 0.1	4.5 $\pm$ 0.1	6.4 $\pm$ 0.1	4.3 $\pm$ 0.1	8.2 $\pm$ 0.2
Fe	without	5.4 $\pm$ 0.1	8.8 $\pm$ 0.1	6.4 $\pm$ 0.1	11.6 $\pm$ 0.2	7.9 $\pm$ 0.1	8.2 $\pm$ 0.1	7.6 $\pm$ 0.1	7.8 $\pm$ 0.1
	N	5.8 $\pm$ 0.1	9.0 $\pm$ 0.1	6.6 $\pm$ 0.1	11.6 $\pm$ 0.1	8.1 $\pm$ 0.1	8.5 $\pm$ 0.1	7.7 $\pm$ 0.1	8.1 $\pm$ 0.1
	K	6.0 $\pm$ 0.1	9.3 $\pm$ 0.1	6.7 $\pm$ 0.1	11.8 $\pm$ 0.1	8.3 $\pm$ 0.1	8.7 $\pm$ 0.1	8.0 $\pm$ 0.1	8.3 $\pm$ 0.1
	N + K	6.2 $\pm$ 0.1	9.2 $\pm$ 0.1	7.0 $\pm$ 0.1	12.0 $\pm$ 0.1	8.3 $\pm$ 0.1	8.9 $\pm$ 0.1	8.2 $\pm$ 0.1	8.4 $\pm$ 0.1
Cu	without	1.00 $\pm$ 0.1	1.50 $\pm$ 0.1	0.88 $\pm$ 0.1	1.47 $\pm$ 0.1	0.73 $\pm$ 0.2	1.10 $\pm$ 0.1	0.80 $\pm$ 0.1	0.91 $\pm$ 0.1
	N	0.93 $\pm$ 0.1	1.33 $\pm$ 0.1	0.77 $\pm$ 0.1	1.27 $\pm$ 0.1	0.68 $\pm$ 0.1	0.89 $\pm$ 0.1	0.79 $\pm$ 0.1	0.89 $\pm$ 0.1
	K	0.88 $\pm$ 0.1	1.17 $\pm$ 0.1	0.74 $\pm$ 0.1	1.17 $\pm$ 0.1	0.64 $\pm$ 0.1	0.82 $\pm$ 0.1	0.75 $\pm$ 0.1	0.76 $\pm$ 0.1
	N + K	0.84 $\pm$ 0.1	1.00 $\pm$ 0.1	0.70 $\pm$ 0.1	0.98 $\pm$ 0.1	0.62 $\pm$ 0.1	0.78 $\pm$ 0.1	0.73 $\pm$ 0.1	0.74 $\pm$ 0.1
Na	without	31.9 $\pm$ 1.2	48.7 $\pm$ 1.1	21.1 $\pm$ 0.6	50.1 $\pm$ 1.9	37.2 $\pm$ 0.6	56.5 $\pm$ 0.8	30.6 $\pm$ 2.1	22.0 $\pm$ 0.1
	N	27.9 $\pm$ 1.3	46.3 $\pm$ 0.5	22.5 $\pm$ 0.6	41.1 $\pm$ 1.3	26.1 $\pm$ 0.7	34.4 $\pm$ 0.6	29.9 $\pm$ 2.5	26.2 $\pm$ 0.2
	K	30.9 $\pm$ 1.8	38.8 $\pm$ 2.3	29.4 $\pm$ 0.3	34.6 $\pm$ 0.7	27.0 $\pm$ 0.7	32.8 $\pm$ 2.3	29.5 $\pm$ 1.1	32.8 $\pm$ 0.1
	N + K	20.8 $\pm$ 1.3	40.2 $\pm$ 1.5	24.3 $\pm$ 0.8	29.6 $\pm$ 0.4	34.3 $\pm$ 0.3	27.6 $\pm$ 0.8	31.7 $\pm$ 1.3	30.4 $\pm$ 3.5

Fonte: Jacques, R. *et al* [42]

De modo geral, o aumento na quantidade de macro- e micronutrientes foi observado nas plantas cultivadas na ausência de luz, com a exceção do magnésio, que não apresentou diferença significativa. Além disso, foi constatado também que o teor dos íons de metais de transição, sobretudo,

aqueles que possuem efeito pró-degradante, não apresentou mudança significativa após a sua lavagem a quente. [42]

### **3 Materiais e Métodos**

#### **3.1 Materiais**

O PEBD (grade EB853/72) da Braskem foi doado pela empresa Mais Polímeros. As principais características deste PEBD são: Índice de fluidez (IF) (190°C/2,16kg) de 2,7 g/10min e densidade de 0,923 g/cm<sup>3</sup>. O compatibilizante utilizado foi um PEBD modificado com anidrido maleico (PE-MA) (Bondiran® 4108) da Polyram, doado pelo Eng. Cláudio Marcondes. As suas características de IF e densidade são: 1g/10min e 0,918 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, e o teor de anidrido maleico é de 1%. A Erva-mate tostada (EM-t) é da Leão Alimentos e Bebidas LTDA, e ela foi posteriormente moída (peneira 325#). Hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), e álcool isopropílico (i-POH) proveniente da Química Moderna e usados como recebido.

#### **3.2 Preparação das lâminas do compósito PEBD/EM-t**

As misturas foram processadas inicialmente no misturador interno Haake Reomix 600 (realizado no IMA-UFRJ, no laboratório dos professores Luis C. Mendes e Marcos L. Dias), e as condições de processo usando o rotor do tipo “roller” foram: 200°C, 80 rpm, por 10 min. Em seguida, foram obtidas lâminas por moldagem a compressão usando uma prensa hidráulica Carver a 180°C com uma carga de 3000 kPa por 2 min e mantendo a pressão durante o resfriamento.

A composição das misturas para o estudo segue um planejamento de mistura com restrições conforme elencado na Tabela 6 e o espaço experimental é mostrado na Figura 3. Neste planejamento são consideradas

as proporções entre os componentes da formulação do compósito PEBD/EM-t. Os resultados parciais apresentados neste trabalho serão relativos a duas composições: c) E8C2 e, d) E5C2M3.

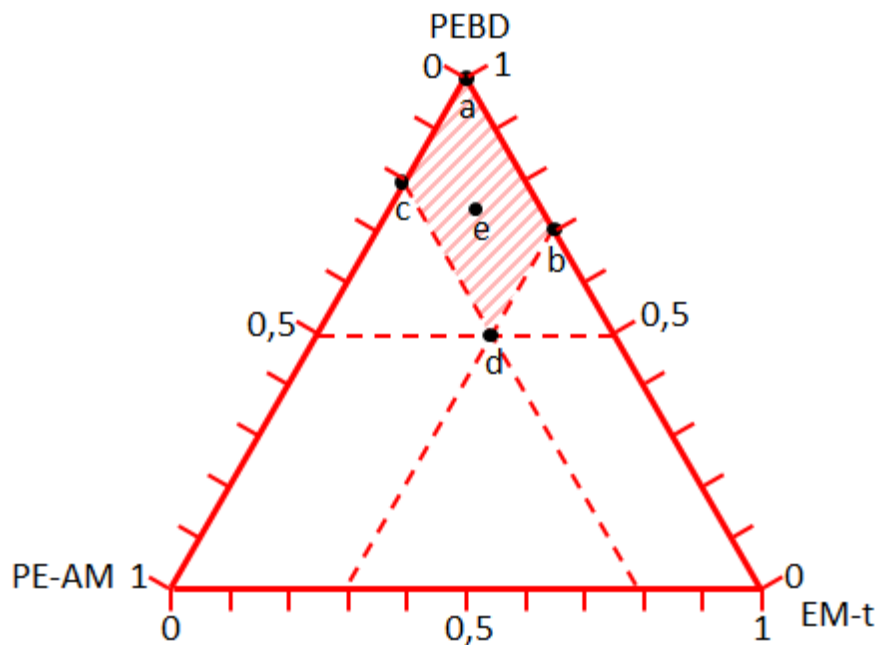
Tabela 6 - Composição proporcional dos compósitos contendo PEBD e EM-t

Ponto	Sigla*	PEBD	PE-MA	EM-t
a	E	1	—	—
b	E7M3	0,7	—	0,3
c	E8C2	0,8	0,2	—
d	E5C2M3	0,5	0,2	0,3
e	E75CM15	0,75	0,1	0,15

\* E está para PEBD; C para o compatibilizante PE-MA; e, M para a EM-t

Fonte: o autor

Figura 3 - Planejamento de mistura com restrição para os compósitos contendo PEBD e EM-t

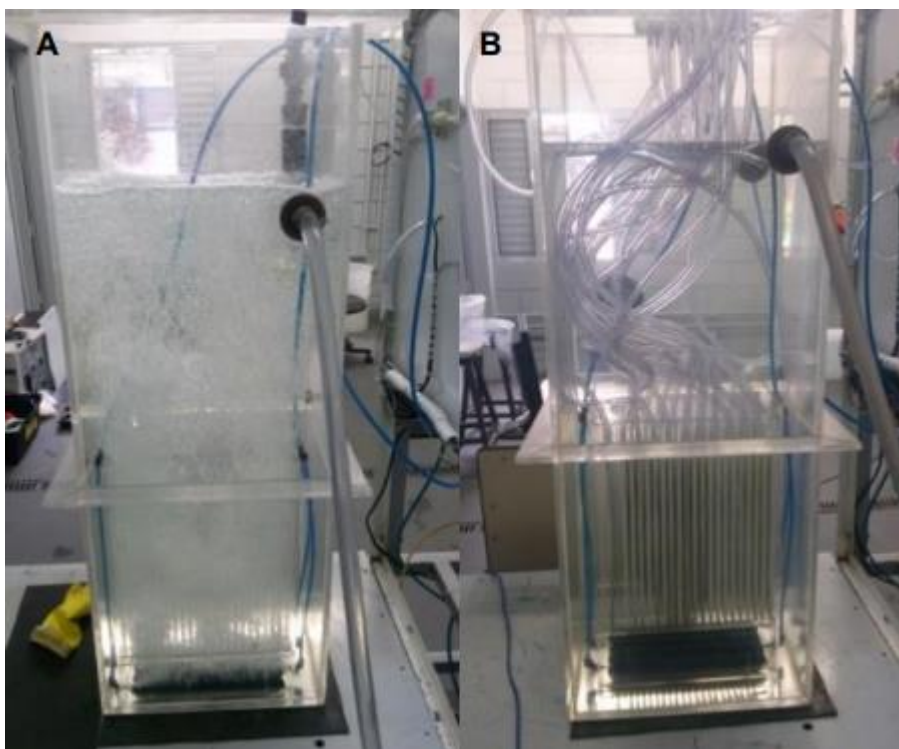


Fonte: o autor

### 3.3 Biodegradação pela exposição em lodo

Para a avaliação da degradação das lâminas a base de PEBD em lodo foi utilizado o tanque de aeração contendo o sistema de Membrane Bioreactor – MBR alocado no Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da EP-USP. [43] Na Figura 4 é apresentado o sistema para o experimento que une o tanque de aeração com MBR, utilizando no caso água limpa e mostrando a situação em que há aeração (Fig. 4-A) e sem aeração (Fig. 4-B). No experimento da biodegradação foi utilizado com lodo e aeração, e os suportes (descrito no subitem a seguir) com as amostras foram imersos na parte superior livre.

Figura 4 - Tanque utilizado no experimento de degradação em lodo



Fonte: Barbosa, I.M. [43]

No momento em que o trabalho foi iniciado, o reator MBR que já estava condicionado para garantir melhor estabilidade do tratamento biológico e

despenho de separação das membranas, operava com a concentração sólidos totais de 9000 mg/L, e pH  $6.5 \pm 0.5$ . O reator com capacidade de tratar 20L.m<sup>2</sup>.h.bar, era composto por um sistema de aeração, que teve como finalidade fornecer oxigênio para o desenvolvimento da biomassa, onde as laminas foram submergidas. [43] Assim, essa foi a condição do experimento da biodegradação das lâminas a base de PEBD juntamente com o de avaliação das membranas do reator MBR.

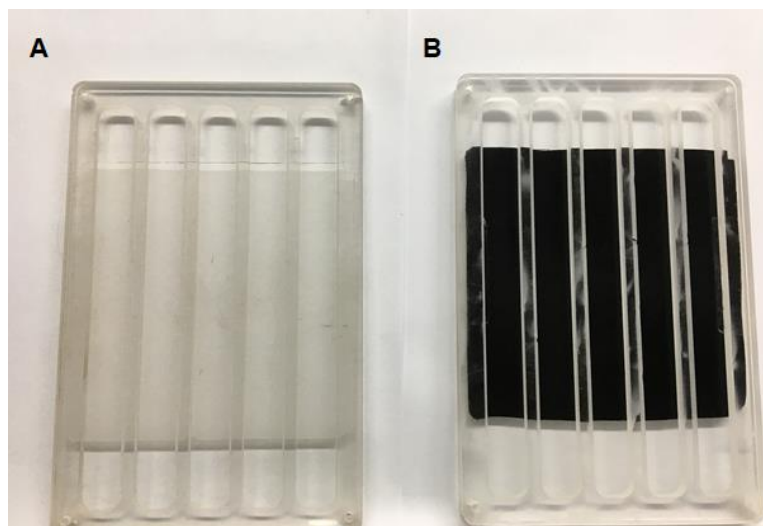
### **3.3.1 Suportes para os compósitos utilizados no experimento de biodegradação**

Os suportes concebidos para manter as amostras imersas no tanque de lodo aerado são apresentados na Figura 5. Eles foram confeccionados a partir de uma placa de poli(metacrilato de metila) (PMMA), a qual foi recortada com jatos de água no Departamento de Minas e Petróleo da Escola Politécnica (PMI). Devido ao espaço disponível no tanque, foram cortadas 4 placas sendo que 2 delas são vazadas e duas contínuas. Para inserir os suportes que as manteriam suspensas, imersas no tanque, e resistentes a turbulência do lodo aerado, cada placa foi perfurada nos 4 cantos para montar o sistema para fios de náilon. Cada lâmina a base de PEBD foi inserida entre o par de placas (1 vazada e a outra contínua), as quais foram fixadas entre si com fitas dupla face. Para o sistema de suspensão foram utilizados fios de náilon usados para pesca, os quais eram passados em duplicata em cada orifício do suporte. Para mantê-los mais estáveis dentro do tanque, os fios foram passados por um tubo fino termoretrátil, o qual foi aquecido para contrair sobre eles. Pensando em aumentar a segurança, além de passar os fios pelo tubo termoretrátil, também foi usada uma fita elétrica adesiva (fita isolante), a qual também foi usada para fixar o conjunto no varal colocado no topo do tanque para manter suspenso o sistema suporte-amostras durante o longo período do experimento.

Devido ao espaço livre do tanque ser limitado para o experimento, os dois pares de placas foram montados em *tandem*, onde cada par de placas foram

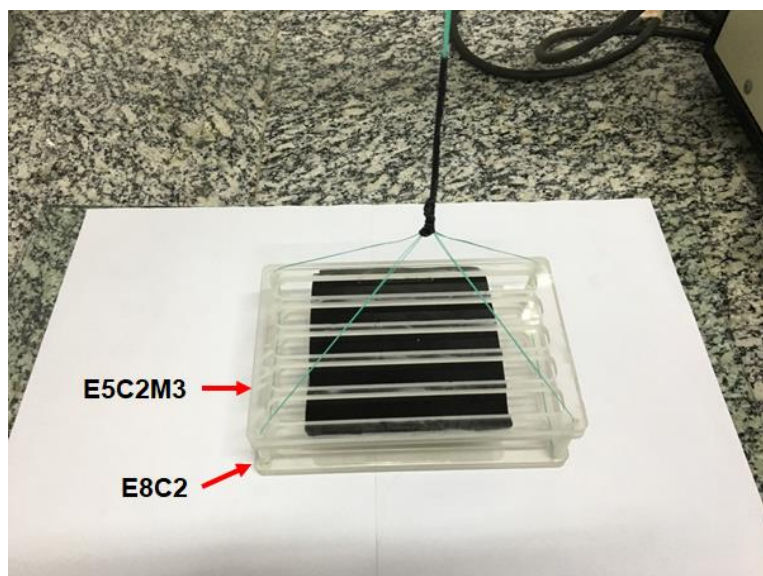
separados um do outro com tubinhos de PVC (2 cm de comprimento) como mostra a Figura 6.

Figura 5 - Montagem dos suportes com as amostras E8C2 (A) e E5C2M3 (B)



Fonte: o autor

Figura 6 - Montagem em tandem de dois suportes contendo as amostras E8C2 (A) e E5C2M3 (B)



Fonte: o autor

### 3.3.2 Acompanhamento da biodegradação

Periodicamente, as lâminas eram removidas do tanque para acompanhar o processo de biodegradação. Para garantir que em cada remontagem para voltar a biodegradação, as lâminas mantivessem a mesma posição inicial do experimento, foi realizada nelas uma marcação como ilustrada na Figura 7.

Figura 7 - Código gráfico para reposição das lâminas a base de PEBD nos suportes



Fonte: o autor

Na retirada das amostras do tanque elas passavam por um processo de sanitização e secagem antes da caracterização. Inicialmente, elas eram lavadas com água corrente, seguia-se a imersão em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) pH 10 (~1M) por 1h a fim de solubilizar os depósitos orgânicos. Posteriormente, as amostras eram lavadas com água, tratadas com a solução de ácido clorídrico (HCl) pH 3 por 1h para eliminar os precipitados inorgânicos, e depois mais uma lavagem com água, imersão em isopropanol por 24h, e secagem com papel especial do tipo TNT em celulose/poliéster, e mantido em dessecador até a amostragem para as próximas caracterizações.

### **3.3.3 Pesagem**

A amostra depois de seca era pesada na balança analítica do modelo AUX220 (Shimadzu) e o seu valor anotado. Após a retirada de partes das lâminas para as caracterizações, elas voltavam a ser pesadas antes de retornar ao tanque para prosseguir com a biodegradação, ou seja, as amostras são pesadas duas vezes: após a secagem e antes da montagem dos suportes. Com isso, pretendia-se acompanhar a variação de massa das lâminas a base de PEBD devido ao processo de biodegradação e não à caracterização, em que parte da massa também é perdida.

## **3.4 Caracterizações**

### **3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar as características morfológicas das lâminas E8C2 e, E5C2M3, com o objetivo de observar as mudanças nas suas superfícies com base no tempo em que ficaram submersos no reator biológico. Para obtenção das micrografias, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 FEG. As amostras foram metalizadas com ouro no Bal-Tec, SCD 050 Sputter Coater antes da sua observação. As amostragens por retirada de material da lâmina foram feitas com o auxílio de um vazador circular na região do suporte onde a placa é vazada (veja Fig. 5).

### **3.4.2 Ângulo de contato**

A avaliação das mudanças das características da superfície das lâminas com o processo de biodegradação foi realizada através das medidas de ângulo de contato usando a técnica de gota séssil seguindo a norma ISO 15989/2004. O goniômetro ótico utilizado é da marca USA KINO modelo SL150 e o software foi o CAST®3.0 presente no laboratório do CIRRA – USP.

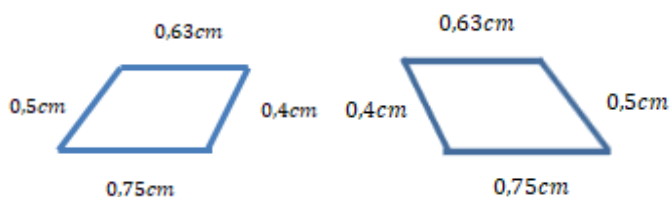
A amostragem na lâmina a base de PEBD foi da região que não tivesse sido afetada pelo modo de fixação ao suporte. A largura não excedeu a 1cm para não prejudicar as demais caracterizações. A amostra cortada foi fixada nas suas extremidades por fitas adesivas, no suporte do equipamento, em seguida a gota da água (cada gota contendo 2 $\mu$ L) era depositada na sua superfície com uma pipeta e esperava-se 1 minuto para a estabilização da gota antes da medida. Esta operação foi repetida 10 vezes mantendo a gota equidistante uma da outra. No final, registrados os 10 ângulos para cada amostra, foi calculada a média aritmética das 10 medidas para se obter o ângulo de contato médio.

### 3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada usando o espectrômetro FTIR-ATR ID5 Nicolet iS5 com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) (Thermo Scientific®) do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM – PMT POLI USP). Foram realizadas 16 varreduras na região do infravermelho médio de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

O objetivo da análise por FTIR é encontrar indícios de degradação causada por agentes degradantes e estudar a diferença entre a degradação na face superior (S) e inferior (I) do filme. Para tanto, utilizou-se um molde de papel cortado com estilete em um formato assimétrico para distinguir a superfície superior da inferior da lâmina.

Figura 8 - Superfície superior (à esquerda) e inferior (à direita) da lâmina



Fonte: o autor

Os cortes nas lâminas foram feitos com estilete respeitando as medidas do molde no ponto em que não havia contato entre a placa superior de PMMA.

#### 3.4.4 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento DTG-60H da Shimadzu com cadinho de platina no Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos (LaPCat – PQI POLI USP). O gás utilizado foi o nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, e o forno foi aquecido até 800°C para EM-t e 600°C para as demais amostras com a taxa de aquecimento de 10°C/min. Antes do experimento, foi obtida a curva em branco com cadinho vazio para que os resultados sejam corrigidos com base nela. Foram feitas 7 análises no total e a composição de cada material está mostrada na Tabela 7:

Tabela 7 - Material utilizado na termogravimetria e suas respectivas composições

Sigla	PEBD	PE-MA	EM-t
PEBD	1	-	-
PE-MA	-	1	-
EM-t	-	-	1
E8C2 (original)	0,8	0,2	-
E8C2 (degradada)	0,8	0,2	-
E5C2M3 (original)	0,5	0,2	0,3
E5C2M3 (degradada)	0,5	0,2	0,3

\* E está para PEBD; C para o compatibilizante PE-MA; e, M para a EM-t

Fonte: O autor

Para as amostras E8C2 e E5C2M3, as quais foram submetidas à degradação no lodo, realizaram-se 2 corridas cada: uma referente à amostra original e outra após a degradação no tanque por 2 meses.

## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 9 são apresentadas as micrografias das amostras originais não submetidas ao processo de degradação e após 1 e 2 meses de imersão no reator biológico.

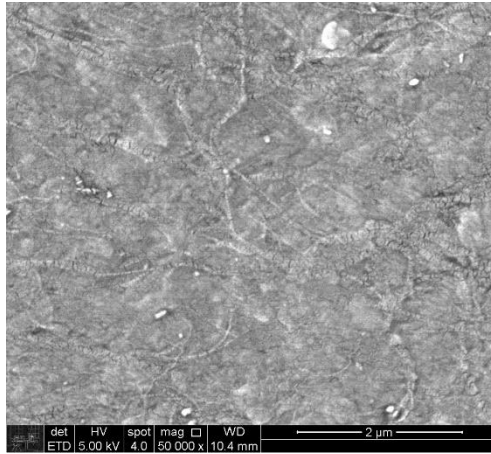
As amostras que estiveram no processo de biodegradação (Figuras 9 c, d, e, f) mostram que a lavagem com água e os tratamentos com NaOH e HCl por 1 hora não foram suficientes para remover os micro-organismos que se mantiveram aderidos à superfície das lâminas independentemente da presença ou não da erva mate (material mais susceptível ao ataque de micro-organismos). Na Figura 9-a, as partículas da EM-t são perceptíveis considerando que as linhas observadas são análogas às nervuras da folha fragmentada dispersa na matriz do PEBD. Por outro lado, na Figura 9-b correspondente à amostra sem a EM-t (E8C2) nota-se na magnificação de 25000 X algumas imperfeições do processo de moldagem por compressão da lâmina.

Nas Figuras 9-c e 9-d observando-se áreas equivalentes, verifica-se concentração, distribuição e tamanho das colônias diferentes para cada tipo de material. Os micro-organismos que estão aderidos à superfície da amostra contendo o PEBD e o compatibilizante (E8C2) (Figura 9-d) aparentemente estão em menor número do que aqueles no compósito, ou seja, contendo a EM-t na matriz polietilênica com o compatibilizante (E5C2M3) (Figura 9- c).

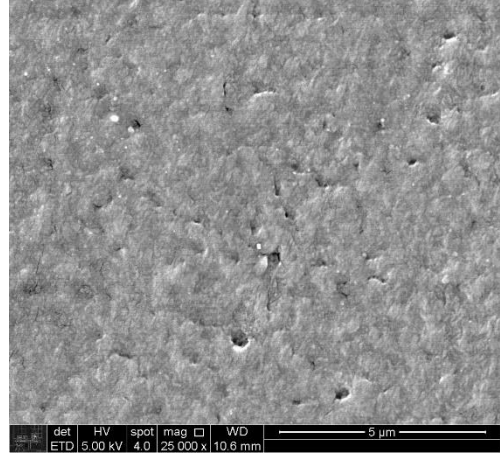
Comparando as amostras após 1 mês de imersão no lodo com aquelas originais, independentemente da presença dos micro-organismos, as superfícies parecem desgastadas. As amostras retornadas ao tanque e deixadas por mais 1 mês de imersão no lodo, portanto passando-se 2 meses, identificou-se diferentes tipos de micro-organismos com relação ao mês anterior para ambas as amostras (Figuras 9-e e f). Predominou-se espécies menores cujo tamanho dificilmente atinge 1 $\mu$ m, mas constatou-se uma colônia maior na lâmina do material contendo EM-t (Figura 9-e). Por outro lado, na

amostra sem a EM-t (E8C2) (Figura 9-f), foi possível notar tendência semelhante, salvo a presença de espécies aciculares de tamanho maior que se diferenciam das demais. No estudo feito por Sanniyasi. E *et al* os filmes de PEBD foram submetidos à biodegradação por microalgas da espécie *Uronema africanum* Borge ao longo de 30 dias. As micrografias tiradas por autores se encontram na Figura 10:

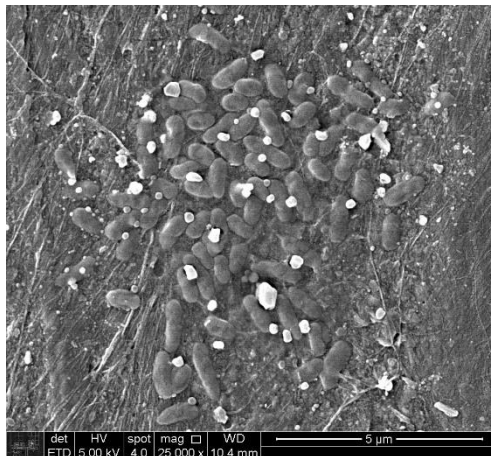
Figura 9 - Imagens MEV das superfícies das lâminas: E5C2M3 original (50000 X) (a); E8C2 original (25000 X) (b); E5C2M3 1 mês (25000 X) (c); E8C2 1 mês (25000 X) (d); E5C2M3 2 meses (24000 X) (e); E8C2 2 meses (25000 X) (f)



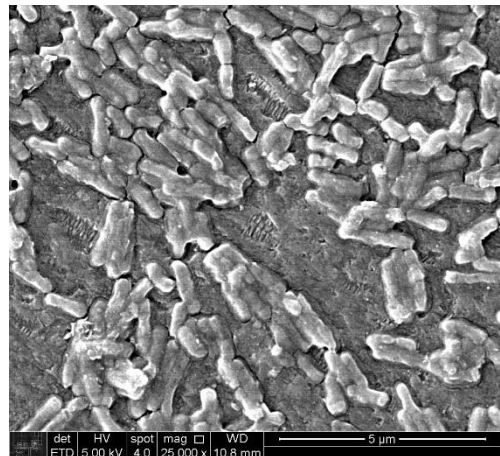
a)



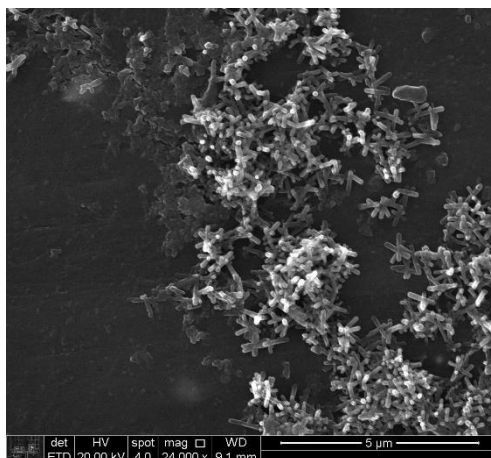
b)



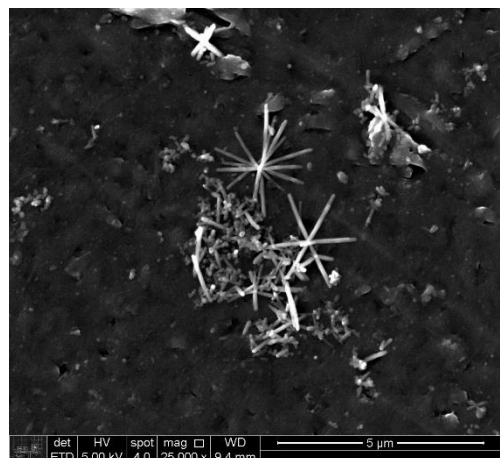
c)



d)



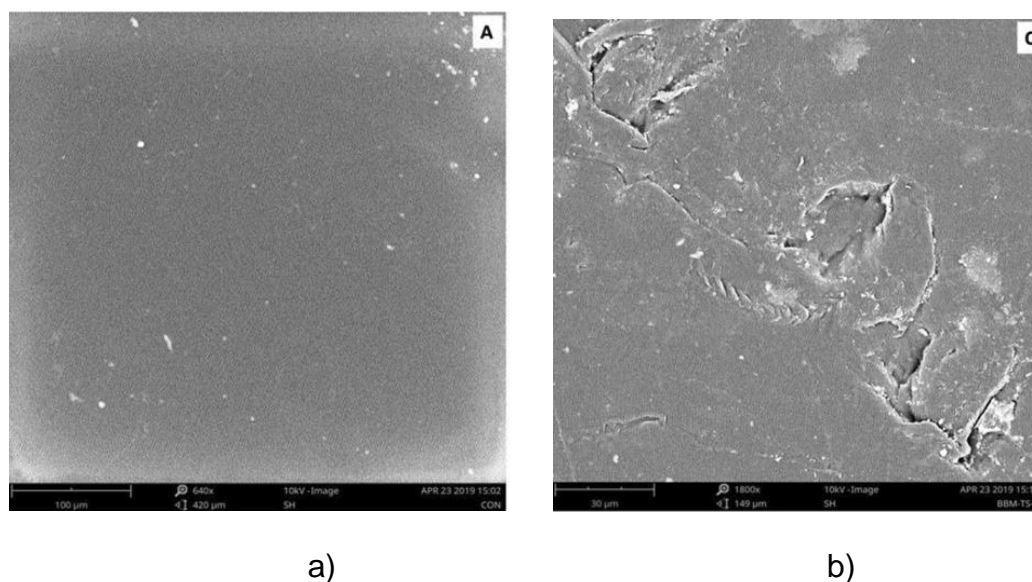
e)



f)

Fonte: o autor

Figura 10 - Imagens MEV das amostras controle e as tratadas por microalgas: controle (640X) (a); PEBD tratadas com a microalga *U. africanum* por 30 dias (1800X) (b)



Fonte: Sanniyasi. E *et al* [44]

Nas imagens das Figuras 10-a e b não é possível observar nenhuma microalga nas superfícies. No artigo [44] não havia detalhes sobre o método de lavagem, mas presume-se que alguns micro-organismos tendem a ser mais fáceis de serem removidos do substrato, como observado nas Figuras 10-a e b, e outros mais difíceis, como visto no presente trabalho, em que as amostras foram lavadas com água, tratadas com NaOH, HCl e álcool isopropílico e as colônias permaneceram na superfície das amostras (Figuras 9 c, d, e, f).

Apesar dessa diferença, foi possível notar também semelhanças. Após a biodegradação, constatou-se que há esgarçamentos e riscos nas superfícies das amostras (mais visíveis nas Figuras 9-c, 9-d, 10-b) que tiveram contato com micro-organismos. Provavelmente, essa observação seja um indício de que eles atacam a superfície e causam desgastes microscópicos no decorrer do processo de formação de colônias e digestão das cadeias poliméricas. Outra hipótese, a causa seria a da presença de particulados no

lodo, o qual era um ambiente com agitação turbulenta. Assim, esses particulados teriam a possibilidade de danificar a superfície.

## 4.2 Variação da massa

A Tabela 8 fornece a massa e sua variação percentual das amostras E8C2 e E5C2M3 em função do tempo de degradação no reator. Salienta-se que as medidas das massas das amostras submetidas ao processo de degradação no reator em um determinado tempo apresentam dois valores. O primeiro corresponde ao peso após o processo de limpeza e o segundo antes de retornar ao tanque. A variação foi calculada tendo como referência a massa do material original,  $m(ref)$ , que pode ser representada pela seguinte fórmula:

Esquema 4 - Fórmula para determinação de variação de massa das amostras

$$\Delta m(t) = \frac{m(t, d) - m(t, d + 30)}{m(ref)} * 100$$

Fonte: O autor

em que  $\Delta m(t)$  é a variação percentual de massa do mês  $t$ ,  $m(t, d)$  a massa da amostra no mês  $t$  antes da montagem do suporte ou antes de retomar ao tanque,  $m(t, d+30)$  a massa após a degradação no tanque e secagem, e  $m(ref)$  é a massa de referência antes de ser submetida à degradação. A fórmula foi criada com o intuito de quantificar a velocidade de degradação do material no lodo e a atividade de microrganismos.

No período de dois meses de imersão em lodo não foi suficiente para uma perda de massa expressiva, mas mesmo assim, foi possível notar uma tendência de diminuição e esse comportamento é mais evidente no composto (E5C2M3), sobretudo entre os dias 30 e 60.

Ressalta-se, no entanto, que o resultado poderia ter tido mascarado por conta da presença de biofilmes na superfície das amostras como observadas nas Figuras 9-c, 9-d, 9-e e 9-f. Uma forma que poderia evitar tal problema

seria aumentar o tempo de imersão nas soluções de ácido clorídrico, hidróxido de sódio e álcool isopropílico.

Tabela 8 - Variação de massa das amostras E8C2 e E5C2M3 em função do período exposto ao lodo

Mês	Dias	E8C2		E5C2M3	
		Massa [g]	Variação [%]	Massa [g]	Variação [%]
0	0	5,516		8,342	
	30	5,502	0,24	8,331	0,13
1	30	5,349		8,066	
	60	5,327	0,39	7,992	0,92
2	60	5,297		7,845	
	90	-	-	-	-

Fonte: O autor

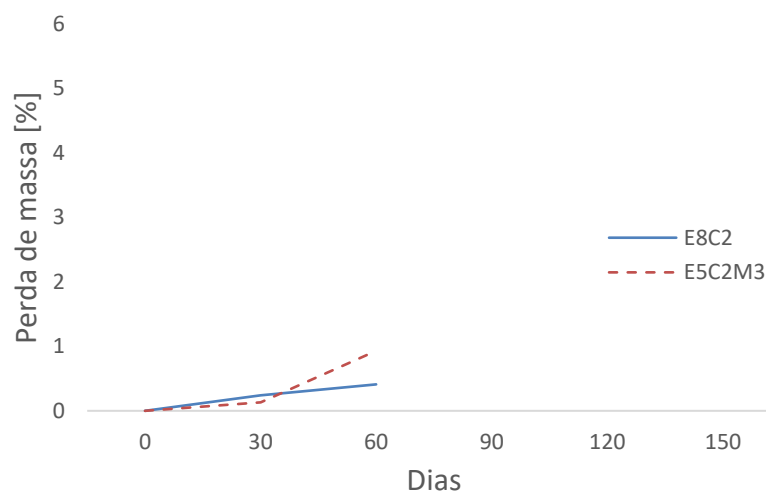
Com base nos dados da Tabela 8 e gráfico da Figura 11 torna-se evidente que no intervalo de tempo estudado não houve variação de massa significativa entre a amostra E8C2 e E5C2M3.

Os materiais poliolefinicos como o PEBD são inertes ao ataque dos micro-organismos. Porém, com a presença da erva mate que pode ser atacada por micro-organismos, a expectativa seria a de se verificar uma mudança no processo de degradação. Assim, a variação da massa da amostra E5C2M3 após 60 dias no lodo, a qual é superior (ca. 61%) àquela da amostra sem erva mate, sugere que a presença da erva mate estaria propiciando o processo ainda que modestamente considerando o breve tempo de biodegradação.

Para se ter uma ideia da degradação de compósitos de polietileno com materiais naturais orgânicos são apresentados dados do Veethahavya. K., et al [51]. Os autores preparam 6 amostras de PEBD contendo diferentes porcentagens de amido: 0%, 10, 20%, 30%, 40% e 50% em peso, os quais foram expostos a meios de cultura contendo bactérias tais como *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas dominate*

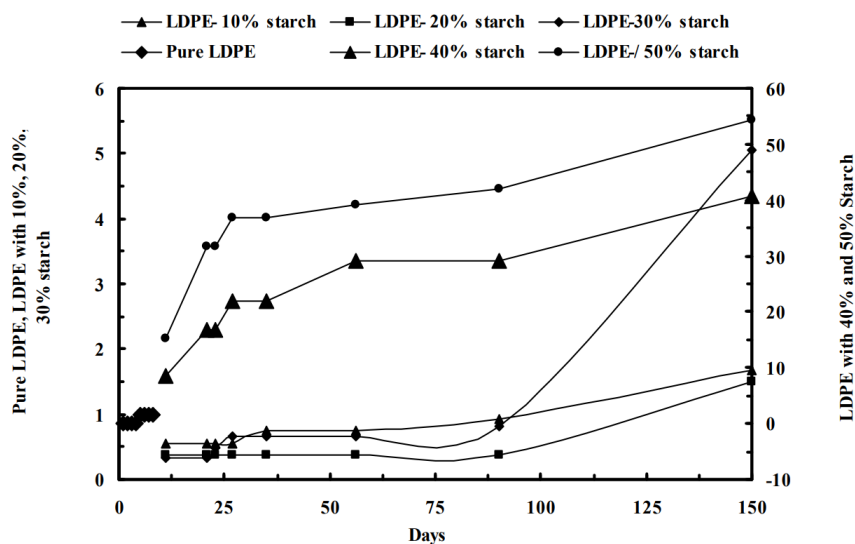
etc. O registro da variação percentual em massa da parcela degradada em tais meios ao longo dos 150 dias é apresentado na Figura 12.

Figura 11 - Variação da massa dos materiais poliolefínicos em função do tempo de degradação no lodo



Fonte: o autor

Figura 12 - Variação percentual de massa no meio aquático



Fonte: Veethahavya. K., *et al* [45]

Os compósitos do presente estudo e do exemplo da literatura, apresentado anteriormente, têm em comum uma matriz de PEBD e uma fase

dispersa de origem natural. Assim, ambos se comportam de forma semelhante quando submetidos à degradação em meios que contenham micro-organismos. Ainda que a fase dispersa do exemplo tenha uma natureza distinta [45], verificou-se na Figura 12 que o tempo de indução (pouca variação da massa ou negligenciável) leva um pouco mais de dois meses quando o teor da fase dispersa está abaixo de 30%, o que corresponde à faixa de observação do presente trabalho. Portanto, supõe-se que a perda de massa das amostras contendo erva-mate seria mais significativa com o aumento do conteúdo dela na matriz polimérica ou se fosse realizado o experimento em períodos mais longos.

### 4.3 Ângulo de contato

A Tabela 9 mostra os valores obtidos de ângulo de contato em graus para as amostras E8C2 e E5CSM3 em função do tempo de degradação e a Tabela 10 resume os valores de média e de desvio padrão.

Tabela 9 - Ângulos de contato em função do tempo de degradação

Original		1 mês degradado	
E8C2[°]	E5C2M3[°]	E8C2[°]	E5C2M3[°]
94,0	79,7	89,2	88,0
94,2	85,4	87,5	86,0
92,1	77,2	88,3	87,8
92,2	79,1	86,2	86,5
89,2	83,6	87,4	91,6
91,4	82,7	92,5	90,4
92,5	82,0	91,1	86,0
90,6	79,3	91,7	95,3
91,1	79,8	89,4	89,7
89,2	79,4	90,3	92,8

Fonte: O autor

Tabela 10 - Ângulos de contato em função do tempo de degradação

Tempo de degradação (mês)	E8C2[°]	E5C2M3[°]
0	91,7±1,7	80,8±2,4
1	89,4±2,0	89,4±3,0

Fonte: o autor

As medidas dos ângulos de contato realizadas nos tempos 0 e 1 mês foram analisadas pelo teste t de Student com a finalidade de identificar se há diferenças estatisticamente significativas (com nível de significância  $\alpha = 0,05$ ). A hipótese nula formulada é para igualdade entre as médias do ângulo de contato das amostras E8C2 e E5C2M3, e a hipótese alternativa quando são diferentes. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 11 (amostras originais não degradadas) e Tabela 12 (amostras degradadas por 1 mês):

Tabela 11 – Teste t de student para o ângulo de contato das amostras antes da degradação

	E8C2	E5C2M3
Média	91,7	80,8
Variância	3,0	6,3
Observações	10	10
Correlação de Pearson	0,15	
Diferença entre a média hipotética	0,00	
Grau de liberdade	9,00	
t Stat	12,08	
P (T<=t) uni-caudal	0,00	
t crítico uni-caudal	1,83	
P(T<=t) bi-caudal	0,00	
t crítico bi-caudal	2,26	

Fonte: O autor

Tabela 12 - Teste t de student para o ângulo de contato das amostras depois de 1 mês no meio de degradação

	<i>E8C2</i>	<i>E5C2M3</i>
Média	89,4	89,4
Variância	4,2	9,9
Observações	10	10
Correlação de Pearson	0,47	
Diferença entre a média hipotética	0,00	
Grau de liberdade	9,00	
t Stat	-0,04	
P (T<=t) uni-caudal	0,49	
t crítico uni-caudal	1,83	
P(T<=t) bi-caudal	0,97	
t crítico bi-caudal	2,26	

Fonte: O autor

A partir da Tabela 11 pode-se afirmar que no mês 0 a evidência é suficientemente forte para rejeitar a hipótese nula, ou seja, a de que as médias dos ângulos de contato das amostras E8C2 e E5C2M3 são iguais. Ela se baseia no fato de o t ser maior que o seu valor crítico bicaudal e o p bicaudal ser menor do que 0,05 ( $\alpha = 0,05$ ). Já as medidas registradas nas amostras submetidas ao ensaio de biodegradação após 1 mês, apresentados na Tabela 12, nota-se uma tendência distinta. No mês 1 o t calculado foi menor do que o seu valor crítico bicaudal e o valor p bicaudal foi maior do que o nível de significância estabelecida ( $\alpha = 0,05$ ). Isso indica que a média de ângulos de contato entre as amostras não é estatisticamente diferente, ou seja, não há evidências fortes a ponto de rejeitar a hipótese nula.

O valor de molhabilidade acima de 90° está associada à característica hidrofóbica da poliolefina que possui cadeias longas de carbono apolares. No material original (mês 0), o valor menor para E5C2M3 em relação ao E8C2 era esperado, uma vez que o material celulósico tende a ser hidrofílico devido aos grupos hidroxilas. Uma queda sutil no ângulo de contato do E8C2 pode ser atribuída às irregularidades que, eventualmente, resultou-se do ataque dos micro-organismos. No entanto, para a amostra E5C2M3, registrou-se um aumento expressivo de aproximadamente 9° no ângulo de contato. O aumento

da hidrofobicidade sugere um aumento da matriz polietilênica na superfície pela digestão da carga natural do compósito.

No caso estudado por Sudhakar. M., *et al* os autores registraram os ângulos de contatos de filmes de PEBD contendo 12 a 15% de amido expostos às culturas de micro-organismos distintas: *B. sphericus* e *B. cereus* ao longo de um ano. A Tabela 13 resume os dados coletados pelos autores [46].

Tabela 13 - Ângulo de contato do PEBD em função do tempo de degradação e culturas de micro-organismos

	Tempo (mês)	Ângulo de contato [°]	
		( <i>B. sphericus</i> )	( <i>B. cereus</i> )
PEBD não tratado termicamente	controle	90,0±0,3	90,0±0,3
	3	87±4,0	88±1,0
	6	86±3,4	87±2,4
	12	86±0,1	87±0,1
PEBD não tratado termicamente misturado com amido	controle	80±0,9	80±0,9
	3	81,2±2,3	80±1,0
	6	79,8±2,5	78,0±2,0
	12	65,0±1,4	63,04±1,3

Fonte: Sudhakar. M., *et al* [46]

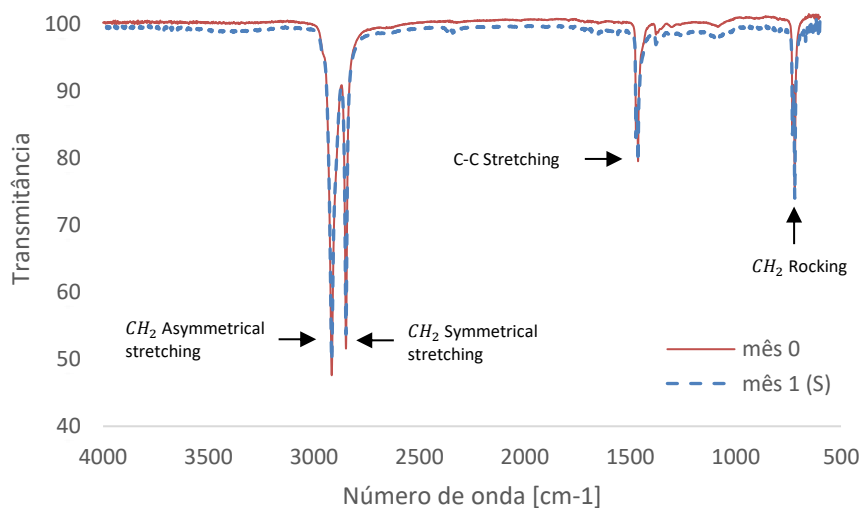
No trabalho dos autores [46] a tendência do ângulo de contato foi de a de diminuição ao longo do processo de degradação em ambos os materiais (sem e com carga de produto natural) e em ambos os meios de cultura. Entretanto, no presente trabalho, somente o material sem a carga apresentou comportamento equivalente ao da literatura [46]. A diferença entre os resultados da literatura e a do presente trabalho possa estar relacionada não apenas a digestão da erva mate pelos microorganismos do meio, mas também ao tamanho e forma das partículas que no caso provavelmente são maiores e mais irregulares facilitando a digestão e expondo mais a matriz poliolefínica.

#### 4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Nas espectroscopias realizadas, as principais bandas foram identificadas e o tipo de vibrações moleculares foram identificadas próximo da banda correspondente. A consulta foi feita baseada em estudo realizado por Gowthami, A. *et al* [47] e também no ASTM-Spectroscopic Methods [48].

A Figura 13 mostra o espectro da amostra E8C2 original (mês 0), antes e depois da lâmina ser submetida aos ensaios de degradação. Observa-se que nesse período de 1 mês não houve diferença apreciável entre os espectros tanto em termos de posição, como intensidade e formato da banda. Os picos de absorção são todos agudos e estreitos e a possibilidade que tenha acontecido alguma mudança durante o processo é baixa uma vez que a banda referente à carboxila não está evidente.

Figura 13 - Espectro de FTIR da amostra E8C2

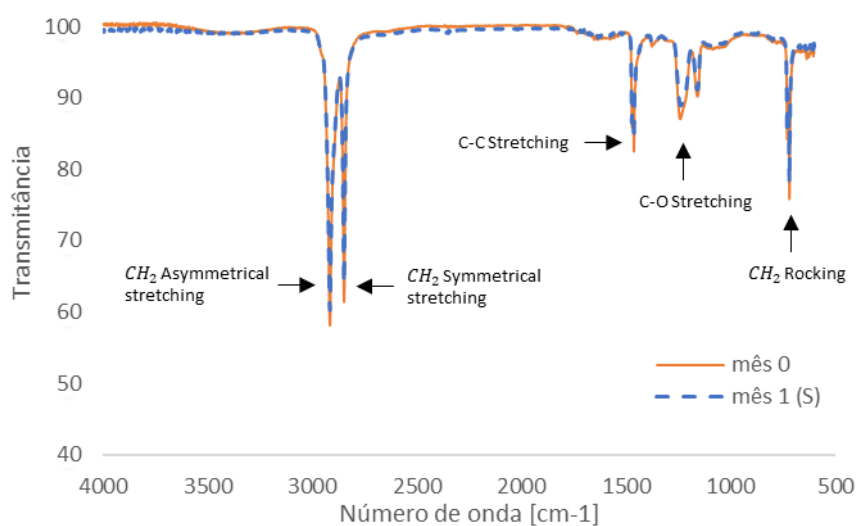


Fonte: O autor

Os espectros da amostra E5C2M3, representado na Figura 14, possuem bandas que não foram observadas no da E8C2. Elas estão na região entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  e pode-se entender que são provenientes da erva-mate,

que possui ligação C-O na sua estrutura por causa da celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, nesta banda é possível identificar uma leve queda na intensidade, e isso sugere que a erva-mate que começou a ser digerida por micro-organismos já no primeiro mês de degradação. No entanto, a ausência da banda em  $1760\text{cm}^{-1}$  aponta que a degradação de PEBD está na fase inicial. Assim, não foi possível observar um sinal claro de degradação do componente plástico pela técnica do FTIR.

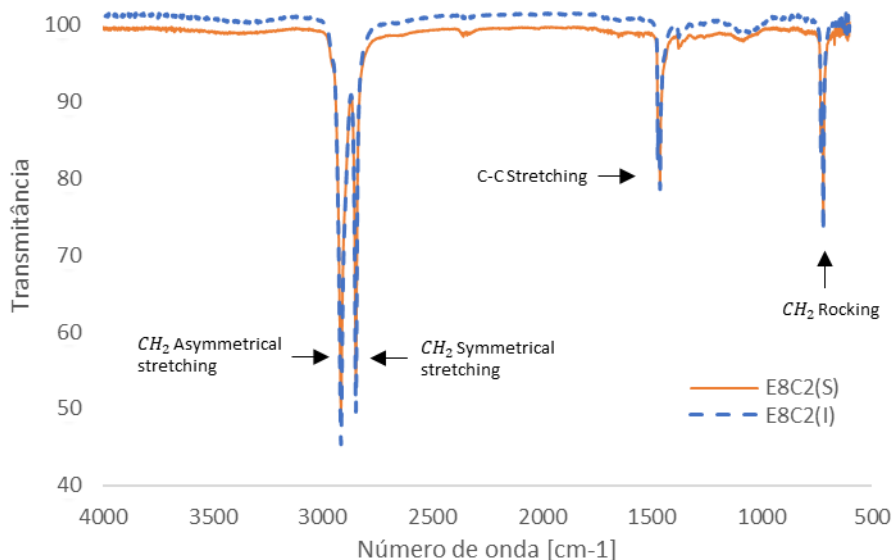
Figura 14 - Espectro de FTIR da amostra E5C2M3



Fonte: O autor

A Figura 15 mostra os espectros das faces superior (S) e inferior (I) da amostra E8C2 após 1 mês de ensaio e não foi observada diferença em termos de posição e a intensidade das bandas entre as duas superfícies da amostra E8C2 nesse período.

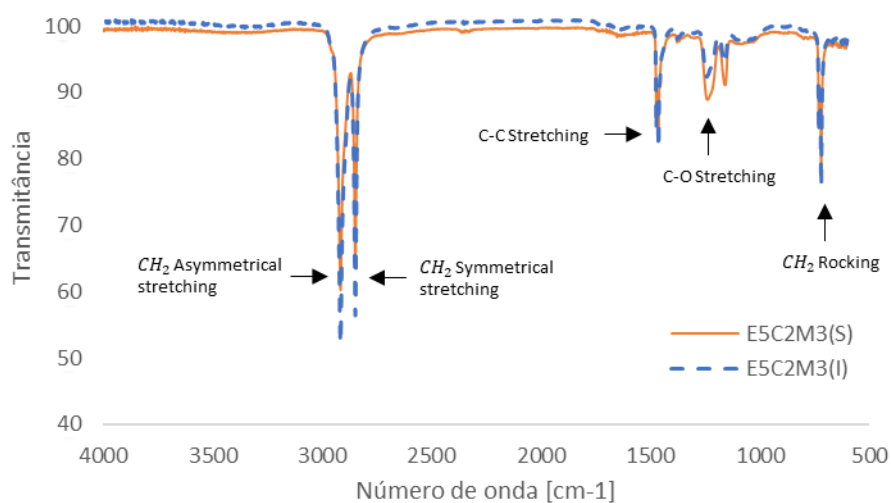
Figura 15 - Espectro de E8C2 no mês 1 da face superior e inferior



Fonte: O autor

A Figura 16 ilustra o espectro da superfície superior (S) e inferior (I) de E5C2M3 após 1 mês no lodo. Uma diferença visível entre as duas curvas está no intervalo  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  em que a banda referente ao estiramento de C-O da amostra E5C2M3 (S) apresenta maior intensidade com relação ao E5C2M3 (I). Tal fato sugere que a degradação da fase dispersa aconteceu de forma mais intensa na superfície inferior e está condizente com a expectativa. A face que está em contato com a placa tende a ser mais degradada, pois esta poderia servir de suporte para o desenvolvimento dos micro-organismos e da sua colônia.

Figura 16 - Espectro de E5C2M3 no mês 1 da face superior e inferior

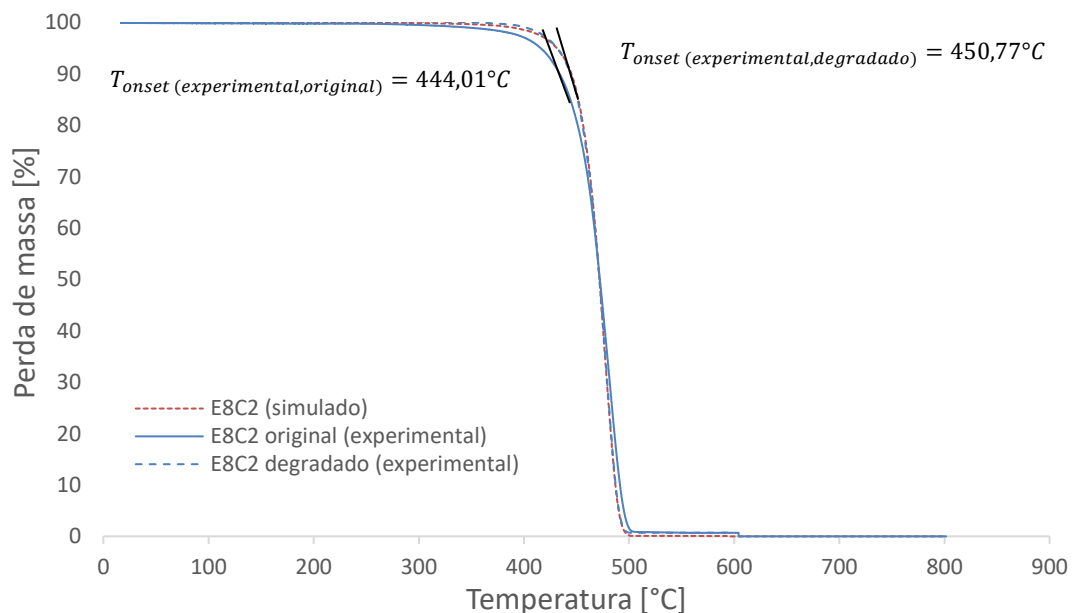


Fonte: O autor

#### 4.5 Termogravimetria (TGA)

Com base nas curvas referentes à perda de massa materiais originais das formulações apresentados na Tabela 7 foram obtidas as curvas simuladas de E7M3, E8C2, E5C2M3 e E75CM15 considerando-se as proporções de cada componente conforme o planejamento experimental (Figura 3). As curvas simuladas partem do princípio da aditividade onde não há interação entre os componentes; caso as curvas simuladas e experimentais se sobreponham, confirma a hipótese de não interação química (pontes de hidrogênio, forças de London, etc) entre os componentes. A Figura 17 ilustra o comportamento do E8C2 simulado e experimental.

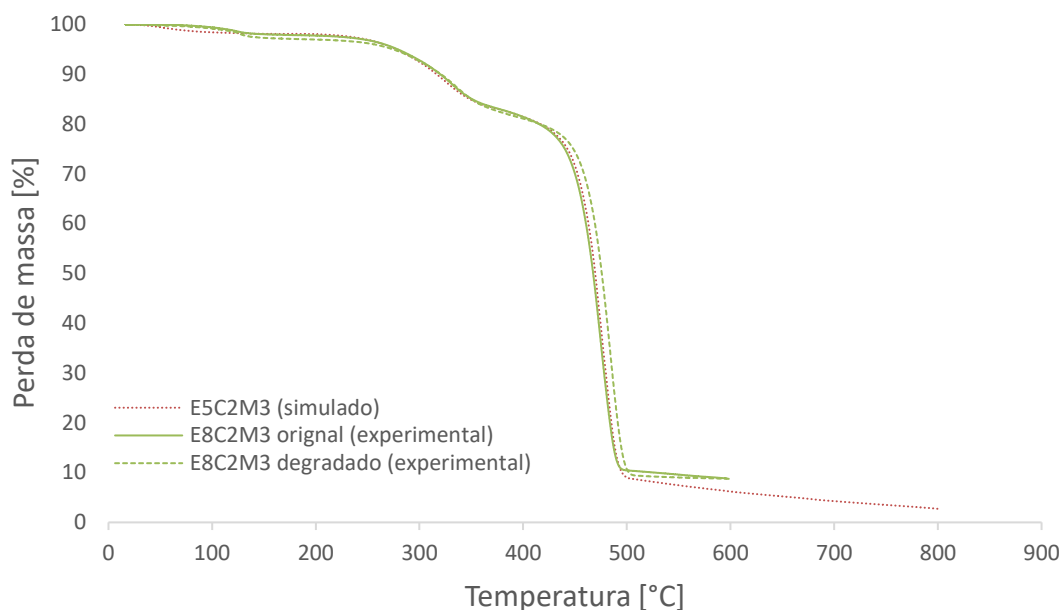
Figura 17 - Curvas simuladas e experimentais de perda de massa de E8C2 em função da temperatura



Fonte: O autor

A curva E8C2 simulada ajustou bem a degradação conforme o resultado experimental em todas as faixas de temperatura, e a original experimental apresentou diferença nas temperaturas próximas de 400°C a 500°C. A temperatura *onset*, que foi calculada a partir da extrapolação da reta na temperatura entre 460°C e 490°C, foi de  $T = 444,01^{\circ}C$  para a amostra E8C2 original e  $T = 450,77^{\circ}C$  para a degradada. Esse resultado indica que a amostra degradada apresentou maior estabilidade térmica em comparação com a amostra original.

Figura 18 - Curvas simuladas e experimentais de perda de massa de E8C2 em função da temperatura

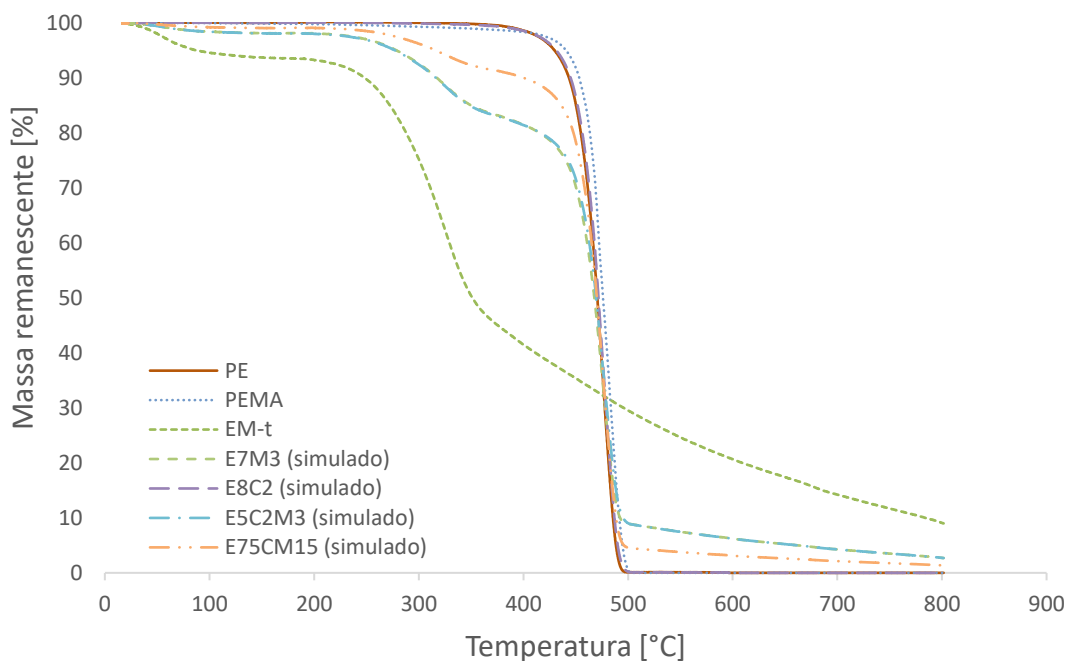


Fonte: O autor

Na Figura 18 foram plotadas as curvas referentes à amostra E5C2M3 simulada e experimentais. Nota-se que nas temperaturas entre 150°C a 300°C a perda de massa foi maior na amostra degradada. Espera-se que esta perda maior seja devido à degradação da parcela relativa à erva-mate, e este fenômeno observado está condizente com o resultado da Figura 14, em que também foi possível identificar sinais de degradação da planta por micro-organismos. Na faixa de temperatura onde a perda de massa foi significativa, em torno de 450°C a 500°C, observa-se que a massa remanescente no cadinho da amostra degradada foi sempre maior em comparação com a da original. Uma discrepância maior foi identificada nas temperaturas mais altas, a partir de 500°C. A massa das amostras originais e degradadas, que foi registrada na faixa de 500°C e 600°C, foi sempre maior com relação a simulada. Assim, espera-se que um dos componentes de erva-mate mais resistente ao calor tenha interagido físico e quimicamente com o plástico de forma que a perda de massa fique menor em relação ao esperado.

Por fim, são apresentadas as curvas experimentais de TGA dos componentes originais PEBD, PE-MA e Em-t e as simuladas de misturas.

Figura 19 - Curvas de perda de massa em função da temperatura



Fonte: O autor

Na Figura 19 nota-se que as curvas de PE e PEMA quase se sobrepõem em todas as faixas de temperatura. Exceto na temperatura de decomposição, que foi na faixa de 450°C a 500°C, a diferença entre elas foi pequena, e uma possível explicação é que PEMA é um polietileno modificado com apenas 1% de anidrido maleico. Por outro lado, foi possível observar uma discrepância maior entre a curva de Em-t e as demais. O comportamento se difere dos PE e PEMA, e a queda significativa de massa é registrada em várias faixas de temperaturas. A perda de massa acentuada começou a ser registrada já nas temperaturas baixas, em torno de 70°C, que se refere ao fenômeno de volatilização, e a próxima em torno de 250°C. Quanto ao comportamento simulado, verificou-se que as curvas dos componentes contendo erva-mate (E7M3 e E5C2M3) foram deslocadas com relação à do PE, sobretudo, nas faixas entre 300°C e 470°C. Assim, pode-se entender que tais misturas apresentem menor resistência à calor por conta da erva-mate

cuja perda foi a maior dentre os materiais analisados nessa faixa de temperatura.

## 5 Conclusões

O estudo do efeito da erva mate no compósito de matriz polietilênica no período de dois meses, em duas amostras do planejamento proposto, foi realizado caracterizando as amostras pela perda de massa, morfologia, molhabilidade e estrutura cristalina. A indicação da ocorrência da biodegradação foi verificada na perda de massa, a qual parece ser mais expressiva no compósito (E5C2M3), sobretudo no mês 1. Das microscopias, verificou-se que os tratamentos para a remoção do biofilme formado nas superfícies das lâminas não foram suficientes, uma vez que foi observada a presença de micro-organismos. Mas, foi possível notar alguns indícios de degradação tais como desgaste e riscos nas superfícies das amostras por meio de MEV. Na análise por ângulo de contato, observou-se que tais valores das amostras E8C2 e E5C2M3 eram estatisticamente diferentes com o nível de significância  $\alpha = 0,05$  antes da degradação, e após um mês de degradação, tal hipótese não era mais confirmada. Uma possível causa disso é a presença do biofilme, que possa ter contribuído para o aumento dos valores do ângulo de contato na amostra E5C2M3 após um mês de biodegradação. Pela técnica de FTIR não foi possível encontrar uma evidência muito clara de biodegradação, que seria um pico em torno de  $1760\text{cm}^{-1}$ , e isso sugere que o processo ainda está na fase inicial. Quanto à análise termogravimétrica, de modo geral, as curvas simuladas ajustaram bem as experimentais fora das faixas de temperatura onde há decomposição acentuada do material. Neste estudo a amostra degradada apresentou maior estabilidade térmica no momento da decomposição, mas espera-se observar o contrário, uma vez que os materiais que sofrem os ataques por micro-organismos são mais suscetíveis à degradação térmica. Sendo assim, o objetivo de estudar o efeito pró-degradante da erva-mate não foi atingido devido ao curto tempo de exposição das amostras ao lodo.

## 6 Referências

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, **Panorama dos resíduos sólidos no brasil 2018 / 2019**, São Paulo 2018.
- [2] LCA, ANCAT, PRAGMA, **Anuário da Reciclagem 2017 - 2018**, São Paulo 2019.
- [3] Carrança, T., Consumo de plásticos explode na pandemia e Brasil recicla menos de 2% do material. n.d.
- [4] SUTHERLAND, W., et al., **A horizon scan of global conservation issues for 2010**. *Trends in ecology & evolution*, 2009. 25: p. 1-7.
- [5] CAMPANALE, C., et al., **A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health**. *International journal of environmental research and public health*, 2020. 17(4): p. 1212.
- [6] PRATA, J.C., et al., **Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects**. *Science of The Total Environment*, 2020. 702: p. 134455.
- [7] JEANNIE E.; Disponível em:  
<<https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/great-pacific-garbage-patch/12th-grade/>>. Acesso em 13 de Fevereiro de 2021.
- [8] CUNHA, A., et al., **Potencial de utilização de resíduos do beneficiamento da erva mate (*Ilex paraguariensis*) na produção de painéis de partículas**. *Scientia Forestalis*, 2019. 47.
- [9] MILLS, N., et al., **Chapter 1 - Introduction, in Plastics**. Butterworth-Heinemann 2020. p. 1-11.
- [10] GEYER, R., J. JAMBECK; K. L, **Production, use, and fate of all plastics ever made**. *Science Advances*, 2017. 3: p. e1700782.

- [11] LETCHER, T.M., Chapter 1 - **Introduction to plastic waste and recycling, in Plastic Waste and Recycling**, T.M. Letcher, Editor. 2020, Academic Press. p. 3-12.
- [12] Jr., S.V.C., **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber. 2006. p. 282.
- [13] BASTIOLI, C., **Handbook of Biodegradable Polymers**. Smithers Rapra Press. 2005. p. 552.
- [14] CHATTERJEE, M. ; SPALDING, A. M. **Handbook of Industrial Polyethylene and Technology Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets**. Scrivener, 2017. p. 1352.
- [15] KOUTNY, M.; J. LEMAIRE, A. M.; M. DELORT, **Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives**. France: Chemosphere, 2006. 64(8): p. 1243-1252.
- [16] PLASTICS EUROPE: Association of Plastics Manufactures. 2020.
- [17] MURPHY, J., CHAPTER 1 - An Overview of Additives, in **Additives for Plastics Handbook**. 2. ed. Elsevier Science: Amsterdam. 2001. p. 1-3.
- [18] TOLINSKI, M., 2 - Trends in Polyolefin and Additives Use, in **Additives for Polyolefins**. 2. ed. William Andrew Publishing: Oxford. 2015. p. 8-16.
- [19] SHRIVASTAVA, A., 4 - Additives for Plastics, in **Introduction to Plastics Engineering**, A. Shrivastava, Editor. William Andrew Publishing. 2008. p. 111-141.
- [20] COATS, E.R., et al., **Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass**. Bioresource Technology, 2008. 99(7): p. 2680-2686.
- [21] PEACOCK, A.J.; A. CALHOUN, **Polymer science: Properties and application**. 2006. p. 398.

- [22] PATEL, R.M., **Types and Basics of Polyethylene**: Handbook of Industrial Polyethylene and Technology, 2017: p. 105-138.
- [23] COUTINHO, et al., **Polietileno**: principais tipos, propriedades e aplicações. 2003. 13.
- [24] PEACOCK, A., **Handbook of polyethylene**: structures: properties, and applications. 2000, USA: CRC press.
- [25] MARK, J.E., **Polymer Data Handbook**. 1998: p. 518.
- [26] ZHONG, X., et al., **Polyethylene plastic production process. Insight - Material Science**, 2018. 1: p. 1.
- [27] ABIPLAST, **Perfil 2019**. 2019.
- [28] KHABBAZ, F., A.C.; Albertsson; S. Karlsson, **Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation**. Polymer Degradation and Stability, 1999. 63(1): p. 127-138.
- [29] O'BRINE, T.; R.C. THOMPSON, **Degradation of plastic carrier bags in the marine environment**. Marine Pollution Bulletin, 2010. 60(12): p. 2279- 2283.
- [30] MIERZWA, H. M.; GONDEK, K.; KOPEĆ, M. **Degradation of Polyethylene and Biocomponent-Derived Polymer Materials: An Overview**. Journal of Polymers and the Environment, 2019. 27(3): p. 600-611.
- [31] European Bioplastic, **Fact Sheet**. 2016.
- [32] SERWAŃSKA, K.; LEWANDOWICZ, G. **Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - a Review**. Polish Journal of Environmental Studies, 2010. 19.
- [33] ABRAHAM J. D. et el., **Biodegradable polymers and plastics**. 1997: p. 395.
- [34] DONLAN, R., **Biofilms**: Microbial Life on Surfaces. Emerging infectious diseases, 2002. 8: p. 881-90.

- [35] GILAN, I.; HADAR, Y.; SIVAN, A. **Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of Rhodococcus ruber.** Applied Microbiology and Biotechnology, 2004. 65(1): p. 97-104.
- [36] FLÓREZ, R. J. M.; A. BASSI; THOMPSON, M. R. **Microbial degradation and deterioration of polyethylene – A review.** International Biodeterioration & Biodegradation, 2014. 88: p. 83-90.
- [37] SOLARO, R.; Chelini, E., **Biodegradable Polymers And Plastics.** 2003: p. 398.
- [38] LIU, X., et al., **Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending.** Journal of Applied Polymer Science, 2014. 131(18).
- [39] DANIEL, O., **Erva-mate: Sistema de produção e processamento industrial.** Brasil: 2009.
- [40] Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11941>>. Acesso em 01 de Julho de 2023.
- [41] Dahlem, A., et al., **Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues.** Carbohydrate Polymers, 2019. 218: p. 78-86
- [42] JACQUES, R., et al., **Influence of Agronomic Variables on the Macronutrient and Micronutrient Contents and Thermal Behavior of Mate Tea Leaves (Ilex paraguariensis).** Journal of agricultural and food chemistry, 2007. 55: p. 7510-6.
- [43] BARBOSA, I.M., **Avaliação do uso de membranas de ultrafiltração modificadas com nanopartículas de argila para tratamento de esgotos.** São Paulo: 2017.
- [44] SANNIYASI, E. et al., **Biodegradation of lowdensity polyethylene (LDPE) sheet by microalga, Uronema africanum Borge.** Scientific Reports, 2021. 11(1): p. 17233.

- [45] VEETHAHAVYA, K. S. et al., **Biodegradation of Low Density Polyethylene in Aqueous Media**. Waste Management for Resource Utilisation, 2016. 35: p. 709-713.
- [46] SUDHAKAR, M. et al., **Marine microbemediated biodegradation of low and high density polyethylenes**. International Biodeterioration & Biodegradation, 2008. 61(3): p. 203-213.
- [47] Gowthami, A., et al., **Biodegradation efficacy of selected marine microalgae against Low-Density Polyethylene (LDPE): An environment friendly green approach**. Marine Pollution Bulletin, 2023. 190.
- [48] Kuptsov, H.; Zhizhin, N., **Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers**. Elsevier, 1998.