



Estudo da Degradação do Polietileno e Poli(ácido láctico)

Patrícia Montedo da Silva
Paula Regina da Silveira Scarlati

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.
Prof. Krishnaswamy Rajagopal, PhD.

Novembro de 2008

Estudo da degradação do Polietileno e Poli(ácido lático)

Patrícia Montedo da Silva

Paula Regina da Silveira Scarlati

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Decente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Emerson Oliveira da Silva, D.Sc.

Ian Hovell, D.Sc.

Orientado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2008

Silva, Patrícia Montedo; Scarlati, Paula Regina da Silveira.

Título2/ Patrícia Montedo da Silva e Paula Regina da Silveira Scarlati. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2008.

xiii, 71p; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Prof. Silvia Maria Cruzeiro da Silva e Prof. Krishnaswamy Rajagopal.

1. Degradação. 2. Polietileno e Poli(ácido lático). 3. Compostagem. 4. Monografia (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Prof. Silvia Maria Cruzeiro da Silva e Krishnaswamy Rajagopal. I. Estudo da Degradação do Polietileno e Poli(ácido lático).

Aos nossos familiares e aos nossos amigos,
que tanto nos apoiaram neste percurso
entre vestibulando e graduando.

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda a minha caminhada até aqui. Agradeço aos meus pais por sempre se esforçarem ao máximo para que eu tivesse a melhor educação possível e por estarem sempre presentes em todos os momentos, me dando força, incentivo e pela compreensão de que nem sempre eu pude dar a atenção que eles merecem. Agradeço também à minha avó, que esteve sempre ao meu lado, cuidando de mim. À minha madrinha, pelo alto astral, pelo apoio. E a toda minha família.

Agradeço a todos os meus amigos, por todos os momentos de descontração, e por estarem presentes nos momentos difíceis também. Devo um agradecimento especial, a minha irmã postíça, Patricia, que me acompanha desde os tempos de colégio, sua amizade é fundamental. Ao Clark pelas horas de filmes vistos juntos, pelos papos, risadas e estágio. À Paula, companheira de projeto final, finalmente conseguimos. Agradeço ao meu amor, Rodrigo, por sempre ser companheiro, amigo e por todo o carinho e tranquilidade todos os dias.

Agradeço aos professores de graduação que tanto contribuíram para o meu aprendizado, em especial, minha orientadora, Silvia que me ajudou desde operações II até o último minuto do projeto final, e também ao Professor Raja pelas idéias e pelo vasto conhecimento. Por fim, agradeço ao Filiberto, orientador de Iniciação Científica, primeira pessoa que acreditou no meu trabalho.

(Patricia Montedo da Silva)

Após esta grande realização, devo agradecer inicialmente aos meus pais pelo exemplo de vida, pelo enorme investimento na minha formação, pela confiança depositada em mim e pelo amor e carinho. À toda minha família por sempre me ensinarem a importância do estudo e do conhecimento e pelo apoio e incentivo dados, que foram imprescindíveis para o meu crescimento e para a conquista dessa vitória.

Aos meus amigos da Escola de Química, pela imensa cumplicidade e ajuda nos momentos difíceis e sofridos durante essa longa jornada, mas também pelos numerosos e inesquecíveis momentos de alegria e de verdadeira amizade. Agradeço também aos meus amigos de fora

da faculdade, que moram no meu coração. Apesar de reclamarem da minha ausência, sempre compreenderam e me incentivaram a realizar este desafio.

A Martin Schmal, pelo meu primeiro contato de âmbito científico com a Engenharia Química, excelente trabalho de Iniciação Científica que me abriu diversas portas.

Agradeço a todos os outros professores da Escola de Química pela minha excelente formação. A minha orientadora Silvia, por quem eu tenho grande admiração, pela enorme dedicação às suas aulas de Operações Unitárias II e Transferência de Massa e pela paciência e ajuda ao longo deste projeto. Ao professor Raja pelas brilhantes sugestões e pelo precioso conhecimento compartilhado conosco.

Ao pessoal do Instituto de Macromoléculas (IMA) pelo apoio e impressionante prestatividade, contribuindo para o enriquecimento deste trabalho.

A Patrícia, minha amiga e companheira de projeto, pela dedicação e pelo esforço dado por ela neste trabalho, assim como pelas conversas e gargalhadas.

Em especial, ao meu querido noivo Hélder pelo enorme incentivo, confiança, compreensão nas inúmeras ocasiões em que não pude lhe dar a merecida atenção e, sobretudo, pelo apoio emocional, amizade, amor e carinho.

(Paula Regina da Silveira Scarlati)

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Estudo da Degradação do Polietileno e Poli(ácido lático)

Patrícia Montedo da Silva
Paula Regina da Silveira Scarlati

Orientadores: Prof. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.
Prof. Krishnaswany Rajagopal, Ph.D.

A população mundial cresce em ritmo exponencial e com isto aumenta a demanda por alimentos e bens de consumo. Desta forma, este trabalho teve como objetivo pesquisar e analisar a compostagem do polietileno de baixa densidade, polietileno puro, polietileno biodegradável e poli(ácido lático). O estudo da compostagem dos plásticos foi realizado em ambientes distintos a fim de se comparar o grau de degradação.

Todas as amostras foram submetidas a ensaios de resistência mecânica e espectroscopia de infravermelho a fim de melhor avaliar a degradação dos materiais. Para o polietileno de baixa densidade, polietileno biodegradável e poli(ácido lático), analisando-se perda de massa, perda de propriedade mecânica e diferença entre área do branco e das amostras degradadas, conclui-se que a degradação foi mais efetiva em ambiente seco.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Estrutura do Trabalho.....	2
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1 Resíduo Sólido Urbano	3
2.2 Polietileno.....	4
2.2.1 Tipos de Polietileno.....	5
2.2.2 Degradação do Polietileno	10
2.3 Poli(ácido láctico)	15
2.3.1 Degradação do Poli(ácido láctico).....	15
2.4 Compostagem	18
2.4.1 Histórico.....	18
2.4.2 Introdução.....	18
2.4.3 Cenário Mundial e Brasileiro	26
2.4.4 Resistência Mecânica	33
2.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho.....	36
Capítulo 3 – Materiais e métodos	40
3.1 Introdução	40
3.2 Preparo das Amostras.....	40
3.2.1 PE, PEBD e PEBIO.....	40
3.2.2 PLA	41
3.2.3 Preparo do bioreator.....	42
3.2.4 Ensaio de resistência mecânica (Tração):	43
3.2.5 Análise de Espectroscopia em Infravermelho:	44

Capítulo 4 - Resultados e Discussão.....	46
4.1 Introdução	46
4.2 Polietileno, Polietileno de Baixa Densidade e Polietileno Biodegradável.....	46
4.3 Poli(ácido láctico)	47
4.4 Resistência à Tração Mecânica	50
4.4.1 Polietileno	50
4.4.2 Polietileno Biodegradável.....	53
4.4.3 Polietileno de Baixa Densidade.....	56
4.5 Espectroscopia no Infravermelho	58
4.5.1 Polietileno	59
4.5.2 Polietileno Biodegradável.....	62
4.5.3 Polietileno de Baixa Densidade.....	63
Capítulo 5 – Conclusões.....	66
5.1 Polietileno, Polietileno de Baixa Densidade e Polietileno Biodegradável.....	66
5.1.1 Polietileno	68
5.1.2 Polietileno Biodegradável.....	68
5.1.3 Polietileno de Baixa Densidade.....	68
5.2 Poli(ácido láctico)	69
Capítulo 6 Bibliografia	71

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Aplicações do Plástico no Brasil. (pág 1)
- Figura 2.1:** Distribuição de materiais que compõem o resíduo sólido urbano (Campos, 2004). (pág 3)
- Figura 2.2:** Representação esquemática da estrutura de PEBD (Coutinho, 2003). (pág 6)
- Figura 2.3:** Representações esquemáticas da estrutura de PEAD (Coutinho, 2003). (pág 8)
- Figura 2.4:** Taxa de perda de massa relativa ao período de compostagem (Davis, 2006). (pág 10)
- Fotomicrografia 2.5:** 'PE original' (Davis, 2006). (pág 10)
- Fotomicrografia 2.6:** Fotomicrografia do 'PE original' após 27 dias de exposição (Davis, 2006). (pág 10)
- Fotomicrografia 2.7:** 'PE original' (Davis, 2006). (pág 11)
- Fotomicrografia 2.8:** Fotomicrografia do 'PE original' após 27 dias de exposição (Davis, 2006). (pág 11)
- Figura 2.9:** Reator contendo o material da compostagem. (pág 12)
- Figura 2.10:** Aparência inicial das tiras de plástico. (pág 12)
- Figura 2.11:** Aspecto das tiras posicionadas na esquerda do bioreator, após a biodegradação. (pág 13)
- Figura 2.12:** Aspecto das tiras posicionadas no meio do bioreator, após a biodegradação. (pág 13)
- Figura 2.13:** Aspecto das tiras posicionadas na direita do bioreator, após a biodegradação. (pág 13)
- Figura 2.14:** Geração de CO₂ durante a compostagem (0% PLA, 10% PLA, 30% PLA) (Guennadios, 2000).(pág 16)
- Figura 2.15:** GPC de resina de PLA, de PLA extrusado e de PLA extrusado compostado (Guennadios, 2000). (pág 17)
- Figura 2.16:** Degradação da matéria orgânica por microorganismos. (pág 20)
- Figura 2.17:** Fases do processo de compostagem (Fialho, 2007). (pág 22)
- Figura 2.18:** Influência da umidade no processo de compostagem (Barreira, 2005). (pág 23)
- Figura 2.19:** Influência da temperatura no processo de compostagem (Barreira, 2005). (pág 23)
- Figura 2.20:** Condições das usinas de compostagem no Brasil. (pág 28)
- Figura 2.21:** Pátio de descarga de resíduos (Barreira, 2005). (pág 29)

- Figura 2.22:** Esteira de triagem (Barreira, 2005). (pág 30)
- Figura 2.23:** Peneira rotatória no pátio de compostagem (Barreira, 2005). (pág 30)
- Figura 2.24:** Moinho redutor de partículas (Barreira, 2005). (pág 31)
- Figura 2.25:** Bioestabilizador de matéria orgânica (Barreira, 2005). (pág 31)
- Figura 2.26:** Leiras no pátio de compostagem (Barreira, 2005). (pág 32)
- Figura 2.27:** Lagoa de estabilização do chorume (Barreira, 2005). (pág 32)
- Figura 2.28:** Beneficiamento do composto (Barreira, 2005). (pág 33)
- Figura 2.29:** Composto encaminhado para comercialização (Barreira, 2005). (pág 33)
- Figura 2.30:** Curvas de reposta de ensaios de resistência à tração (Canevarolo, 2007). (pág 34)
- Figura 2.31:** Parâmetros a serem analisados em um gráfico de tensão versus deformação (Canevarolo, 2007). (pág 35)
- Figura 2.32:** Módulo de elasticidade no gráfico tensão versus deformação (Canevarolo, 2007). (pág 36)
- Figura 2.33:** Principais tipos de vibrações moleculares. Os sinais + e – indicam vibrações perpendiculares ao plano do papel (Fialho, 2007). (pág 37)
- Figura 2.34:** Operações para se obter o espectro IR em % de transmitância. (A) Espectro natural da amostra, (B) espectro natural da referência e (C) razão entre (A/B) (Canevarolo, 2007). (pág 38)
- Figura 3.1:** Bioreator 1. (pág 43)
- Figura 3.2:** Bioreator 2. (pág 43)
- Figura 3.3:** Bioreator 3. (pág 43)
- Figura 3.4:** Bioreator 4. (pág 43)
- Figura 3.5:** Equipamento para análise de resistência à tração, Instron- 5569. (pág 44)
- Figura 3.6:** Interior do equipamento Nicolet 6700. (pág 45)
- Figura 3.7:** Exterior do equipamento Nicolet 6700. (pág 45)
- Figura 4.1:** PLA 1 pós-compostagem, ambiente úmido. (pág 47)
- Figura 4.2:** PLA 2 pós-compostagem, ambiente úmido. (pág 47)

Figura 4.3: PLA 3 pós-compostagem, ambiente seco. (pág 47)

Figura 4.4: PLA 4 pós-compostagem, ambiente seco. (pág 47)

Figura 4.5: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE branco. (pág 50)

Figura 4.6: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 1. (pág 50)

Figura 4.7: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 2. (pág 51)

Figura 4.8: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 3. (pág 51)

Figura 4.9: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 4. (pág 51)

Figura 4.10: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PE. (pág 52)

Figura 4.11: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio, branco. (pág 53)

Figura 4.12: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 1. (pág 53)

Figura 4.13: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 2. (pág 53)

Figura 4.14: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 3. (pág 54)

Figura 4.15: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 4. (pág 54)

Figura 4.16: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PE bio. (pág 55)

Figura 4.17: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD branco. (pág 56)

Figura 4.18: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 1. (pág 56)

Figura 4.19: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 2. (pág 56)

Figura 4.20: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 3. (pág 57)

Figura 4.21: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 4. (pág 57)

Figura 4.22: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PEBD. (pág 58)

Figura 4.23: Espectro da amostra de PE branco. (pág 59)

Figura 4.24: Espectro das amostras de PE. (pág 60)

Figura 4.25: Espectro das amostras de PE bio. (pág 61)

Figura 4.26: Espectro das amostras de PEBD. (pág 63)

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 2.1:** Disposição dos RSU nas regiões brasileiras (Campos, 2004). (pág 4)
- Tabela 2.2:** Comparação entre as principais características do PEBD e do PEAD (Coutinho, 2003). (pág 9)
- Tabela 2.3:** Mudanças na área superficial (Mohee, 2006). (pág 14)
- Tabela 2.4:** Espessuras inicial e final das tiras de plástico (Mohee, 2006). (pág 14)
- Tabela 2.5:** Classificações do processo de compostagem (Lima, 1995). (pág 20)
- Tabela 2.6:** Parâmetros dos fertilizantes a serem comercializados (Notas de aula, 2008). (pág 25)
- Tabela 3.1:** Massa inicial e dimensões das amostras. (pág 40)
- Tabela 3.2:** Valores de massa inicial, diâmetro, espessura e espessura média das amostras de PLA. (pág 42)
- Tabela 4.1:** Massa final, % Perda de massa e Taxa de degradação após 6 meses de compostagem. (pág 46)
- Tabela 4.2:** Massa final, % Perda de massa e Taxa de degradação do PLA após 6 meses de compostagem. (pág 48)
- Tabela 4.3:** Espessura final e % de redução de espessura das amostras de PLA. (pág 48)
- Tabela 4.4:** Comparação entre os volumes final e inicial, e entre as perdas de massa. (pág 49)
- Tabela 4.5:** Parâmetros da curva de tensão versus deformação das amostras de PE. (pág 52)
- Tabela 4.6:** Parâmetros da curva de tensão versus deformação das amostras de PE bio. (pág 55)
- Tabela 4.7:** Parâmetros da curva de tensão versus deformação das amostras de PELD. (pág 57)
- Tabela 4.8:** Transmitância(%) das amostras de PE na região selecionada. (pág 60)
- Tabela 4.9:** Relação entre as áreas do Polietileno branco e PE 1, 3 e 4. (pág 61)
- Tabela 4.10:** Transmitância(%) das amostras de PE bio na região selecionada. (pág 62)
- Tabela 4.11:** Relação entre as áreas do PE bio branco e PE bio 1, 2, 3 e 4. (pág 62)
- Tabela 4.12:** Transmitância(%) das amostras de PEBD na região selecionada. (pág 63)
- Tabela 4.13:** Relação entre as áreas do PEBD branco e PEBD 1, 2, 3 e 4. (pág 64)

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Motivação

O aumento populacional em ritmo acelerado implicou na expansão industrial para suprir a demanda por alimentos e bens de consumo. O crescimento populacional, industrialização e urbanização associados à falta de incentivos para coleta seletiva, reciclagem e reuso, geram inevitavelmente consideráveis volumes de lixo. Desta forma, a poluição ambiental e a degradação da qualidade de vida do planeta se tornaram motivos de preocupação da indústria e da sociedade contemporânea.

De acordo com Rebello (1997), o mundo gera cerca de 400 milhões de toneladas de lixo por ano, o que corresponde a 1 milhão e cem mil toneladas de lixo por dia. Os polímeros representam uma fatia considerável desse todo devido à grande demanda destes na produção de sacos plásticos, tubos, pneus, cabos, garrafas, sapatos, entre outros.

Segundo Bonelli (1993), ao longo dos anos pode-se notar a ascensão do teor de plástico e o decréscimo da fração de papel e papelão, indicando o crescente emprego em embalagens plásticas. Esta substituição ocorreu devido às inúmeras vantagens, dentre as quais podem ser citadas: manutenção da qualidade do produto embalado, aumento da vida útil da embalagem, funcionalidade, versatilidade e aparência. De acordo com dados da COPLAST - Comissão Setorial de Resinas Plásticas da Abiquim, em 2006, a produção de resinas termoplásticas aumentou 25% em relação ao ano de 2000.

No Brasil, os plásticos estão mais presentes nos setores de embalagem e construção civil como ilustra a Figura 1.1 a seguir.

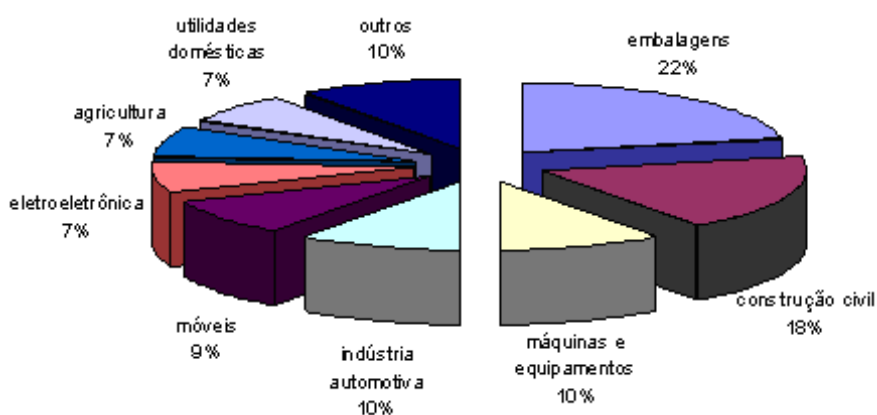


Figura 1.1: Aplicações do Plástico no Brasil.

Ainda segundo Bonelli (1993), os resíduos plásticos representam apenas 7% do volume total de resíduo sólido. Todavia, esta pequena parcela do volume total de resíduo sólido ganha grandes proporções devido ao chamado 'lixo visual', uma vez que os plásticos são considerados materiais poluentes já que não sofrem desintegração natural. Todos os polímeros de uma forma ou de outra sofrem alguma modificação química e física durante a sua utilização, no entanto, as poliolefinas apresentam relativa inércia química. Desta forma, os plásticos são um dos refugos mais criticados pelos grupos ambientalistas.

1.2 Objetivo

Neste contexto, o presente trabalho objetivou pesquisar e analisar a compostagem de diferentes tipos de plástico, polietileno de baixa densidade, polietileno puro, polietileno biodegradável e poli(ácido láctico), na tentativa de integrá-los ao processo das usinas de compostagem, reduzindo gastos na etapa inicial de triagem, onde o plástico é o maior contaminante para o processo. O estudo da compostagem dos plásticos foi realizado em ambiente úmido e ambiente seco a fim de se comparar o grau de decomposição em ambientes distintos, através de análises de taxa de perda de massa, resistência mecânica à tração e espectroscopia no infravermelho.

1.3 Estrutura do Trabalho

É apresentada no Capítulo II neste trabalho uma revisão bibliográfica sobre resíduo sólido urbano, polietileno, poli(ácido láctico), compostagem, resistência mecânica e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho para, em seguida, no Capítulo III, ser apresentada a metodologia aplicada. Os resultados obtidos, bem como sua discussão, encontram-se no Capítulo IV. As conclusões do estudo estão explicadas no Capítulo V. No Capítulo VI será disponibilizada a referência bibliográfica.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Resíduo Sólido Urbano

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define resíduo sólido urbano como resíduos sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e varrição.

Na década de 50, a população mundial totalizava 2,5 bilhões, em 2000 totalizava 6 bilhões, o que representa um crescimento populacional de 1,3% ao ano. A quantidade de RSU gerada por pessoa diariamente chega a 0,6 a 0,7Kg, valor este que pode ultrapassar 1Kg em países desenvolvidos. Nos EUA, por exemplo, cada pessoa gera 2,0kg de resíduo sólido por dia, o que resulta em 190 trilhões de quilos por ano (Campos, 2004).

O resíduo sólido urbano é composto de materiais como: plástico, vidro, metal, papel e papelão, entre outros. Na Figura 2.1, a seguir, é possível verificar a distribuição dos materiais que compõem o resíduo sólido urbano na maior metrópole do país, São Paulo.

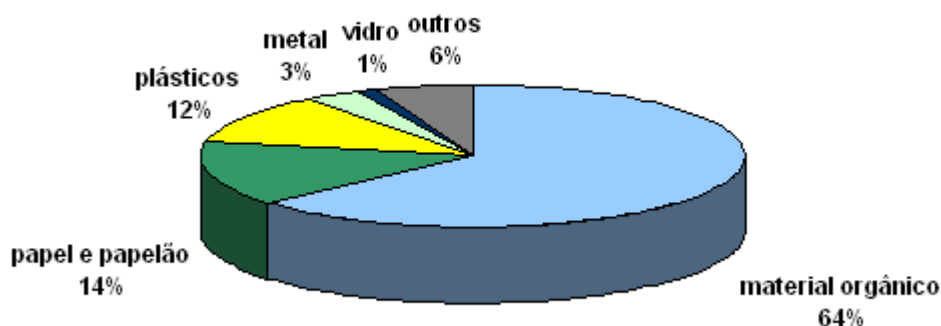


Figura 2.1: Distribuição de materiais que compõem o resíduo sólido urbano (Campos, 2004).

De acordo com Campos (2004), o estado de São Paulo gera 15 mil toneladas de RSU diariamente, sendo apenas 0,03% recolhidas de forma seletiva indo, desta forma, a maioria dos resíduos para aterros.

A tabela a seguir mostra a quantidade diária em toneladas de RSU que é tratada e disposta nos municípios brasileiros, segundo o censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2000:

Tabela 2.1: Disposição dos RSU nas regiões brasileiras (Campos, 2004).

Regiões	Total (t/d)	Vazadouro(%)			Aterro(%)				Usina(%)			
		Céu aberto	Área Alagada	TOTAL	Controlado	Sanitário	Resíduos Especiais	TOTAL	Compostagem	Recic.	Incin.	TOTAL
Brasil	228,413	21,2	0,1	21,3	37,0	36,2	0,0	73,2	2,9	1,0	0,5	4,4
Norte	11.067,1	56,7	0,5	57,2	28,3	13,3	0,0	41,6	0,0	0,0	0,1	0,1
Nordeste	41.557,8	48,2	0,1	48,3	14,6	36,2	0,0	50,8	0,2	0,2	0,0	0,4
C. Oeste	14.296,5	21,9	0,0	21,9	32,8	38,8	0,0	71,6	4,8	0,5	0,2	5,5
Sudeste	141.616,8	9,71	0,0	9,71	46,5	37,1	0,0	83,6	3,8	0,9	0,6	5,3
Sul	19.874,8	25,7	0,2	25,9	24,3	40,5	0,0	64,8	1,7	4,2	0,2	6,1

Conforme esperado, a região Sudeste é responsável pela maior parte da geração de RSU do país. As regiões Norte e Nordeste dispõem seus resíduos de forma inadequada, em vazadouros. A região Centro Oeste apresenta o índice mais alto de compostagem, 4,8%.

Segundo Bonelli (1993), o Brasil produz cerca de 3 milhões de toneladas de plástico, deste total apenas 10% são reciclados. Os tipos de plástico que estão em maior proporção no RSU são: polietileno de baixa densidade, LPDE; polietileno de alta densidade, PEAD; polipropileno, PP; poliestireno, PS; poli(cloreto de vinila), PVC; poli(tereftalato de etileno), PET; e poliuretano, PU. O consumo de material plástico pelo Brasil ainda é pequeno comparado a países desenvolvidos. Pode-se supor, portanto, que o consumo de material plástico, principalmente de embalagens 'one way' aumentará, fazendo-se necessário um planejamento para melhor gerenciar o destino final destes materiais.

2.2 Polietileno

Segundo Cardoso (1997), o polietileno é um polímero termoplástico, obtido através da polimerização do gás etileno, via radical livre, ou utilizando-se catalisadores estereoespecíficos (Ziegler-Nata ou óxidos Metálicos).

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. São inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, ao seu alto peso molecular e à sua estrutura parcialmente cristalina (Coutinho, 2003).

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. O polietileno é normalmente classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação (Coutinho, 2003).

2.2.1 Tipos de Polietileno

A estrutura de cada polímero tem influência direta sobre a sua densidade e suas propriedades mecânicas. O objetivo deste tópico é apresentar as principais características e aplicações de alguns tipos de polietileno, correlacionando a sua estrutura com suas propriedades.

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos (Coutinho, 2003):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

Discutiremos com mais detalhes os dois tipos mais comuns dentre os existentes.

POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Segundo Coutinho, o processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300°C. Temperaturas acima de 300°C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal (Coutinho, 2003).

A reação é altamente exotérmica e assim, uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Até recentemente, nenhum outro meio comercial para sintetizar PE altamente ramificado era eficaz. Contudo, hoje

existem algumas evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metalocênicos (Coutinho, 2003).

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região entre 110 a 115 °C. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos (Coutinho, 2003):

- **Ramificações Longas**

Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Elas têm um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos (Coutinho, 2003).

- **Ramificações Curtas**

Essas ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular. Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristalitos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina. A Figura 2.2 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal (Coutinho, 2003).



Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura de PEBD (Coutinho, 2003).

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, é atacado lentamente por agentes oxidantes (Coutinho, 2003).

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (Coutinho, 2003).

O PEBD é um polímero amplamente utilizado na produção de sacolas plásticas, na maioria das vezes estas são utilizadas uma única vez e são dispostas no lixo comum. O grande número de sacolas produzidas e o longo período de degradação do polietileno levaram a uma preocupação de cunho ambiental. Uma das alternativas para rápida degradação seria produzir sacolas que mantivessem sua funcionalidade por um curto período ou produzir sacolas de plásticos biodegradáveis (Cardoso, 1997).

POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Segundo Coutinho (2003), a principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores (catalisadores) utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organometálicos, particularmente organo-alumínio. O primeiro sistema catalítico que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão.

Ainda segundo Coutinho (2003), sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80°C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos (iniciadores) são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. Nos processos industriais de produção, o peso molecular do polímero é controlado na

faixa de 50.000 a 100.000 (Mn) por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio. O primeiro polietileno obtido à baixa pressão foi preparado por Max Fischer em 1934 pela ação de Al e TiCl₄.

O polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal (Figura 2.3), sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000 (Coutinho, 2003).

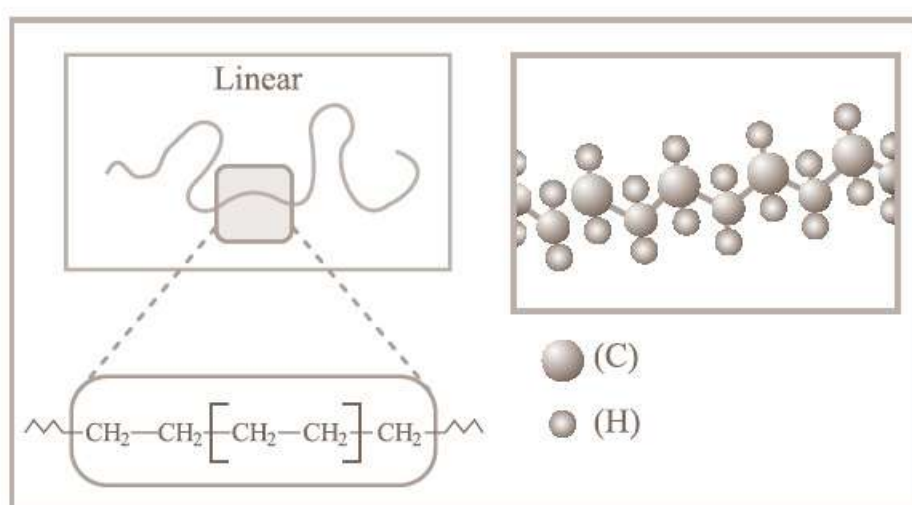


Figura 2.3: Representações esquemáticas da estrutura de PEAD (Coutinho, 2003)

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, as forças intermoleculares (Vander Waals) possam agir mais intensamente e, como conseqüência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta (Cardoso, 1997).

Cardoso (1997) afirma que devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips) finos são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD (obtido via radicais livres), que é menos cristalino. O peso molecular também tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é

acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração.

Ainda segundo Cardoso (1997), o PEAD é relativamente resistente ao calor. É estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, incluindo agentes oxidantes como KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. A temperatura ambiente, PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido. Sob altas temperaturas, se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e a gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO_2 , O_2 , N_2) do que o PEBD. É utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, potes para alimentos, assentos sanitários, tampas para garrafas, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros (Coutinho, 2003).

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. A Tabela a seguir faz uma comparação entre as principais características do PEBD e do PEAD (Coutinho, 2003).

Tabela 2.2: Comparação entre as principais características do PEBD e do PEAD (Coutinho, 2003).

	PEBD		PEAD	
		Radicais livres		Coordenação
Tipo de polimerização				
Pressão de polimerização, atm	Alta	1.000 - 3.000	Baixa	1 - 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 - 300	Baixa	50 - 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g/cm ³	Baixa	0,91 - 0,94	Alta	0,94 - 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	50 - 70	Alta	até 95
T _m , °C	Baixa	110 - 125	Alta	130 - 135

2.2.2 Degradação do Polietileno

O artigo *'The characterization of two different degradable polyethylene (PE) sacks'* analisou a perda de massa de dois tipos diferentes de sacos de polietileno, o 'Polietileno New' e o 'Polietileno Original', submetidos a um longo período de compostagem.

A metodologia consistiu basicamente em depositar os polímeros em leiras, que são pequenos montes compostos por resíduos orgânicos, como cascas de legumes e sobras de alimentos. Após 125 dias de exposição dos dois tipos de PE, visualmente, não foi notada nenhuma mudança nas tiras de polietileno, portanto outras análises foram feitas a fim de comprovar a degradação. Assim, mediu-se a perda de massa. A figura 2.4 a seguir analisa a taxa de perda de massa pelo tempo de compostagem. Pode-se notar que ambos os tipos de polietileno apresentam sua maior taxa de perda de massa nos primeiros 20 dias, e entre os dois, o 'PE new' apresenta a maior taxa de degradação nesse período de tempo (Davis, 2006).

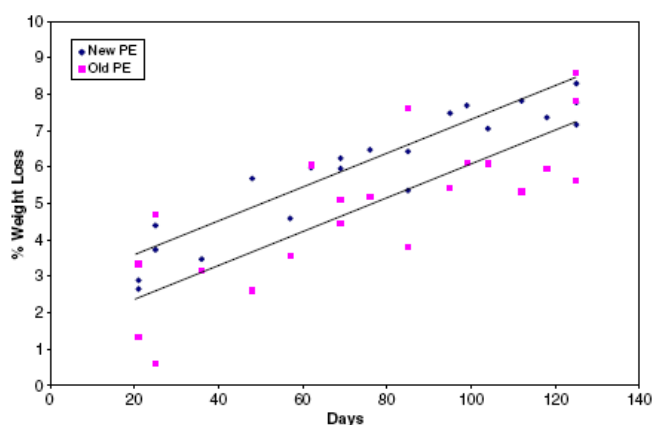
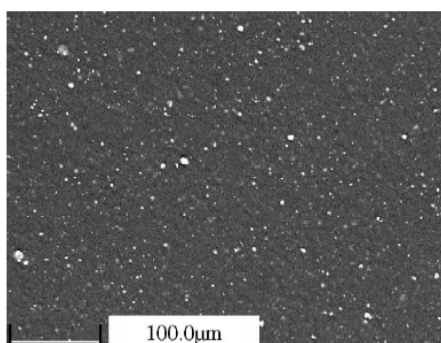
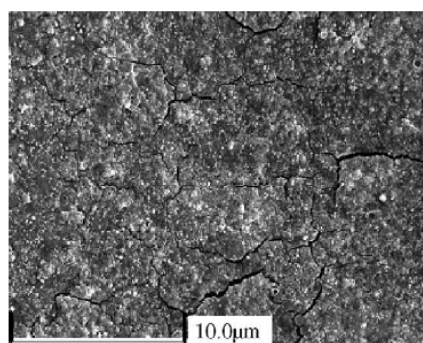


Figura 2.4: Taxa de perda de massa relativa ao período de compostagem (Davis, 2006)

As Fotomicrografias 2.5 e 2.6 a seguir mostram, respectivamente, o 'PE new' e o 'PE new' depois de 23 dias de exposição.



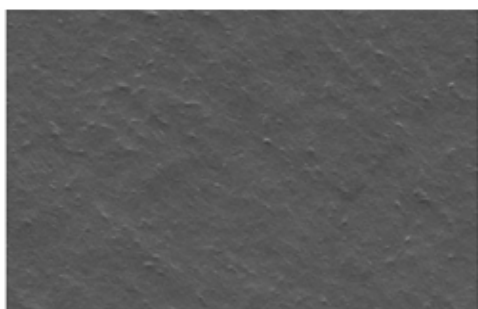
Fotomicrografia 2.5: 'PE original' (Davis, 2006)



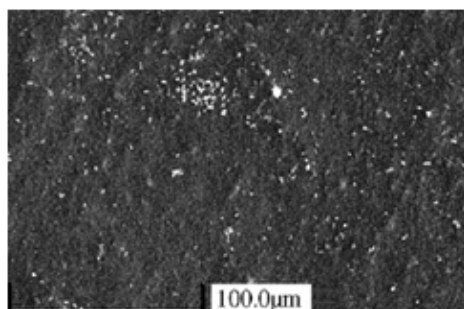
Fotomicrografia 2.6: Fotomicrografia do 'PE original' após 23 dias de exposição (Davis, 2006)

Segundo Davis (2006), na fotomicrografia 2.5, pode-se notar as partículas brancas que representam o cálcio presente neste tipo de PE. Após 23 dias, observa-se, na fotomicrografia 2.6, que se formou um biofilme sobre a superfície de PE.

As fotomicrografias 2.7 e 2.8, a seguir, mostram respectivamente o 'PE original' e o 'PE original' após 27 dias de exposição.



Fotomicrografia 2.7: 'PE original' (Davis, 2006).



Fotomicrografia 2.8: Fotomicrografia do 'PE original' após 27 dias de exposição (Davis, 2006).

Davis (2006) afirma que pode-se notar na fotomicrografia 2.8 que apesar de ter crescimento de biofilme, este não é tão presente quando no 'PE new'.

Segundo Davis (2006), os resultados deste trabalho mostraram que ambos os PE apresentaram perda de massa quando expostos à compostagem. O 'PE new' apresentou maior taxa de perda de massa nos 20 dias iniciais, porém, depois desse período ambos apresentaram taxas similares. Isto pode ser explicado pelo fato do 'PE new' possuir partículas de cálcio que estimularam o crescimento do biofilme e, conseqüentemente, a maior taxa de degradação. Após os 20 dias o cálcio praticamente foi todo consumido, daí ambos apresentaram a mesma taxa perda de massa.

Outro artigo que aborda a biodegradabilidade de materiais plásticos é: *'Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments'*.

Neste estudo, os plásticos foram expostos a um ambiente natural de compostagem. A degradação física dos plásticos A e B foram comparadas com sacolas plásticas de origem vegetal.

Segundo Mohee (2006), os plásticos foram cortados em tiras de 47cm de comprimento e 12cm de largura. As massas iniciais dos plásticos A, B e C foram respectivamente: 5,6g, 6,6g e 7,5g. Foram preparados três grupos destes plásticos que foram posicionados em três posições

distintas, na posição da esquerda, na posição do meio e na posição da direita. A matéria-prima utilizada para compostagem foi: folhas verdes, galhos verdes, grama, galhos marrons e folhas marrons. A mistura de plástico e matéria-prima era disposta em reatores como mostra a figura 2.9 a seguir:



Figura 2.9: Reator contendo o material da compostagem.

Os parâmetros monitorados foram: temperatura, a quantidade de umidade, pH, sólidos voláteis e a condutividade elétrica pelos métodos padrões (Methods Book for the analysis of compost, 1994).

De acordo com Mohee, na biodegradação em ambiente natural foram observadas a degradação física e variações na área superficial e na espessura dos materiais. As aparências finais e iniciais das tiras de plástico estão ilustradas a seguir:

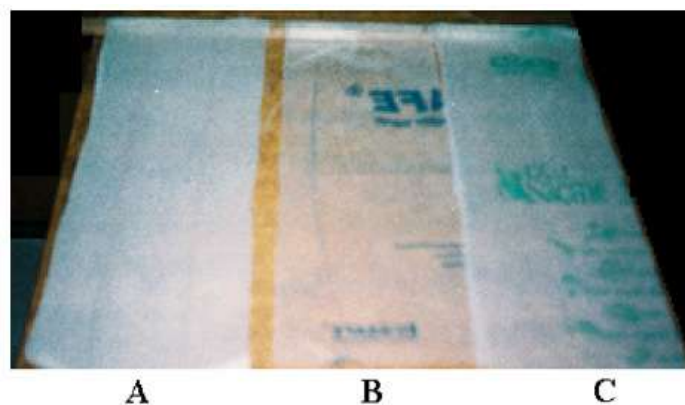


Figura 2.10: Aparência inicial das tiras de plástico.

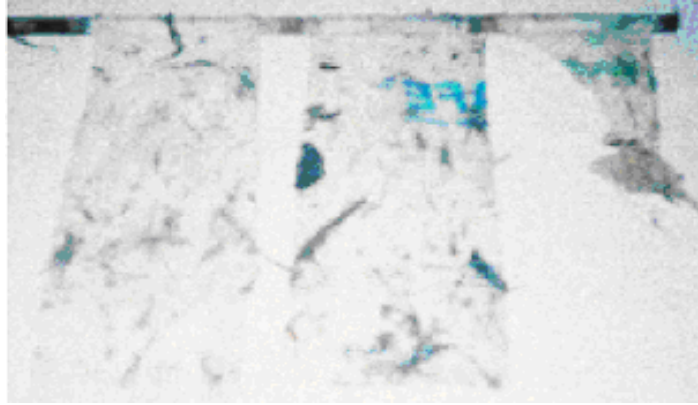


Figura 2.11: Aspecto das tiras de plástico posicionadas na parte esquerda do bioreator, após a biodegradação.

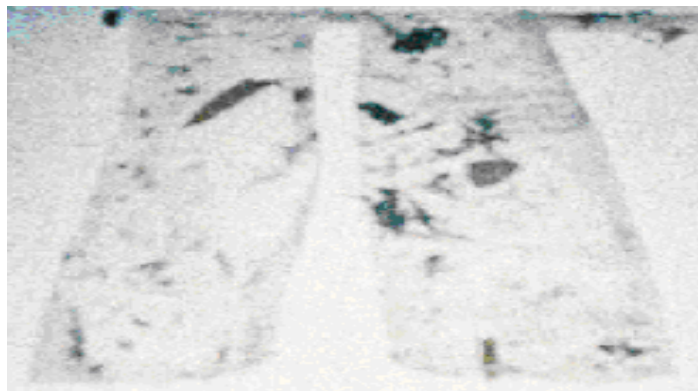


Figura 2.12: Aspecto das tiras posicionadas no meio do bioreator, após a biodegradação.

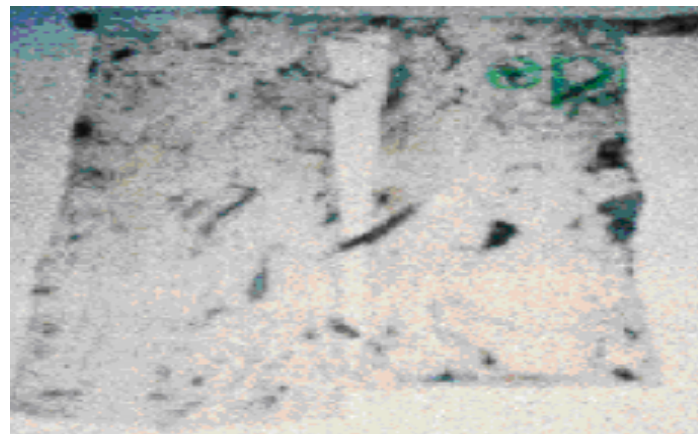


Figura 2.13: Aspecto das tiras posicionadas na direita do bioreator, após a biodegradação.

Nenhuma mudança na área superficial foi observada para os Plásticos A e B, como mostra a tabela 2.3 a seguir:

Tabela 2.3: Mudanças na área superficial (Mohee, 2006).

Material	Área Superficial Inicialmente	% Mudança na Área Superficial		
		Final do Processo de Compostagem		
		Lado Esquerdo	Meio	Lado direito
Plástico A	5,64	0 (5,64 m ²)	0 (5,64 m ²)	0 (5,64 m ²)
Plástico B	5,64	0 (5,64 m ²)	0 (5,64 m ²)	0 (5,64 m ²)
Plástico C	5,64	98 (0,118 m ²)	100 (0 m ²)	100 (0 m ²)

Segundo Mohee, a tira do Plástico C, que estava na posição do meio dentro do reator, decompôs completamente depois da primeira semana de monitoramento.

A tabela 2.4 a seguir mostra a espessura final e inicial das tiras de plástico. Após 55 dias, não foi notada nenhuma alteração na espessura dos Plásticos A e B. Entretanto, obteve-se 100% de mudança na área superficial do Plástico C, indicando que houve atividade microbiana.

Tabela 2.4: Espessuras inicial e final das tiras de plástico (Mohee, 2006).

Material	Espessura (mm)			
	Inicialmente	Final do Processo de Compostagem		
		Lado Esquerdo	Meio	Lado direito
Plástico A	0,019	0,019	0,019	0,019
Plástico B	0,020	0,020	0,020	0,020
Plástico C	0,016	-	-	-

Mohee concluiu que pelo estudo da compostagem em ambiente natural, os Plásticos A e B degradariam após um longo período de tempo, enquanto que o Plástico C degrada após 6 dias. Nenhuma mudança na área superficial foi notada nos Plásticos A e B, enquanto que no Plástico C ocorreu 100% de mudança.

2.3 Poli(ácido láctico)

Os polímeros derivados dos ácidos láctico e glicólico têm recebido muita atenção nas pesquisas de polímeros biodegradáveis alternativos, sendo que já obtiveram aprovação pelo Food and Drug Administration (FDA) (Soares, 2005).

O Poli(ácido láctico) (PLA) e o Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) são poliésteres alifáticos relativamente hidrofóbicos, instáveis em condições úmidas e biodegradáveis. Além disso, os produtos formados na biodegradação são atóxicos (ácido láctico, ácido glicólico, dióxido de carbono e água) (Soares, 2005).

O ácido láctico, monômero do poli(ácido láctico), pode ser obtido a partir do petróleo ou do carvão, e também de biomassa renovável (milho, cevada, cana-de-açúcar), constituindo assim um monômero de custo relativamente baixo. Sendo o monômero um hidróxi-ácido, este tem a capacidade de auto-esterificação, não havendo dessa maneira a necessidade de introdução de outros reagentes, o que elevaria o custo do produto final. O poli(ácido láctico) é sintetizado usualmente através da polimerização de condensação do ácido láctico (Guennadios, 2000). Apesar deste polímero ter a possibilidade de ser produzido a partir de recursos renováveis, possui propriedades equivalentes a diversos plásticos de origem fóssil (Lovino, 2007).

2.3.1 Degradação do Poli(ácido láctico)

Um grupo de cientistas dos EUA fez experimentos de compostagem com amostras de PLA, comprovando sua biodegradabilidade (Guennadios, 2000). Misturas de PLA (folhas de 1,5x25x75 mm de dimensões) e material orgânico de jardim pré-compostado por 7 meses (grama, galhos e folhas) foram colocadas em vasos de compostagem por quatro semanas. Foram utilizadas três misturas, contendo 0, 10 e 30% (base em peso seco) de PLA.

Segundo Guennadios (2000), os vasos de compostagem foram colocados dentro do sistema de compostagem do laboratório. Ar umidificado foi adicionado ao sistema, percorrendo os vasos de compostagem. Foi provido calor externo para que a temperatura se mantivesse em 52°C. O gás de exaustão foi analisado por cromatografia duas vezes por semana para medir a concentração de dióxido de carbono. Uma vez por semana a mistura era agitada e pequenas amostras eram coletadas para a determinação de sua umidade, apresentando valores entre 49 e 55%. O pH das misturas foi medido no início e no fim do ciclo de compostagem.

Guennadios (2000) afirma que a degradação de polímeros sintéticos ocorre através de quebra da cadeia molecular por hidrólise, e subsequente mineralização das cadeias resultantes por microorganismos, gerando gases (dióxido de carbono, nitrogênio e metano).

A emissão de dióxido de carbono serve para avaliar a degradação do polímero. Todas as misturas apresentaram aumento da emissão deste gás ao longo do tempo de compostagem. Após a primeira semana, quantidades consideravelmente maiores de dióxido de carbono foram geradas nos vasos com 10 ou 30% de PLA do que nos vasos de controle (0% de PLA), conforme pode ser visto na figura 2.14. Portanto, os dados indicaram que a degradação microbiana do PLA ocorreu. Não houve nenhuma diferença significativa nas emissões de dióxido de carbono entre as misturas de 10 e 30% de PLA (Guennadios, 2000).

O pH da mistura com 30% de PLA caiu de 6 para 4 após 4 semanas, mas para as outras misturas o pH manteve-se constante no valor de 6,3. É provável que, no caso da mistura com 30% de PLA, o pH foi reduzido devido à uma maior velocidade da hidrólise química, e conseqüente geração de ácido lático. O pH reduzido provavelmente limitou a atividade microbiana, assim explicando as mesmas emissões de dióxido de carbono das misturas de 10 e 30% de PLA (Guennadios, 2000).

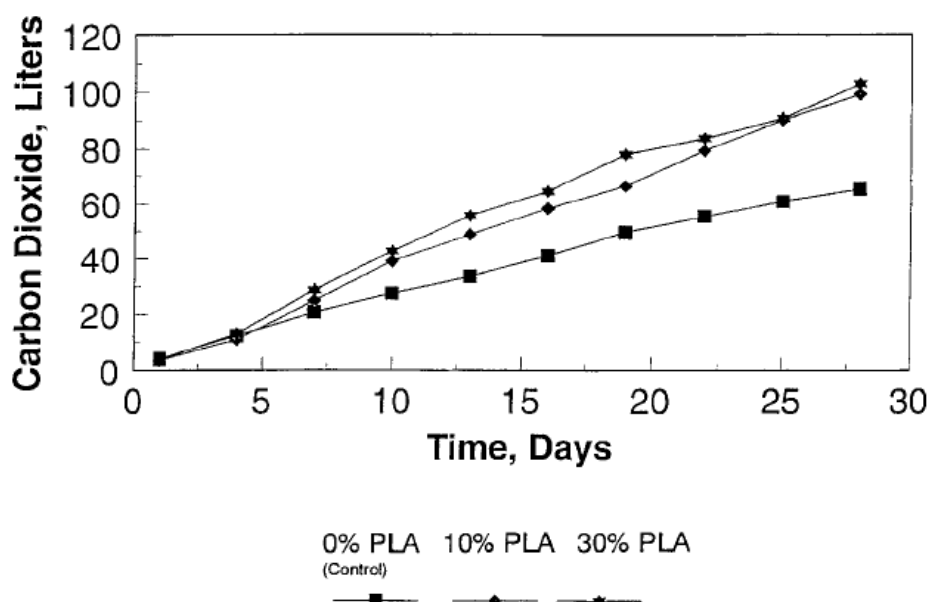


Figura 2.14: Geração de CO₂ durante a compostagem (0% PLA, 10% PLA, 30% PLA) (Guennadios, 2000)

De acordo com Guennadios, as amostras de resinas de PLA, de PLA extrusado, e do PLA extrusado compostado no experimento (durante 4 semanas) proveniente da mistura com 30% de PLA foram submetidas à cromatografia de permeação de gel (GPC), utilizando-se tetrahydrofurano (THF) como solvente, bombeado a 0,01 mL/s. Foi dissolvido 0,075g de cada amostra de PLA em 50 mL de THF. Porções de 0,5 mL das soluções foram injetadas no equipamento laboratorial para a análise.

Não houve grande diferença entre os sinais de índice de refração apresentados pelas amostras de resina de PLA e de PLA extrusado, indicando que a extrusão praticamente não interfere no peso molecular do PLA. Entretanto, o pico apresentado pela amostra de PLA compostado está bastante deslocado para a direita, indicando uma diminuição notável do peso molecular do PLA. Portanto, estes resultados comprovam que o PLA pode ser eficientemente compostado quando adicionado em pequenas quantidades (30% em peso) ao material orgânico pré-compostado (Guennadios, 2000).

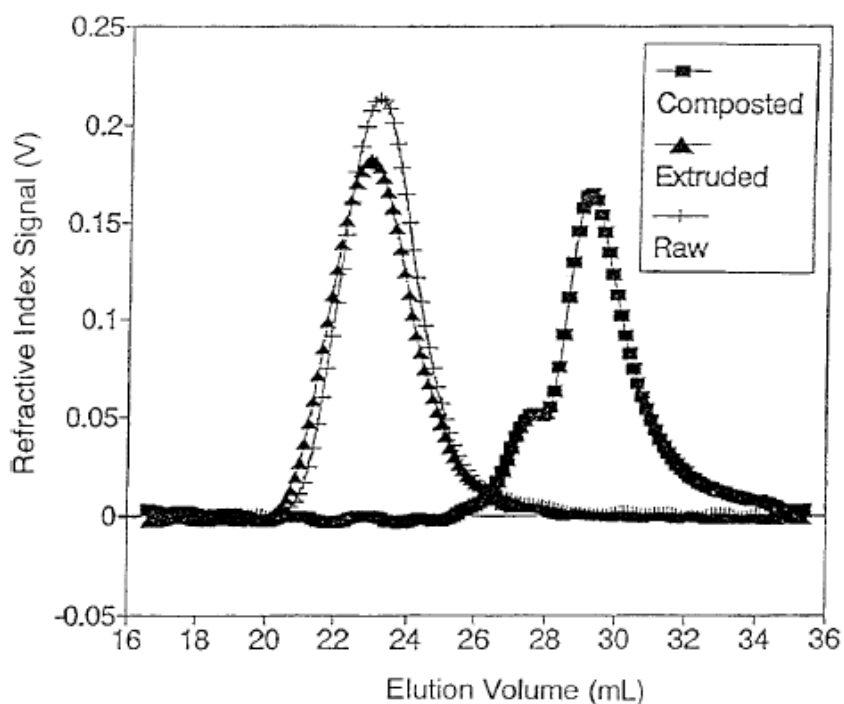


Figura 2.15: GPC de resina de PLA, de PLA extrusado e de PLA extrusado compostado (Guennadios, 2000)

A perda de força mecânica é típica para polímeros sintéticos sujeitos à degradação microbiana. As tiras do PLA exibiram diminuição da força mecânica após uma semana de compostagem. A evidência disso se deu pelo fato das tiras quebrarem-se sob a aplicação de

força manual mínima. Não foi possível medir a força elástica das tiras devido à sua fragilidade. Além disso, as amostras de PLA perderam quase toda sua transparência após 1 semana de compostagem, apresentando aparência leitosa branca e opaca após duas semanas (Guennadios, 2000).

Guennadios concluiu que a adição de pequenas quantidades (menos de 30% em peso da mistura total) é preferível, pois apresenta maior eficiência de compostagem. A possibilidade de o PLA ser tóxico aos microorganismos de compostagem e a relação entre a hidrólise química do PLA e a respiração microbiana merecem investigação.

2.4 Compostagem

2.4.1 Histórico

Há mais de 4000 anos, os povos Orientais faziam uso de restos de vegetais e detritos humanos e animais para melhorar as condições dos nutrientes no solo, melhorando a produção de cereais, base de sua alimentação. Estes povos empregavam técnicas artesanais baseadas na formação de leiras, ou seja, montes de resíduos orgânicos que ocasionalmente eram revolvidos. Na Europa, registros datam que a compostagem e classificação do solo ocorria desde a época do Império Romano (Barreira, 2005).

2.4.2 Introdução

De acordo com Barreira, até meados da década passada, a qualidade do solo era relacionada à compatibilidade, fertilidade e erodibilidade, todas as características do próprio solo, ou seja, o solo era considerado de boa qualidade em função de sua produtividade ao longo de um determinado período. No entanto, o conceito de qualidade do solo mudou, atualmente a qualidade do solo é relacionada a capacidade de produzir colheitas sãs e nutritivas de forma sustentável por um bom espaço de tempo. A importância do processo de compostagem está na reposição da matéria orgânica perdida pelo solo ao longo do tempo, garantindo boas colheitas.

Inicialmente, os resíduos orgânicos utilizados eram dejetos humanos e de animais, além de restos de alimentos. Com o advento da industrialização e por conseguinte a urbanização, passou-se a utilizar resíduo sólido urbano, lodo de esgoto, restos de indústrias alimentícias,

resíduos de agroindústria, etc. Segundo Lamanna (2008), no Brasil cerca de 60% do RSU gerado é composto de matéria orgânica associada a materiais recicláveis, como o plástico. Neste contexto, justica-se a tentativa de associar os plásticos ao processo de compostagem, reduzindo tempo e custo.

Segundo Barreira, o material húmico, produto do processo de compostagem é muito importante na agregação do solo devido à suas propriedades coloidais, além disso, é fonte de macro e micronutrientes para os vegetais, favorecendo sua estrutura. Os macronutrientes presentes no composto são: nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio e enxofre. Os micronutrientes são: ferro, zinco, manganês, cobre e boro. Lamanna ressalta que o composto resultante também aumenta a capacidade de infiltração de água, reduzindo a erosão, aumenta a saúde e a resistência das plantas, mantém estáveis os níveis de acidez e temperatura do solo e destrói o poder de germinação de sementes de ervas daninhas e de organismos causadores de doenças.

A seguir, algumas definições atribuídas ao processo de compostagem (Notas de aula, 2008):

- Ato ou ação de transformar os resíduos orgânicos, através de processos físicos, químicos e biológicos, em uma matéria biogênica mais estável e resistente à ação das espécies consumidoras.
- Processo biológico de decomposição controlada da fração orgânica contida nos resíduos de modo a resultar um produto estável denominado composto, cuja aplicação principal é como condicionador de solos para agricultura.
- Processo aeróbio e controlado de decomposição biológica e estabilização da matéria orgânica em condições que permitam o desenvolvimento de temperaturas termofílicas (65°C) resultantes de uma produção calorífica de origem biológica, com obtenção de um produto final estável, higiênico, rico em compostos húmicos e cuja utilização, no solo, não ofereça riscos ao meio ambiente.
- É um processo controlado de decomposição microbiana de oxidação e oxigenação de uma massa heterogênea de matéria orgânica no estado sólido e úmido, passando pelas seguintes fases: fitotoxicidade, semisecura ou bioestabilização, resfriamento e cura, maturação ou humificação e de mineralização.

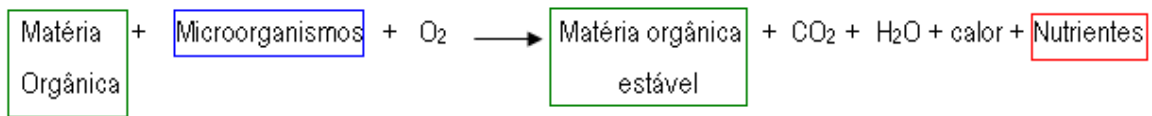


Figura 2.16: Degradação da matéria orgânica por microorganismos.

Segundo Lima (1995), o processo de compostagem pode ser classificado de acordo com a tabela a seguir:

Tabela 2.5: Classificações do processo de compostagem (Lima, 1995).

Classificação da compostagem de acordo com	Biologia	Aeróbio Anaeróbio Misto
	Temperatura	Criofílico Mesofílico Termofílico
	Ambiente	Aberto Fechado
	Processamento	Estático/Natural Dinâmico/Acelerado

- Processo aeróbio: ocorre na presença de ar, a temperatura de decomposição é sempre elevada e há desprendimento de CO₂ e vapor d'água.
- Processo anaeróbio: ocorre na ausência de ar, em temperaturas menores e há desprendimento de CH₄, H₂S e outros.
- Processo misto: o processo inicia na presença de O₂, mas com o decorrer do tempo ocorre o consumo do O₂, desenvolvendo o processo anaeróbio.
- Processo Criofílico: matéria orgânica é decomposta a uma temperatura menor ou igual ao do meio ambiente.

- Processo Mesofílico: temperatura varia de 40° a 55°C.
- Processo Termofílico: temperatura acima de 55°C.
- Processo Aberto: compostagem realizada em ambientes abertos.
- Processo Fechado: compostagem realizada em ambientes fechados.
- Processo Estático: o revolvimento dos resíduos é feita esporadicamente.
- Processo Dinâmico: os resíduos são revolvidos periodicamente, favorecendo a aeração.

Fialho (2007) afirma que o processo de compostagem é dividido em 4 fases: fase mesofílica, fase termofílica, fase de resfriamento e fase de cura, maturação ou humificação.

Fase mesofílica: é a fase em que predominam temperaturas moderadas, até cerca de 40°C, e tem duração de 2 a 5 dias.

Fase de termofílica: esta fase é caracterizada pela degradação ativa, ocorrem as reações bioquímicas mais intensas. É essencialmente termofílica com temperatura em torno de 65°C. Dependendo da natureza dos resíduos, tamanho e natureza da população microbiana, fatores ambientais e processo escolhido, esta fase dura 45-70-90 dias.

Fase de resfriamento: a temperatura fica em torno da temperatura ambiente, com duração de 2 a 5 dias.

Fase de cura, maturação ou humificação: é o período de estabilização que produz um composto maturado, altamente estabilizado e humificado, livre de toxicidade, que é denominado húmus. Pode ter duração de semanas ou meses.

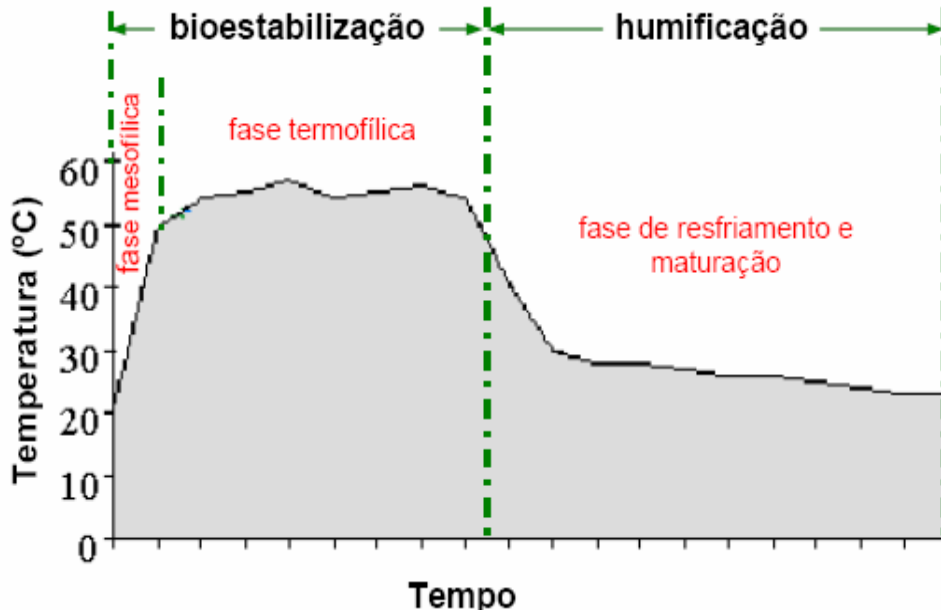


Figura 2.17: Fases do processo de compostagem (Fialho, 2007)

De acordo com Barreira, os fatores que influenciam a compostagem são:

- **Umidade:** a atividade metabólica dos microorganismos depende da água, pois esta tem a função de veículo de nutrientes e via de excreção dos metabólitos. A umidade no processo de compostagem depende do tipo de compostagem, do estado físico e granulometria do resíduo. Sendo assim, a umidade deve ficar de 50-70%. Quando a umidade fica abaixo de 40% temos a inibição microbiana e devemos irrigar as leiras. Se a umidade ficar acima de 75% pode promover anaerobiose e produção de chorume. Para corrigir este excesso, deve-se fazer reviramentos periódicos, injeção de ar e montagem de leiras menores para evitar a compactação da parte inferior, permitindo assim a entrada de ar.

A seguir, os gráficos de umidade no processo e no produto acabado.

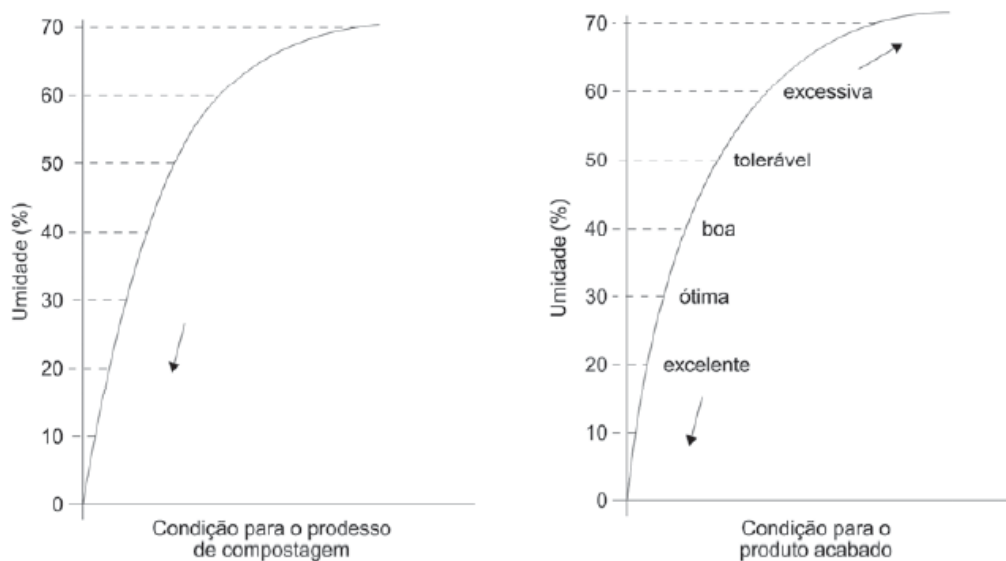


Figura 2.18: Influência da umidade no processo de compostagem (Barreira, 2005)

- Temperatura:** a compostagem é um processo exotérmico uma vez que libera calor, aumentando a temperatura da leira. Como todo processo que utiliza microorganismos, existe uma faixa ótima para a maior produtividade da cultura com a multiplicação destes e para a realização dos processos metabólicos. A temperatura ao longo do processo de compostagem deve ficar em torno de 50-55°C, assim a temperatura condiciona o crescimento de microorganismos específicos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. A temperatura muito alta esteriliza o meio, devendo-se então liberar o calor. Temperaturas baixas prejudicam a atividade microbiana, devendo aerar para voltar a aquecer.

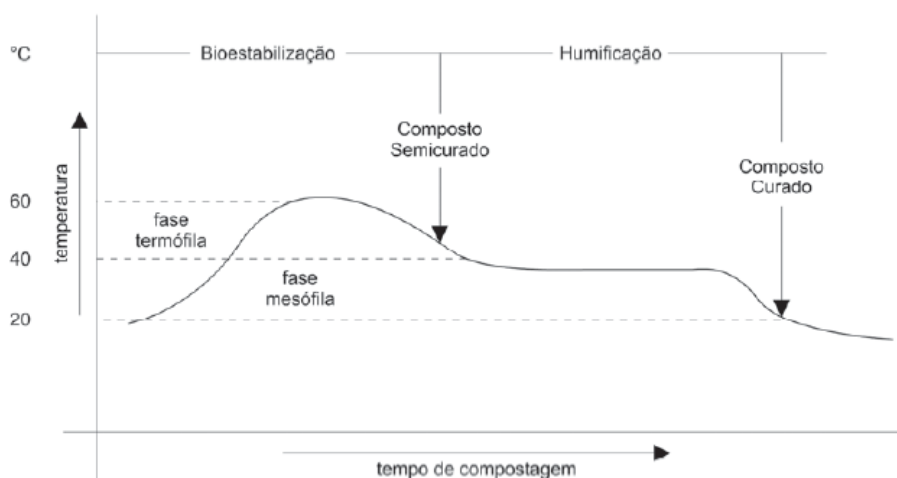


Figura 2.19: Influência da temperatura no processo de compostagem (Barreira, 2005)

- **C/N:** inicialmente a proporção carbono/nitrogênio deve ficar 30/1, isto quer dizer que no início os microorganismos absorvem carbono e nitrogênio na proporção de 30 partes de carbono, que é usado como fonte de energia, para 1 parte de nitrogênio e ao final do processo a proporção é de 10/1.
- **Aeração:** a compostagem é um processo essencialmente aeróbio visto que uma taxa de aeração ótima promove uma decomposição mais rápida da matéria orgânica, sem exalar odores e com menor quantidade de vetores, além disso, a aeração é um dos fatores limitantes da compostagem. A taxa de consumo de oxigênio é diretamente proporcional à atividade dos microorganismos.
- **Granulometria:** quanto maior a superfície de contato do resíduo, mais fácil este será decomposto. Portanto, quanto menor a granulometria, mais rápido haverá a formação do composto. No entanto, granulometrias muito pequenas podem acarretar problemas, uma vez que o material fica mais compactado, dificultando a passagem de oxigênio, provocando a anaerobiose e a exalação de odores desagradáveis. Nas usinas de compostagem a granulometria é controlada por peneiras, moinhos ou trituradores.
- **Resíduos Orgânicos:** o material orgânico é a fonte de carbono, nitrogênio, macro e micronutrientes necessários para o desenvolvimento dos microorganismos. Sendo assim, a composição dos resíduos é um dos fatores determinantes para a velocidade de decomposição, sendo a proporção C/N, citada anteriormente, o parâmetro mais importante.

Para considerarmos um composto de alta qualidade, devemos atentar para os seguintes aspectos (Notas de aula, 2008):

- Composto maduro, coloração escura;
- Tamanho das partículas uniforme;
- Odor agradável;
- Inexistência de contaminantes como vidro, metal, etc.
- Livre de patógenos;

- Mínima presença de pesticidas, herbicidas e de outras substâncias tóxicas;
- Alta concentração de matéria orgânica;
- Alto teor de nutrientes;

As características dos materiais comercializados como fertilizantes devem obedecer às especificações da legislação existente, que dispõem sobre a inspeção e a fiscalização da produção e comércio de fertilizantes e corretivos agrícolas e aprovam normas sobre especificações, garantias e tolerâncias (Notas de aula, 2008).

- Decreto-lei 86.955 de 18/12/82
- Portaria MA 84 de 29/3/82
- Portaria 01 da secretaria de Fiscalização Agropecuária do MA de 4/3/83.

Tabela 2.6: Parâmetros dos fertilizantes a serem comercializados (Notas de aula, 2008).

Parâmetro	Valor	Tolerância
pH	Mínimo de 6,0	Até 5,4
Umidade	Máximo de 40%	Até 44%
Matéria Orgânica	Mínimo de 40%	Até 36%
Nitrogênio Total	Mínimo de 1,0%	Até 0,9%
Relação C/N	Máximo de 18/1	Até 21/1

Métodos

Fialho divide os processos de compostagem em três grupos:

- **Windrow** (leiras revolvidas): os resíduos são misturados e dispostos em leiras. O revolvimento dos resíduos proporciona a aeração do sistema, o ar também pode ser introduzido no sistema pela insuflação de ar sob pressão nas leiras.
- **Static Pile** (leiras estáticas aeradas): a mistura de resíduos é disposta em uma tubulação perfurada que injeta ou aspira ar na mistura, sem que haja o revolvimento desta.

- ***In-vessel*** (sistemas fechados ou reatores biológicos): os resíduos são dispostos em sistemas fechados com total controle de todos os parâmetros da compostagem.

2.4.3 Cenário Mundial e Brasileiro

Cenário Mundial

Nos anos 70, a Europa já tinha algumas usinas de compostagem que transformavam a matéria orgânica biodegradável em composto e reciclavam o restante. No entanto, as péssimas qualidades do composto resultante e do material reciclado fizeram com que muitas dessas usinas fechassem. A má qualidade é relacionada à presença de metais pesados e materiais inertes no composto, além deste não ser biologicamente estável devido ao curto tempo de compostagem, 1 ou 2 semanas. Estes problemas eram causados pela falta de coleta seletiva, tendo em vista que o contato de resíduo não perigoso com resíduo perigoso faz com que o primeiro seja considerado resíduo perigoso também (Barreira, 2005).

Segundo Barreira (2005), atualmente países como Portugal, Espanha e Irlanda ainda não implementaram nenhuma legislação em relação à coleta seletiva. Na França e Inglaterra a coleta seletiva é de 5% e na Itália não alcança nem 1%. Por outro lado, existem outros países que estão muito avançados, como Alemanha e Holanda. No caso da Finlândia, a coleta seletiva é tão eficiente que a parte orgânica é separada em sacos de lixo feitos de material biodegradável e ambos são enviados juntos para a compostagem.

Com as novas diretrizes da União Européia incentivando a coleta seletiva, o número de novas usinas aumentou. Na Alemanha estão localizadas 400 usinas de compostagem, a França tem 200 usinas e a Espanha tem 30. Como a coleta seletiva ainda não é totalmente eficiente, as usinas recebem os resíduos sólidos urbanos (RSU) misturados, estes passam por uma triagem e, depois, são separados em biodegradáveis e recicláveis (Barreira, 2005).

Ainda de acordo com Barreira (2005), nos Estados Unidos, as usinas de compostagem foram introduzidas, na década de 50, importando tecnologia européia, para ser uma forma de tratamento de RSU complementar aos aterros sanitários. Atualmente, o processo tem início com um pré-tratamento do RSU que consiste em peneiramento, triagem e trituração. Depois da decomposição e obtenção do composto, é feito um peneiramento para retirada de materiais inertes.

Nos países da Ásia, como a Indonésia, a fração orgânica dos RSU ficam em torno de 70%. A disposição final desse tipo de resíduo é muito complicada devido ao alto potencial de contaminação de lençóis freáticos, solos, etc. Em contrapartida, a alta quantidade de resíduos orgânicos favorece grandemente a compostagem. Uma tentativa para solucionar o problema foi a implantação da coleta seletiva, no entanto, devido à falta de instrução da população e dificuldades de transporte, a tentativa fracassou (Barreira, 2005).

Cenário Brasileiro

O Brasil, apesar de ser um país essencialmente agrícola, não mantém tradição no processo de compostagem, apresentando um número reduzido de sistemas instalados. Segundo Lamanna, apenas 9% do resíduo sólido urbano é enviado para processos de compostagem. De acordo com Barreira, as principais razões pela desativação de usinas no Brasil são: falta de recursos financeiros para manutenção dos sistemas de compostagem, caracterizando inviabilidade econômica e falta de capacitação técnica para operar corretamente esses sistemas. Além disso, o Brasil é um país em desenvolvimento que não investe de maneira significativa em inovações tecnológicas, sua política é de importar tecnologia de outros países, muitas vezes a transferência e, posteriormente, a implantação desta tecnologia não é adequada à realidade do país.

Com o aumento da industrialização e urbanização, a quantidade de resíduos sólidos urbanos aumenta exponencialmente. Isto associado à falta de um serviço de coleta eficiente, à falta de investimentos pela parte do governo e ao número crescente de pessoas que moram em encostas, dificultando o acesso por parte dos serviços de coleta, faz com que cada vez mais as ruas se transformem em depósitos de lixo a céu aberto. Para pequenas cidades, onde muitas vezes a coleta de lixo se limita em varrer os locais públicos e recolher o lixo domiciliar sem dar uma disposição final adequada, uma alternativa viável seria a compostagem de forma caseira e industrial.

O descrédito atual das usinas de compostagem pode ser explicado pelo início da implantação destas usinas, na década de 70. Os compostos resultantes do processo não atendiam aos padrões de qualidade, além de falhas no processo. Segundo Barreira, atualmente existem 70-75 usinas de compostagem operando no país, um número inexpressivo, considerando as dimensões do país e o fato do RSU ser predominantemente constituído de matéria orgânica. Esta estagnação é causada por: falta de pesquisas de caráter mais prático, direcionadas ao

processo em si; a falta de crédito para a implantação de novas usinas; adoção de tecnologias importadas, que muitas vezes não se adequam à nossa realidade; falta de controle rigoroso do processo e falta de monitoramento da qualidade do composto. A ineficiência dos processos de triagem, pátios de compostagem mal dimensionados, aeração insuficiente, falta de controle da temperatura e umidade e fase de maturação incompleta também são fatores que prejudicam a compostagem no país.

Barreira afirma que, de acordo com a CETESB, no Estado de São Paulo apenas 20% das Usinas de Compostagem estão em condições adequadas e 36%, inadequadas.

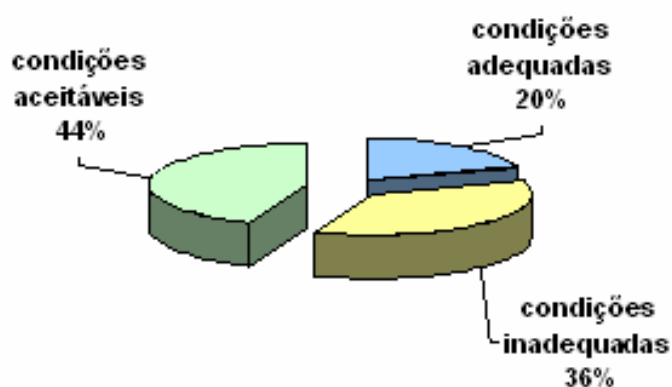


Figura 2.20: Condições das usinas de compostagem no Brasil

Já no caso de Minas Gerais, o estado se destacava devido ao suporte técnico que a Universidade Federal de Viçosa disponibiliza para municípios pequenos, onde a tecnologia empregada é de baixo custo, com aeração forçada e controle de chorume e vetores. Destacava-se também o Rio Grande do Sul, onde sete municípios por meio de consórcio Intermunicipal produzem 56% de resíduo orgânico, que é enviado para usinas de compostagem e retornam na forma de composto aplicado na jardinagem e horticultura.

Ainda segundo Barreira, uma usina de compostagem no Brasil é composta de duas fases básicas: a mecânica, que faz o pré-tratamento do resíduo, e a biológica, responsável pela produção do composto. A etapa biológica é dividida em: pátio de recepção de resíduos; triagem com esteira móvel; equipamentos específicos como bioestabilizadores; diferentes equipamentos de separação do rejeito e da matéria orgânica (peneiras rotativas ou moinho com facas); pátio de compostagem; aterro para rejeito; sistema para tratamento de chorume

(lagoa de estabilização) e maquinário para beneficiamento do composto. Em algumas usinas nem todas as etapas ou equipamentos estão presentes, podendo influenciar no composto formado.

A seguir as etapas do processo de compostagem em uma usina no Brasil

1° Pátio de descarga: local onde os resíduos são alocados depois de serem retirados dos caminhões de coleta.



Figura 2.21: Pátio de descarga de resíduos (Barreira, 2005)

2° Esteira de triagem: local onde se faz a separação dos resíduos nos seus diversos componentes.



Figura 2.22: Esteira de triagem (Barreira, 2005)

3° Pré-Tratamento:

Peneira rotatória: tem a função de separar o material que não foi separado na esteira de triagem e que não fará parte da compostagem.



Figura 2.23: Peneira rotatória no pátio de compostagem (Barreira, 2005)

Moinho: tem a função de reduzir as partículas grosseiras do material que será compostado.



Figura 2.24: Moinho redutor de partículas (Barreira, 2005).

Em alguns casos, um bioestabilizador (Figura 2.25) é acrescentado ao processo. A matéria orgânica fica retida no equipamento por aproximadamente 72h, com captação de chorume.



Figura 2.25: Bioestabilizador de matéria orgânica (Barreira, 2005)

Após a bioestabilização, o material é levado para o pátio de compostagem, onde é disposto em leiras (Figura 2.26).



Figura 2.26: Leiras no pátio de compostagem (Barreira, 2005)

Durante o processo de compostagem, ocorre a formação de um efluente líquido, o chorume, este deve ser captado e enviado para ser tratado (Figura 2.27) em uma lagoa de estabilização, por exemplo. Com o término do período de biodegradação, o composto passa por uma etapa de beneficiamento (Figura 2.28), para então ser enviado para análise química para verificar se o produto está dentro da especificação. Após a análise química, o composto pode ser enviado para comercialização (Figura 2.29).



Figura 2.27: Lagoa de estabilização do chorume (Barreira, 2005)



Figura 2.28: Beneficiamento do composto (Barreira, 2005)



Figura 2.29: Composto encaminhado para comercialização (Barreira, 2005)

2.4.4 Resistência Mecânica

Os ensaios de resistência mecânica objetivam determinar valores de resistência à tensão, módulo de elasticidade, entre outros, para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais, e também determinar variações no comportamento mecânico após a adição de aditivos, cargas ou, no nosso caso, após passarem por um período de degradação.

Segundo Canevarolo (2007), nos ensaios de resistência à tração, a solicitação é feita através de uma deformação sob tração e a resposta obtida é uma tensão de tração. Os resultados são avaliados através da análise de curvas do tipo tensão versus deformação. A seguir um gráfico ilustrando uma curva de resposta de um ensaio de resistência à tração.

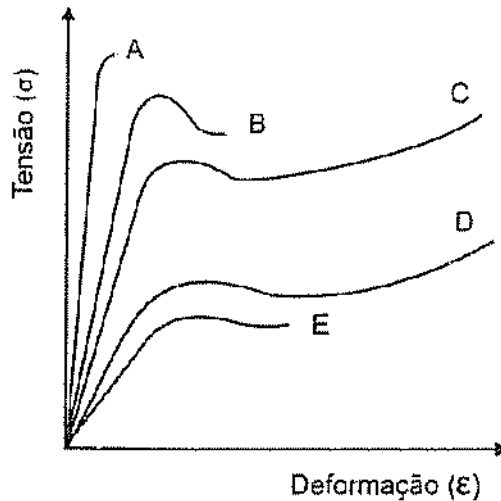


Figura 2.30: Curvas de reposta de ensaios de resistência à tração (canevarolo, 2007)

O comportamento do polietileno em um ensaio mecânico é representado pela curva D, na figura acima, é um polímero com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevadas alongação e tensão no ponto de ruptura.

Para o ensaio de tração, o corpo de prova é fixado por uma garra móvel e uma garra fixa em uma distância pré-determinada. Quando aplicada uma tensão, as garras se movem em velocidade constante e um computador acoplado à máquina registra os dados de tensão, deformação e alongação.

De acordo com Canevarolo (2007), a partir do gráfico obtido podemos analisar os seguintes parâmetros:

- **Resistência à tração nominal:** é a máxima tensão sob tração sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio de tração. Quando a tensão máxima ocorre no ponto de escoamento, a resistência à tração é chamada de **Resistência à tração no escoamento** (ponto B). Quando a tensão máxima ocorre na ruptura, a resistência à tração é chamada de **Resistência à tração na ruptura** (pontos A e E).
- **Ponto de escoamento:** é o primeiro ponto na curva tensão versus deformação no qual um aumento de deformação ocorre sem aumento de tensão.

Antes do ponto de escoamento, as deformações são chamadas de elásticas, podemos defini-las como não permanentes, ou seja, quando a carga é removida, o corpo retorna ao seu

formato original. Assume-se que a deformação elástica é independente do tempo, ou seja, quando uma carga é aplicada, a deformação elástica permanece constante durante o período em que a carga é mantida constante. Também considera-se que após a remoção da carga, a deformação é totalmente recuperada, ou seja, a deformação imediatamente retorna para o valor zero (Canevarolo, 2007).

Segundo Canevarolo, após o ponto de escoamento, os materiais começam a se deformar plasticamente, ou seja, ocorrem deformações permanentes. Durante a deformação plástica, a tensão necessária para continuar a deformar o material aumenta até um ponto máximo, chamado de limite de resistência à tração (ou tensão de ruptura), na qual a tensão é a máxima na curva tensão versus deformação, conforme exposto anteriormente.

A seguir um gráfico ilustrando os parâmetros citados anteriormente:

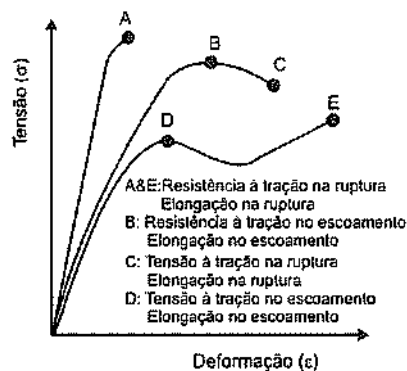


Figura 2.31: Parâmetros a serem analisados em um gráfico de tensão versus deformação (Canevarolo, 2007).

Além dos parâmetros citados anteriormente, também podemos avaliar o Módulo de Elasticidade dos materiais. Na lei de Hooke, a constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação é o **Módulo de Elasticidade** ou **Módulo de Young**.

$$\sigma = E \varepsilon$$

Este parâmetro mecânico proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. Assim, a lei de Hooke estabelece uma relação linear entre a tensão e a deformação, linearidade que não se mantém a medida que a deformação atinge altos valores. Em um diagrama tensão versus deformação típica, a lei de Hooke só é válida na região elástica de tensão, na qual o carregamento é reversível. Acima do limite elástico, o material começa a se comportar irreversivelmente na região denominada de deformação plástica, onde a lei de Hooke não

mais se aplica. A seguir, um diagrama tensão versus deformação no qual o coeficiente angular da reta tangente em vermelho representa o módulo de elasticidade.

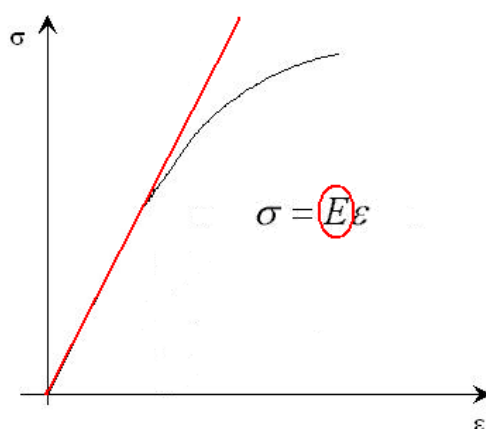


Figura 2.32: Módulo de elasticidade no gráfico tensão versus deformação (Canevarolo, 2007)

2.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética interage com matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação (Canevarolo, 2007).

Segundo Canevarolo, a espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. É uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas.

A radiação do infravermelho é a parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e das microondas, com número de onda entre 14290 e 200 cm^{-1} . A região de maior interesse para espectroscopia é de 4000 – 400 cm^{-1} . As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em números de onda, cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}) e é proporcional à energia de vibração (Fialho, 2007).

Segundo Fialho, a espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que os diversos tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes numa molécula absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho, em comprimentos de onda

característicos e, como consequência, os átomos envolvidos entram em vibração. Dois tipos fundamentais de vibrações moleculares podem ser distinguidos: o estiramento, onde os átomos vibram no mesmo eixo, variando a distância entre eles e a deformação, onde a deformação dos átomos em vibração muda em relação ao eixo da ligação. Os principais tipos de vibrações de estiramento e de deformação estão ilustrados na figura 2.33, a seguir.



Figura 2.33: Principais tipos de vibrações moleculares. Os sinais + e - indicam vibrações perpendiculares ao plano do papel (Fialho, 2007)

ESPECTRÔMETRO INFRAVERMELHO

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um feixe de luz infravermelha é produzido e dividido em dois raios separados. Um passa pela amostra e o outro por uma referência que é normalmente o meio onde a amostra se encontra ou a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por um divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados (Canevarolo, 2007).

Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400 cm^{-1}), um gráfico pode ser construído, com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical. O espectro em função do

comprimento de onda é característico para cada substância. Ao olhar para o gráfico, um usuário experiente pode identificar informações dessa substância nele.

A referência é utilizada pelas seguintes razões:

- Previne que flutuações da energia elétrica da saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra quanto a referência são afetadas da mesma forma;
- Por essa mesma razão, também previne a influência de variações no resultado final devido ao fato de que a fonte não necessariamente emite a mesma intensidade de luz para todos os comprimentos de onda;
- Permite que os efeitos do solvente sejam cancelados, já que a referência é normalmente a forma pura do solvente na qual ela se encontra.

A figura a seguir mostra as operações que são efetuadas pelo computador para se obter o espectro normal de uma amostra:

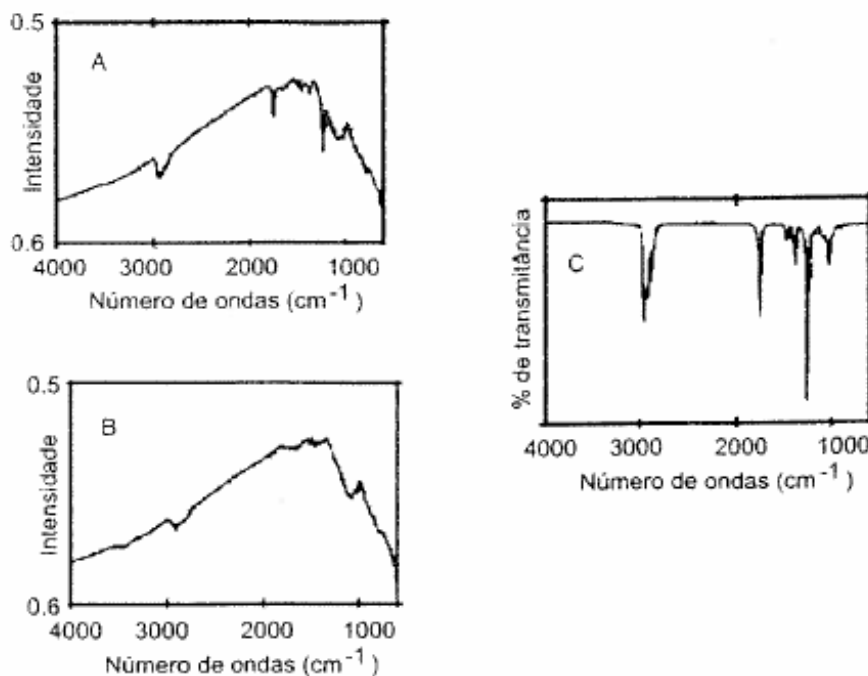


Figura 2.34: Operações para se obter o espectro IR em % de transmitância. (A) Espectro natural da amostra, (B) espectro natural da referência e (C) razão entre (A/B) (Canevarolo, 2007)

Para subtrair, do espectro da amostra, as contribuições do instrumento e do ambiente, calcula-se a razão entre o espectro da amostra pelo espectro da referência e obtém-se o espectro da amostra em %T ou absorvância versus número de ondas:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou} \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Onde:

T é a transmitância

I é intensidade medida com a amostra

I_0 é a intensidade medida sem a amostra

Capítulo 3 – Materiais e métodos

3.1 Introdução

Este estudo consistiu na análise da biodegradação através da compostagem de diferentes tipos de plásticos, sendo eles:

- Polietileno puro (PE);
- Polietileno de baixa densidade (PEBD);
- Polietileno biodegradável (PEBIO);
- Poli(ácido láctico) (PLA);

Foram estudadas quatro amostras de cada material, as amostras 1 e 2, em ambiente seco, e as amostras 3 e 4, em ambiente úmido, a fim de avaliar o grau de degradação em ambientes distintos.

3.2 Preparo das Amostras

3.2.1 PE, PEBD e PEBIO

As amostras de polietileno puro e de polietileno de baixa densidade foram adquiridas em lojas especializadas na venda de produtos plásticos e o polietileno biodegradável foi adquirido do fabricante Dover Roll. As amostras de PE, PEBD e PEBIO foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g. Na tabela 3.1 a seguir encontram-se os resultados obtidos de massa inicial e dimensões dos corpos de prova.

Tabela 3.1: Massa inicial e dimensões das amostras.

Material	Massa inicial (g)	Dimensões (cmxcm)
PE ₁	0,2830	6x18
PE ₂	0,2791	
PE ₃	0,2908	

Material	Massa inicial (g)	Dimensões (cmxcm)
PE 4	0,2877	
PE bio 1	0,1406	5x16
PE bio 2	0,1390	
PE bio 3	0,1410	
PE bio 4	0,1427	
PEBD 1	0,1698	5x16
PEBD 2	0,1868	
PEBD 3	0,1860	
PEBD 4	0,1889	

3.2.2 PLA

O poli(ácido láctico) (nature works 2002D) foi gentilmente cedido pelo aluno de doutorado do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, Marcos Lessa.

Para a obtenção dos discos de PLA, inicialmente pesou-se o polímero em balança analítica com precisão de 0,0001g, com a massa aferida de 34,0208g. Dentro de uma capela, com o auxílio de uma proveta de 100ml, onde foi medido o volume de solvente (clorofórmio) a ser usado. Para a solubilização, com o auxílio de um bastão de vidro, adicionou-se o solvente de 50 em 50ml. Depois da adição de 200ml de solvente, utilizou-se uma placa de aquecimento para auxiliar na solubilização. O volume total de solvente adicionado foi de 350ml e a temperatura utilizada foi 65°C.

Após a solubilização, dividiu-se a solução em quatro placas de petri, a fim de formar discos do material. Após a evaporação total do solvente, os quatro discos foram pesados e com um auxílio de um paquímetro foram medidas as espessuras dos discos. Para a medição da espessura determinaram-se quatro pontos em cada disco. A seguir, constam na tabela 3.2 com os valores das massas dos discos, das espessuras em quatro pontos diferentes e da média dos valores de espessuras obtidos.

Tabela 3.2: Valores de massa inicial, diâmetro, espessura e espessura média das amostras de PLA.

Amostra	Massa inicial (g)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Espessura média (mm)
PLA 1	4,3252	82,63	0,54	0,51
			0,47	
			0,52	
			0,50	
PLA 2	3,8886	83,23	1,19	1,03
			1,00	
			0,98	
			0,93	
PLA 3	2,9516	74,21	0,83	0,77
			0,76	
			0,73	
			0,74	
PLA 4	13,4660	75,25	2,40	2,7
			3,20	
			2,64	
			2,54	

3.2.3 Preparo do bioreator

As amostras foram dispostas lado a lado em quatro recipientes distintos de dimensões (15 x 35 cm) contendo folhas, cascas de legumes e galhos de plantas. A compostagem foi realizada em ambiente aberto, na presença de O₂, por seis meses. Os bioreatores 1 e 2 foram colocados no subsolo do Ladeq, ambiente úmido. No terceiro andar do Ladeq, local seco e com presença freqüente de luminosidade, onde foram colocados os bioreatores 3 e 4. Em intervalos de 15 dias os recipientes eram limpos e mais matéria orgânica era adicionada ao sistema. Nas figuras 3.1 a 3.4 a seguir pode-se observar os bioreatores:



Figura 3.1: Bioreator 1



Figura 3.2: Bioreator 2



Figura 3.3: Bioreator 3



Figura 3.4: Bioreator 4

3.2.4 Ensaio de resistência mecânica (Tração):

Para os ensaios de tração, os corpos de prova foram dimensionados e posicionados no aparelho Instron-5569. Os corpos de prova tinham 2cm de largura e 16cm de comprimento a fim de manter a distância de 10cm entre as garras móvel e fixa. Para os ensaios de tração, utilizou-se as amostras de polietileno puro, polietileno de baixa densidade e polietileno biodegradável, após o processo de seis meses em compostagem. Foram feitos ensaios de resistência à tração com todas as amostras, além do branco. Inicialmente, calibrou-se o equipamento e os corpos de prova foram posicionados entre as garras respeitando a distância entre elas de 10 cm. A cada análise, o computador fornecia os gráficos de tensão versus deformação. A seguir, o equipamento Instron-5569.



Figura 3.5: Equipamento para análise de resistência à tração, Instron- 5569

3.2.5 Análise de Espectroscopia em Infravermelho:

O equipamento utilizado para esta análise foi FT-IR Nicolet 6700. Todas as amostras de polietileno puro, polietileno de baixa densidade e polietileno biodegradável e seus respectivos brancos foram analisados. A dimensão dos copos de prova foi de (3x2cm). Inicialmente, fez-se o 'background', ou seja, a leitura do equipamento sem nenhuma amostra, portanto, a leitura obtida foi do espectro do ar. Desta forma o equipamento automaticamente elimina o espectro do ar ao analisar a amostra do material plástico. Este procedimento foi feito para cada intervalo entre amostras. Em seguida, o material a ser analisado era disposto entre duas placas metálicas, com um orifício no centro das peças de forma que o feixe de luz pudesse atravessar a amostra. As placas eram colocadas no interior do equipamento. O computador

acoplado ao equipamento gerava os gráficos de transmitância versus número de onda para cada análise realizada. A seguir, o interior e o exterior do equipamento Nicolet 6700.



Figura 3.6: Interior do equipamento Nicolet 6700



Figura 3.7: Exterior do equipamento Nicolet 6700

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1 Introdução

O estudo consistiu em analisar a compostagem do polietileno de baixa densidade, polietileno puro, polietileno biodegradável e poli(ácido lático). O estudo da compostagem dos plásticos foi realizado em ambientes distintos, úmido e seco, a fim de se comparar o grau de degradação. Para isto, foram analisadas a taxa de degradação dos materiais, foram realizados ensaios de resistência mecânica à tração e espectroscopia no infravermelho.

Após seis meses de processo de compostagem, as amostras foram retiradas dos bioreatores. Notou-se que as tiras de polietileno, de polietileno biodegradável e de polietileno de baixa densidade apresentavam cor amarelada e nenhuma mudança nas dimensões. As amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g. Para os discos de PLA, além da massa, as espessuras também foram medidas da mesma forma, ou seja, quatro pontos em cada disco.

4.2 Polietileno, Polietileno de Baixa Densidade e Polietileno Biodegradável

Tabela 4.1: Massa final, % Perda de massa e Taxa de degradação após 6 meses de compostagem.

Material	Massa inicial (g)	Massa Final (g)	% Perda de massa	Taxa de degradação (mg/ mês)
PE ₁	0,2830	0,2801	1,03	0,48
PE ₂	0,2791	0,2757	1,22	0,57
PE ₃	0,2908	0,2882	0,89	0,43
PE ₄	0,2877	0,2849	0,97	0,47
PE bio ₁	0,1406	0,1373	2,35	0,55
PE bio ₂	0,1390	0,1356	2,45	0,57
PE bio ₃	0,1410	0,1373	2,62	0,62
PE bio ₄	0,1427	0,1399	1,96	0,47
PEBD ₁	0,1698	0,1679	1,12	0,32
PEBD ₂	0,1868	0,1846	1,18	0,37
PEBD ₃	0,1860	0,1841	1,02	0,32
PEBD ₄	0,1889	0,1867	1,16	0,37

Analisando-se a tabela 4.1, no caso do polietileno, a amostra PE 2 teve a maior taxa de degradação, 0,57mg/mês. O PE bio 3 alcançou a maior taxa de degradação entre todas as amostras, 0,62mg/mês, apresentando perda de massa de 2,62%. Já para o polietileno de baixa densidade, as amostras 2 e 4 apresentaram a mesma taxa de degradação, 0,37mg/mês.

4.3 Poli(ácido láctico)

A seguir, as figuras 4.1 a 4.4 mostram os discos de PLA depois de 6 meses de compostagem.



Figura 4.1: PLA 1 pós-compostagem, ambiente úmido.



Figura 4.2: PLA 2 pós-compostagem, ambiente úmido.



Figura 4.3: PLA 3 pós-compostagem, ambiente seco.



Figura 4.4: PLA 4 pós-compostagem, ambiente seco.

Tabela 4.2: Massa final, % Perda de massa e Taxa de degradação do PLA após 6 meses de compostagem.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% Perda de massa	Taxa de degradação (g/mês)
PLA 1	4,3252	4,1717	3,54	0,0255
PLA 2	3,8886	3,7457	3,68	0,0238
PLA 3	2,9516	2,8391	3,81	0,0188
PLA 4	13,4660	12,9163	4,08	0,0916

Segundo os dados da tabela 4.2, para as amostras de poli(ácido láctico), após seis meses de compostagem, a amostra PLA 4 apresentou a maior taxa de degradação, 0,0916g/mês. As outras amostras apresentaram % de perda de massa em torno de 3,7%. Analisando-se a tabela 4.3 a seguir, a amostra PLA 4, analisada em ambiente seco, apresentou maior redução de espessura, 3,99%. A amostra PLA 1, analisada em ambiente úmido, apresentou a menor redução, 2,96%.

Tabela 4.3: Espessura final e % de redução de espessura das amostras de PLA.

Amostra	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	% Redução de espessura
PLA 1	0,54	0,53	2,96
	0,47	0,44	
	0,52	0,51	
	0,50	0,49	
PLA 2	1,19	1,14	3,17
	1,00	0,97	
	0,98	0,95	
	0,93	0,91	
PLA 3	0,83	0,81	3,59
	0,76	0,74	
	0,73	0,70	
	0,74	0,70	
PLA 4	2,40	2,32	3,99
	3,20	3,03	
	2,64	2,52	
	2,54	2,48	

Para as amostras de poli(ácido lático), a perda de massa (g), também foi calculada pela seguinte fórmula:

$$(V_i - V_f) \times \rho_{(PLA)} = \text{perda de massa (g)}$$

Onde:

V_i = média das espessuras iniciais x área do disco;

V_f = média das espessuras finais x área do disco;

ρ = densidade do PLA;

Considerou-se a densidade de PLA igual a 1,27g/cm³ (Woodings, 2008).

Para calcular o volume da amostra, considerou-se que não houve mudanças nos diâmetros dos discos. Para o cálculo do volume inicial, utilizou-se a média das espessuras iniciais e para calcular o volume final, a média das espessuras finais para cada amostra.

Comparou-se o resultado obtido pelo método acima com a perda de massa obtida na pesagem das amostras antes e depois de seis meses de compostagem. Os resultados obtidos estão na tabela a seguir.

Tabela 4.4: Comparação entre os volumes final e inicial, e entre as perdas de massa.

Amostra	Volume inicial (cm ³)	Volume final (cm ³)	Perda de massa (g)	Perda de massa (g) pesagem
PLA 1	2,7215	2,64102	0,1022	0,1535
PLA 2	5,5767	5,3998	0,2250	0,1429
PLA 3	3,3088	3,1898	0,1511	0,1125
PLA 4	11,9857	11,5075	0,4781	0,5497

A diferença entre a perda de massa obtida através do cálculo acima e a perda de massa na pesagem pode ser justificada pelo fato de os discos de PLA não terem superfície uniforme, o que dificulta a precisão na determinação de seu volume.

4.4 Resistência à Tração Mecânica

Para melhor caracterizarmos as amostras de PE que visualmente não apresentaram mudanças significativas, após o período de seis meses de compostagem, também foram realizados ensaios de resistência mecânica à tração. Após as análises, com os dados fornecidos pelo programa, construiu-se os gráficos de Tensão (MPa) versus % Deformação, a fim de se analisar os parâmetros: resistência à tração nominal, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

4.4.1 Polietileno

A seguir, os gráficos de resistência à tração das amostras de polietileno.

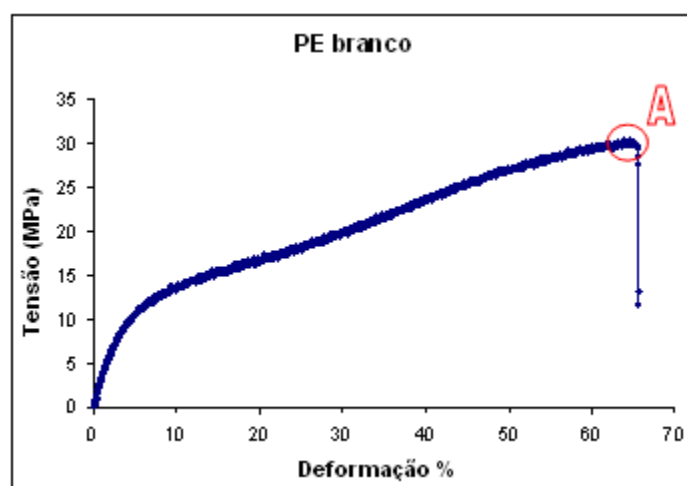


Figura 4.5: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE branco.

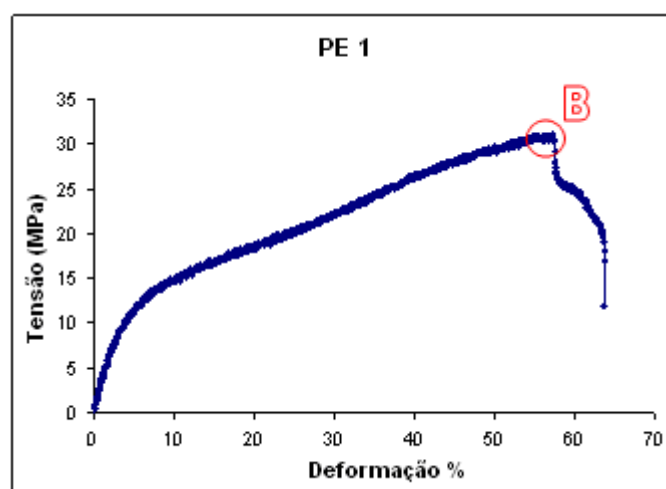


Figura 4.6: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 1.

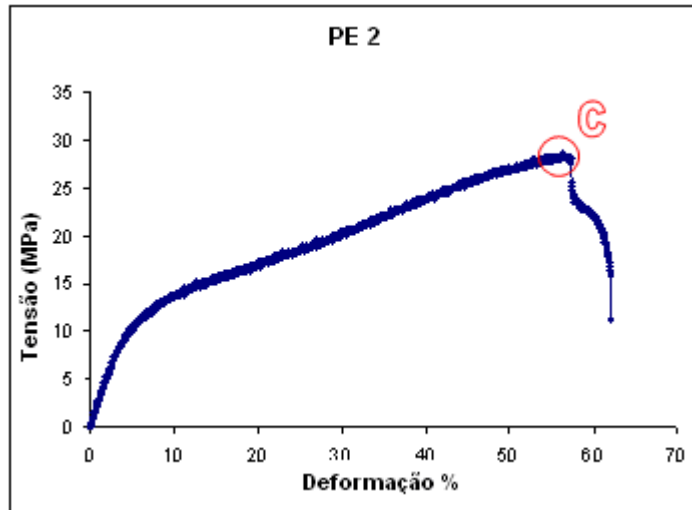


Figura 4.7: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 2.

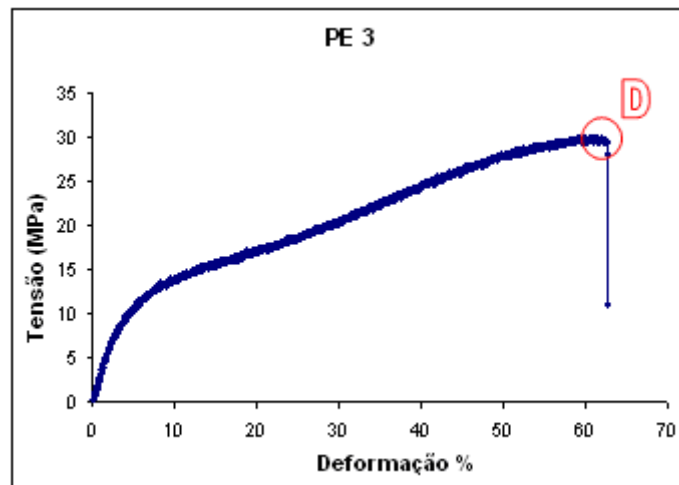


Figura 4.8: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 3.

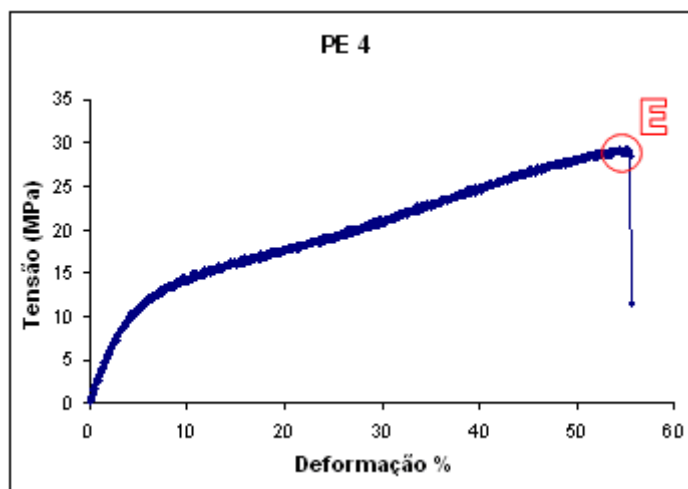


Figura 4.9: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE 4.

Observando os gráficos acima podemos dizer que a resistência à tração nominal ocorreu no momento de ruptura, chamada de Resistência à tração na ruptura. Os dados de deformação na ruptura e módulo de elasticidade também foram analisados. A seguir, tabela com os parâmetros a serem avaliados

Tabela 4.5: Parâmetros da curva de tensão versus deformação das amostras de PE.

Amostra	Tensão máx. de ruptura (MPa)	Deformação_ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PE branco	30,445	65,5	368,4
PE 1	31,061	63,7	380,9
PE 2	28,715	62,0	290,8
PE3	30,031	62,7	316,2
PE4	29,367	55,4	330,6

A amostra PE 2, após seis meses de compostagem, apresentou o menor valor do módulo de elasticidade, 290,8MPa e a menor tensão de ruptura, 28,715MPa. A deformação na ruptura foi muito próxima para as amostras PE 1, PE 2 e PE 3. A amostra PE 4 apresentou a menor deformação na ruptura, 55,4%. A Tensão máxima de ruptura foi muito próxima para todas as amostras, os valores ficaram em torno de 30MPa. A seguir, o gráfico com todas as amostras de polietileno.

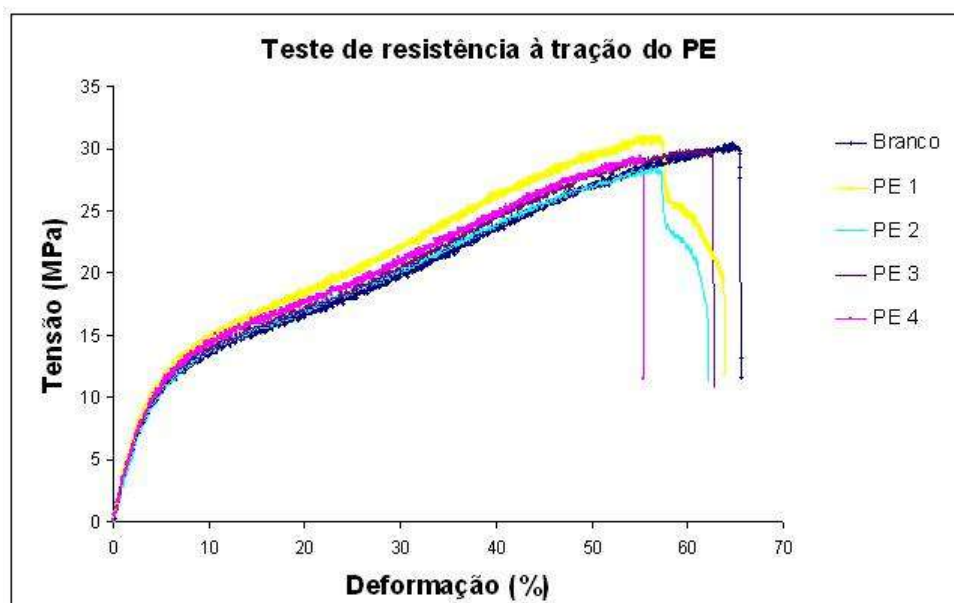


Figura 4.10: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PE.

4.4.2 Polietileno Biodegradável

A seguir, os gráficos de resistência à tração das amostras de polietileno biodegradável.

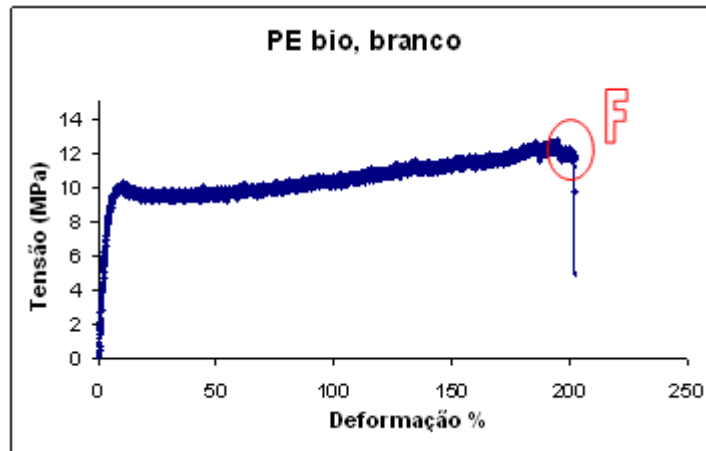


Figura 4.11: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio, branco.

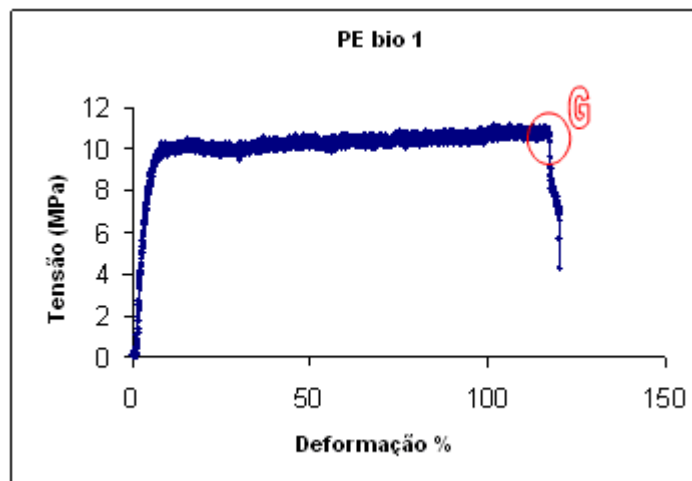


Figura 4.12: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 1.

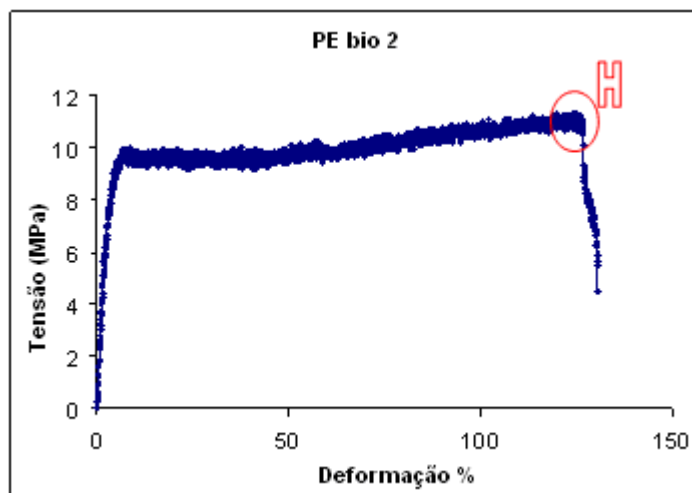


Figura 4.13: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 2.

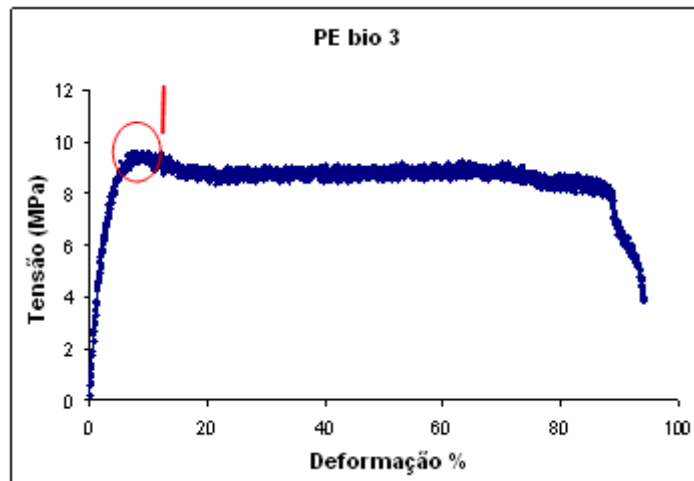


Figura 4.14: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 3.

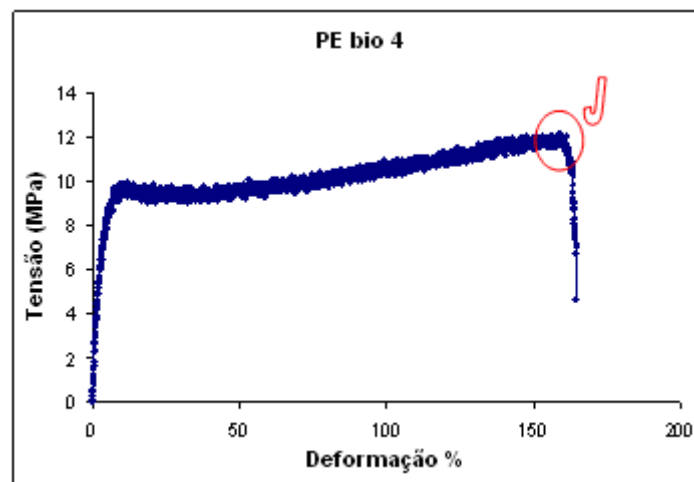


Figura 4.15: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PE bio 4.

Observando os gráficos acima, podemos dizer que a resistência à tração nominal ocorreu no momento de ruptura, chamada de Resistência à tração na ruptura, com exceção do PE bio 3, cuja tensão máxima foi no ponto de escoamento. Os dados de deformação na ruptura e módulo de elasticidade também foram analisados. A seguir, tabela com os parâmetros a serem avaliados.

Tabela 4.6: Parâmetros da curva de tensão versus deformação das amostras de PE bio.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação_ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PE bio, branco	12,445	202,2	330,8
PE bio 1	11,165	120,1	324,2
PE bio 2	11,322	130,5	328,6
PE bio 3	9,616	94,0	332,1
PE bio 4	12,133	164,2	317,6

Analisando-se comparativamente as amostras de PE bio branco e PE 1, 2, 3 e 4, para o módulo de elasticidade, a amostra PE bio 3 apresentou o maior valor, 332,1MPa. O Pe bio branco apresentou módulo de elasticidade muito próximo, 330,8MPa. Os valores de deformação na ruptura foram bastante contrastantes, sendo o maior valor (202,2%) obtido pelo PE bio branco e o menor (94,0%) para o PE bio 3. A tensão máxima obtida foi 12,445 MPa pela amostra PE bio branco, enquanto que o PE bio 1 e 2 apresentaram resultados parecidos, e o PE bio 3 obteve o menor valor, 9,616MPa. A seguir, o gráfico com todas as amostras de polietileno biodegradável.

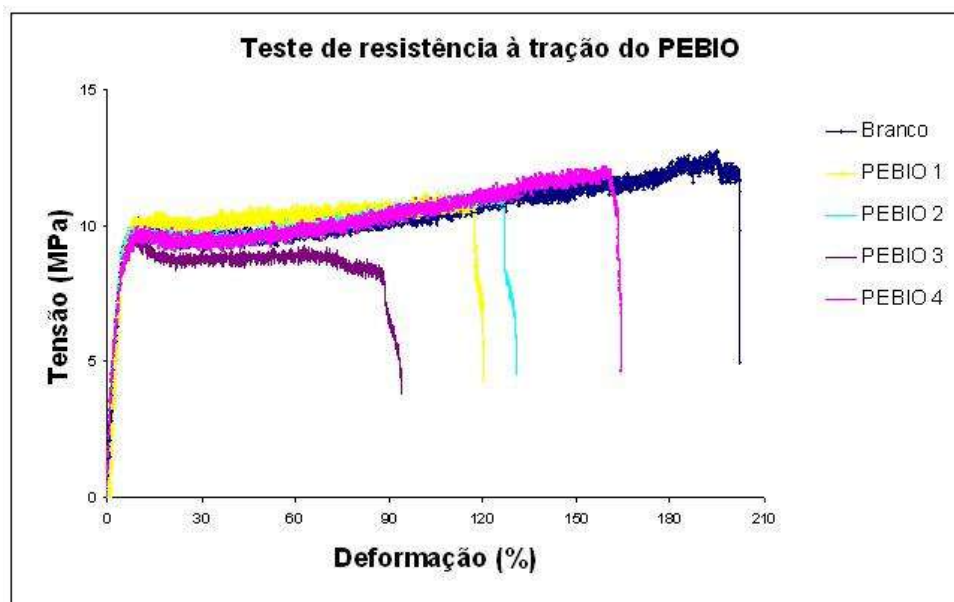


Figura 4.16: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PE bio.

4.4.3 Polietileno de Baixa Densidade

A seguir, os gráficos de resistência à tração das amostras de polietileno de baixa densidade.

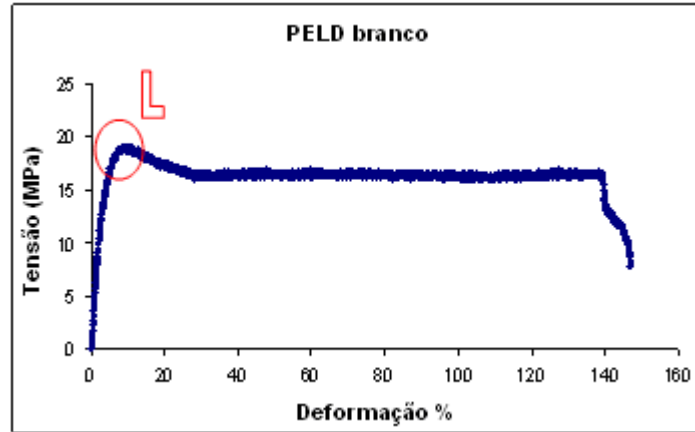


Figura 4.17: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD branco.

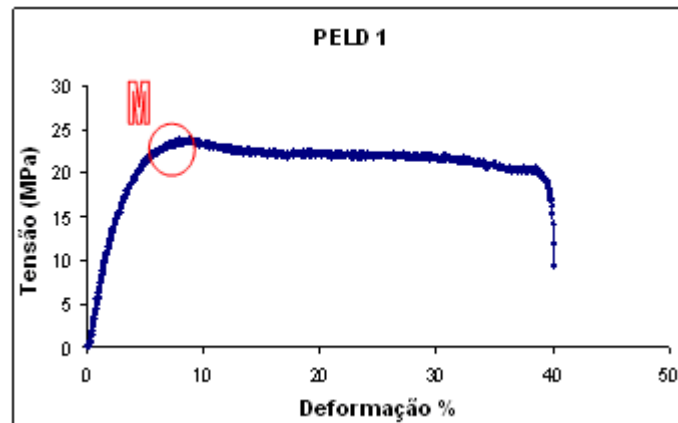


Figura 4.18: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 1.

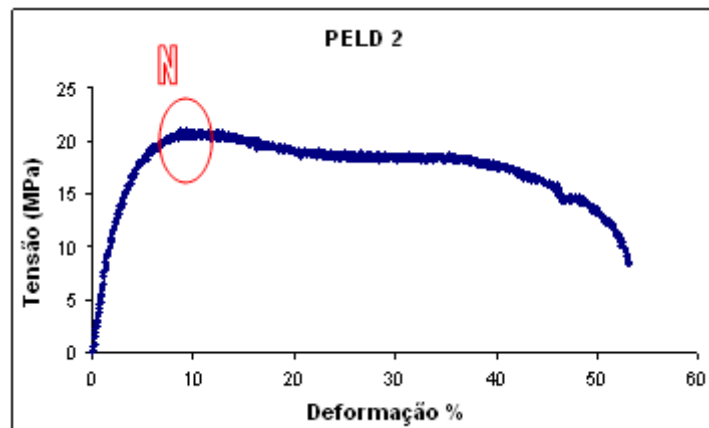


Figura 4.19: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 2.

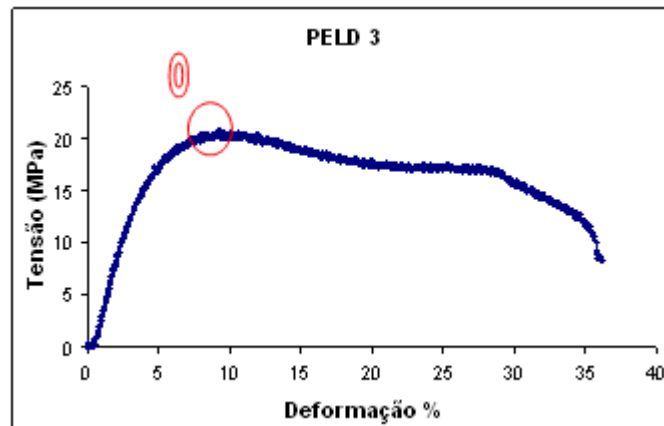


Figura 4.20: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 3.

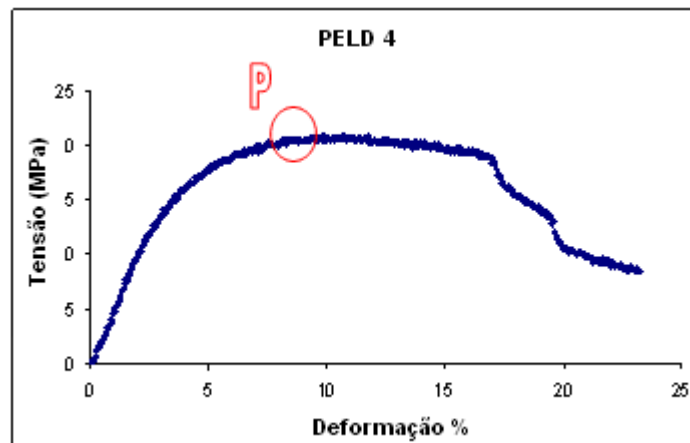


Figura 4.21: Curva de tensão versus deformação do corpo de prova PEBD 4.

Analisando-se o comportamento das curvas das amostras do polietileno de baixa densidade, pode-se notar que a resistência à tração nominal ocorreu no ponto de escoamento. Logo, os valores são referentes à tensão máxima no escoamento. Os dados de deformação na ruptura e módulo de elasticidade também foram analisados. A seguir, tabela com os parâmetros a serem avaliados.

Tabela 4.7: Parâmetros da curva de tensão versus deformação das amostras de PEBD.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação_ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PEBD branco	19,743	139,5	709,4
PEBD 1	24,034	40,0	659,5

PEBD 2	21,000	53,1	636,7
PEBD 3	20,774	36,0	287,4
PEBD 4	20,887	23,2	504,9

Para as análises do PE de baixa densidade, pode-se observar pelos dados da tabela 4.7 que para o parâmetro de Tensão Máxima (MPa) os valores do PEBD branco, 3 e 4 ficaram em torno de 20MPa, enquanto que o maior valor (24,034) foi alcançado pelo PEBD 1. Para deformação na ruptura, o PEBD branco alcançou o valor mais alto (139,5%) e a amostra PEBD 4 obteve o menor valor, 23,2%. O maior módulo de elasticidade foi obtido pela amostra PEBD 4, 709,4MPa. A seguir, o gráficos de todas as amostras de polietileno de baixa densidade:

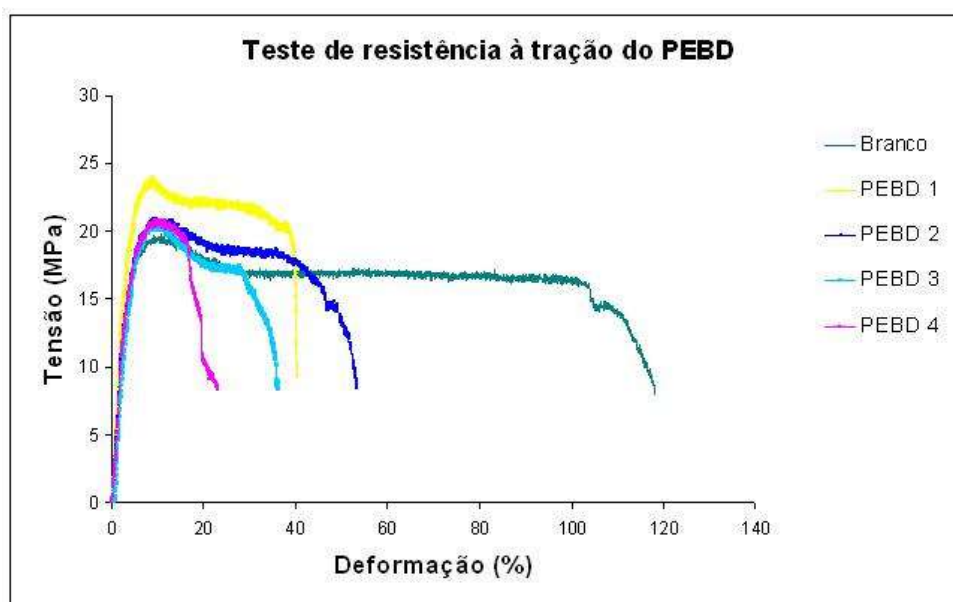


Figura 4.22: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PEBD.

4.5 Espectroscopia no Infravermelho

Para caracterizarmos quimicamente as amostras que passaram pelo processo de compostagem, realizou-se análise de espectroscopia em infravermelho. Desta forma, com o auxílio do software Origin calculou-se as integrais de duas faixas de número de onda distintas, até 1800cm^{-1} e de 1800 a 4000cm^{-1} , com o objetivo de analisar a mudança no comportamento da amostra branco para as demais amostras. A faixa até 1500cm^{-1} representa a 'impressão digital' do material, sendo que na região entre 1000 e 1500cm^{-1} estão presentes as ligações

simples e entre 1500 a 1800 cm^{-1} representa as duplas ligações . A faixa de próxima de 3000 representa as ligações carbono-carbono.

Além disso, estudou-se os picos em torno de 1500 a 1800 cm^{-1} a fim de analisar o aumento da absorção, ou diminuição da transmitância pelo aumento de ligações duplas.

4.5.1 Polietileno

A figura a seguir mostra o espectro obtido para a amostra branca de polietileno puro. O programa utilizado para captação dos dados e realização da curva possui uma ferramenta capaz de interpretar os resultados do espectro, sugerindo possíveis substâncias ou grupos funcionais presentes na amostra. Segundo a biblioteca do programa, as faixas de número de ondas onde o polietileno absorve radiação condizem perfeitamente com as bandas apresentadas pelo espectro.

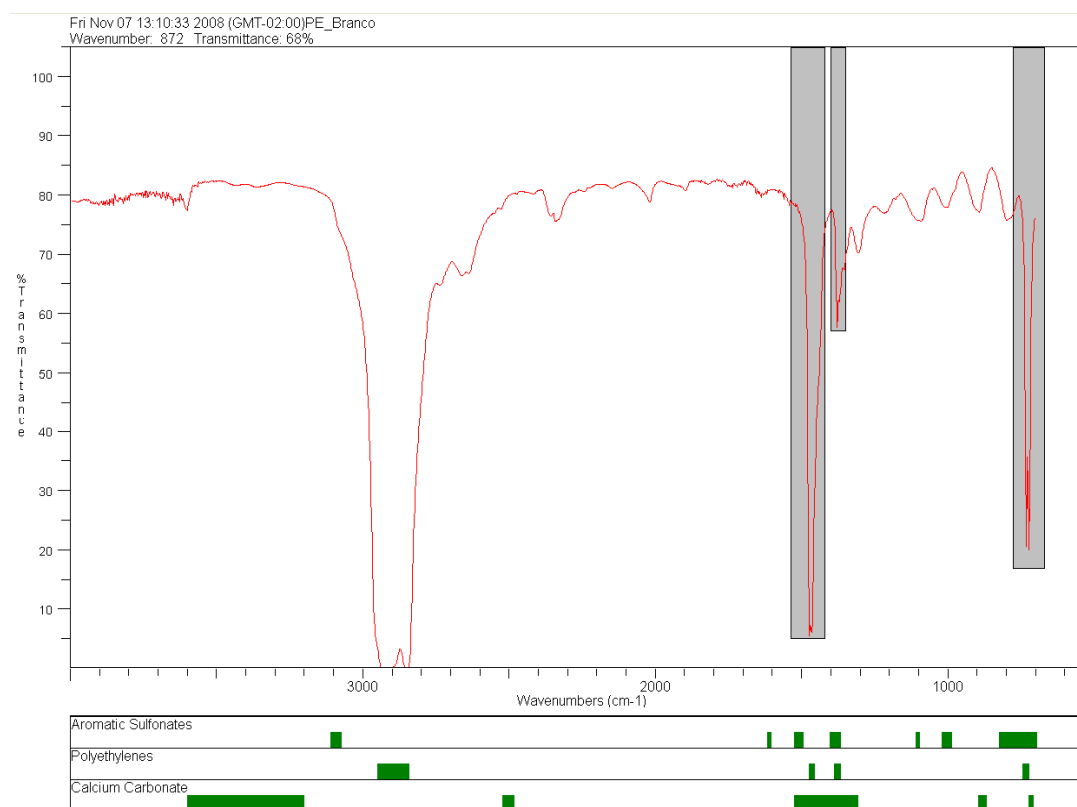


Figura 4.23: Espectro da amostra de PE branco.

A degradação do Polietileno pode formar cadeias menores do polímero, o monômero eteno, e radicais livres presentes da amostra, após a degradação podem gerar entre outras coisas, o

grupo carbonila. Sabe-se que a frequência vibracional deve aumentar de acordo com a força da ligação. Portanto, é esperado que o surgimento de duplas ligações e grupos funcionais como a carbonila tenham maior absorção, ou seja, menor transmitância.

A seguir, os gráficos das amostras de polietileno sobrepostos:

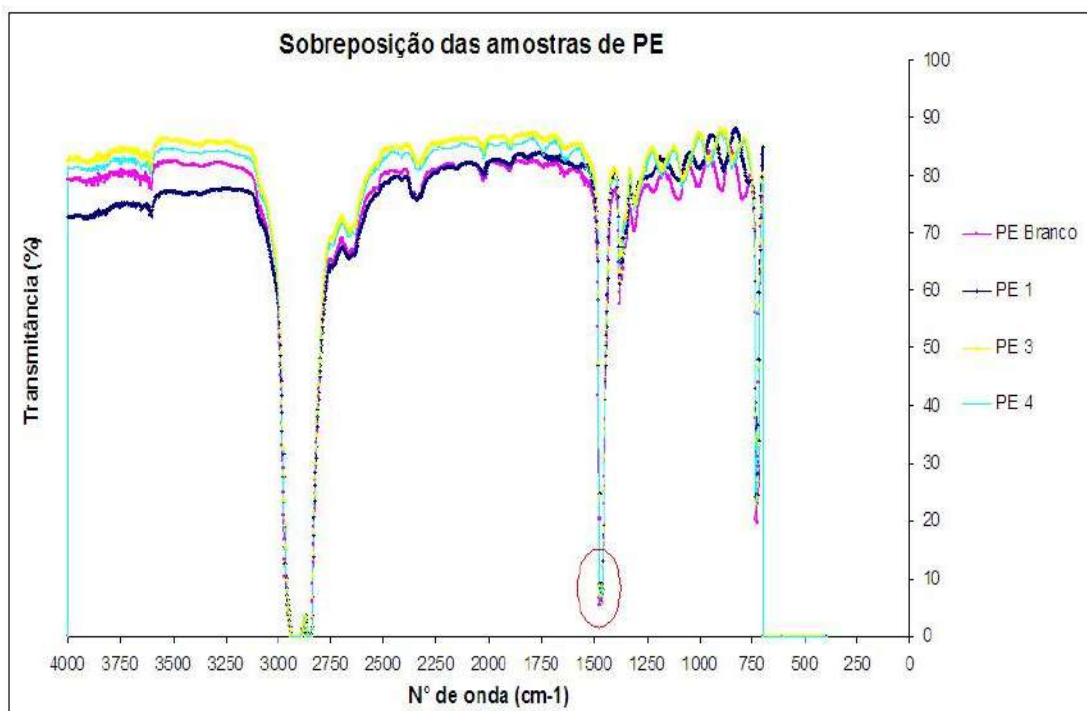


Figura 4.24: Espectro das amostras de PE.

Tabela 4.8: Transmitância(%) das amostras de PE na região selecionada .

Amostra	Transmitância (%)
PE branco	6,46
PE 1	6,06.
PE 2	6,01
PE 3	5,08

Como a transmitância das amostras de PE 1, 3 e 4 foi menor que o branco, isto indica que estas amostras têm maior absorvância, ou seja, formaram compostos com dupla ligação.

A seguir, a tabela 4.9 com as relações entre as áreas das amostras de Pe1, 3 e 4 em relação ao PE branco.

Tabela 4.9:Relação entre as áreas do Polietileno branco e PE 1, 3 e 4.

Relação ÁREA	Até 1800cm ⁻¹	1800a 4000 cm ⁻¹
PE Branco/PE 1	0,9609	1,0265
PE branco/PE 3	0,9429	0,9473
PE branco / PE 4	0,9571	1,2652

Pela relação entre as áreas apresentadas na tabela 4.9 podemos verificar que a transmitância do Polietileno branco e das amostras de PE 1, 3 e 4 foi alterada, concluindo-se que compostos foram degradados e outros grupos funcionais foram formados, comprovando-se que houve degradação dos materiais.

4.5.2 Polietileno Biodegradável

A seguir, os gráficos das amostras de Polietileno biodegradável sobrepostos:

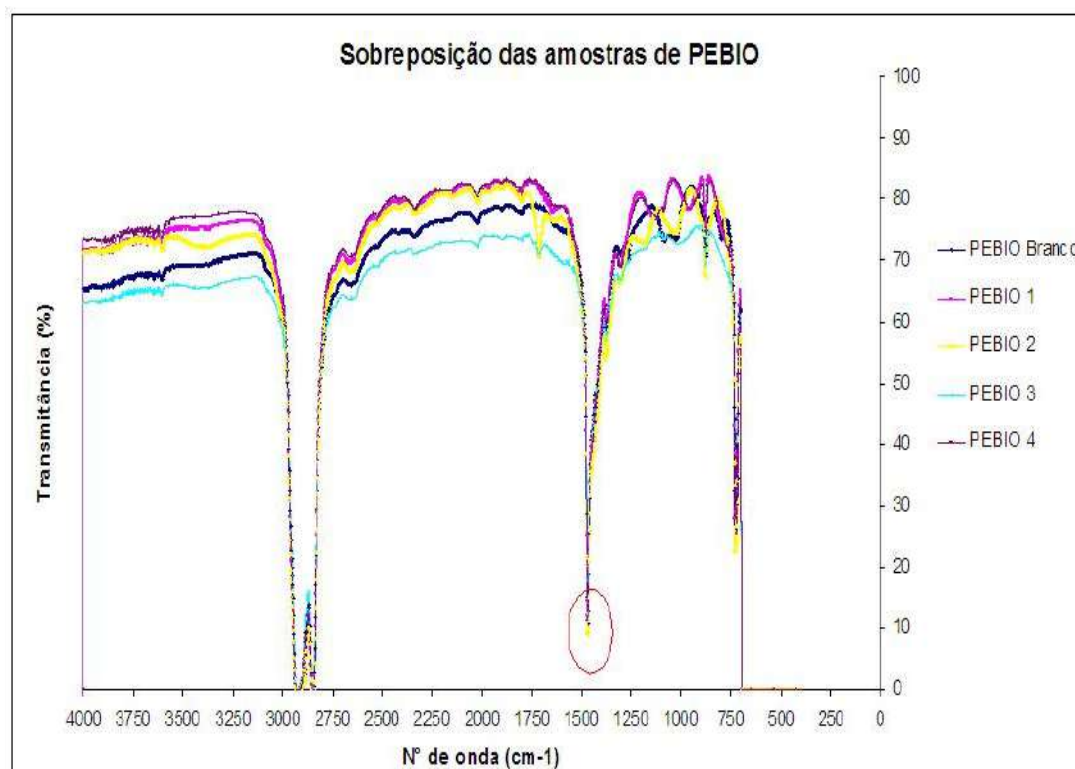


Figura 4.25: Espectro das amostras de PE bio.

Tabela 4.10:Transmitância(%) das amostras de PE bio na região selecionada .

Amostra	Transmitância (%)
PE bio branco	11,5
PE bio 1	11,0
PE bio 2	11,04
PE bio 3	9,17
PE bio 4	11,15

A transmitância das amostras de PE bio 1, 2, 3 e 4 foi menor que o branco, assim como as amostras de polietileno. As amostras têm maior absorvância, nesta região, o que indica que formaram compostos com dupla ligação.

A seguir, a tabela 4.11 com as relações entre as áreas das amostras de PE bio 1, 2, 3 e 4 em relação ao PE bio branco.

Tabela 4.11:Relação entre as áreas do PE bio branco e PE bio 1, 2, 3 e 4.

Relação ÁREA	Até 1800cm⁻¹	1800a 4000 cm⁻¹
PE Branco/PE bio 1	1,0169	1,0784
PE branco/PE bio 2	0,9971	1,0141
PE branco/PE bio 3	1,0425	1,0325
PE branco/PE bio 4	1,0685	1,1314

Conforme previsto, a relação entre a área do Pe bio branco e das demais amostras não é 1,0, confirmando a suposição inicial de que outros grupos funcionais foram formados, alterando a estrutura química das amostras, e modificando assim a sua transmitância e número de onda.

4.5.3 Polietileno de Baixa Densidade

A seguir, os gráficos das amostras de Polietileno de baixa densidade sobrepostos:

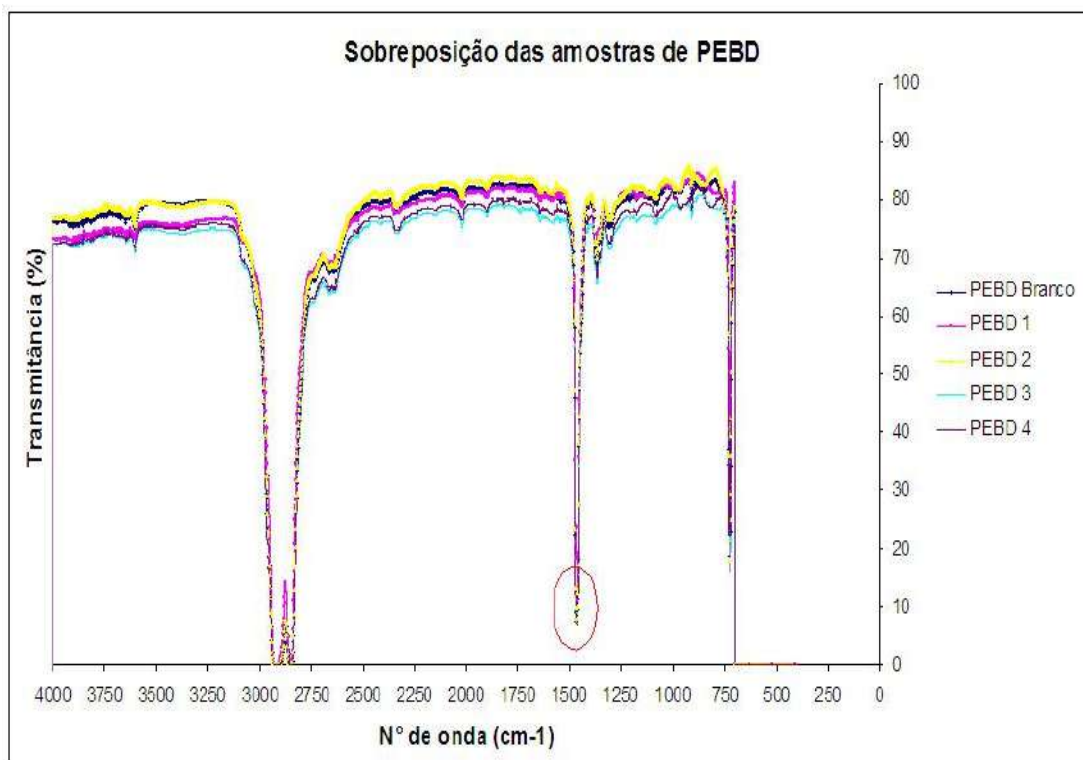


Figura 4.26: Espectro das amostras de PEBD.

Tabela 4.12: Transmitância(%) das amostras de PEBD na região selecionada.

Amostra	Transmitância (%)
PEBD branco	8,10
PEBD 1	7,57
PEBD 2	6,87
PEBD 3	7,33
PEBD 4	7,13

Assim como ocorreu no caso do Pe e do PE bio, o PEBD também apresentou menor valor de transmitância para as amostras que passaram pelo processo de seis meses de compostagem, ou seja, a absorvância aumentou nesta determinada área, o que indica a formação de grupos com dupla ligação.

Tabela 4.13:Relação entre as áreas do PEBD branco e PEBD 1, 2, 3 e 4.

Relação ÁREA	Até 1800cm⁻¹	1800a 4000 cm⁻¹
PEBD branco/PEBD 1	0,9833	1,0140
PEBD branco/PEBD 2	0,9851	0,9899
PEBD branco/PEBD 3	1,0460	1,0542
PEBD branco/PEBD 4	1,0300	1,0440

Para as amostras de PEBD também podemos afirmar que a relação entre as áreas do branco e das amostras que passaram por degradação não é a mesma, onde se conclui que realmente ocorreram mudanças na estrutura do material.

Capítulo 5 – Conclusões

Este estudo objetivou a análise da biodegradação através da compostagem do polietileno, polietileno de baixa densidade, polietileno biodegradável e poli(ácido láctico) foi desenvolvido em ambiente úmido e seco durante seis meses. Decorrido este período, analisou-se a perda de massa, realizou-se ensaios de resistência mecânica à tração e espectroscopia no infravermelho a fim avaliar se houve realmente degradação das amostras.

5.1 Polietileno, Polietileno de Baixa Densidade e Polietileno Biodegradável

Ao final do experimento, visivelmente notou-se mudanças na aparência das amostras. Em termos de dimensões, as amostras não apresentaram qualquer mudança.

A perda de massa foi um parâmetro utilizado para determinarmos a degradação. No caso do polietileno, a maior perda de massa percentual dentre todas as amostras foi da amostra PE bio 3 (ambiente seco), cuja taxa de degradação foi 0,62mg/mês. No caso do polietileno e do polietileno de baixa densidade, as maiores perdas ocorreram para as amostras, PE 2 e PEBD 2 (ambiente úmido), com perdas de massa de 1,22% e 1,18%, respectivamente.

Nas análises de resistência mecânica, no caso do polietileno, a amostra PE 2 (ambiente úmido) obteve o menor módulo de elasticidade (290,8MPa) e o menor valor de tensão máxima de ruptura (28,715 MPa). No caso da deformação na ruptura, a amostra PE 1 (63,7%) foi a que mais se aproximou do valor da amostra PE branco, (65,5%).

Para o polietileno biodegradável, a amostra PE bio 3 (ambiente seco) apresentou os menores valores de tensão máxima (9,616MPa) e deformação na ruptura (94%). As amostras PE bio 1 e 2 (ambiente úmido) tiveram desempenho parecido para os parâmetros de tensão máxima, em torno de 11MPa e módulo de elasticidade, em torno de 326 MPa.

Para as amostras de polietileno de baixa densidade, as amostras PEBD 3 e 4 (ambiente seco) apresentaram os menores valores de deformação na ruptura, respectivamente 36% e 23,2%. Para o parâmetro módulo de elasticidade, as amostras PEBD 3 e 4 também apresentaram os menores valores, respectivamente 287,4MPa e 504,9MPa.

Na espectroscopia no infravermelho, para todas as amostras de PE, PE bio e PEBD, o valor de transmitância na área de formação de dupla ligação, foi menor que seus respectivos brancos. Isto significa que aumentou a absorvância em todas as amostras devido à formação de grupos com dupla ligação. No caso do PE, a amostra PE 4 apresentou o menor valor, 5,08. Para o PE bio e PEBD, as amostras PE bio 3 e PEBD 2 apresentaram a menor transmitância, respectivamente, 9,17% e 6,87%.

Na análise da relação entre as áreas, no caso do polietileno, até o número de onda 1800cm^{-1} , as amostras apresentaram relação PE branco/amostra em torno de 0,95 indicando que nesta região, todas as amostras apresentaram transmitância maior que o PE branco. Para a faixa de 1800 a 4000cm^{-1} , tanto o PE 1 e 4 apresentaram relação de área maior que 1,0, respectivamente, 1,0265 e 1,2652. Nesta região, as amostras PE 1 e 4 apresentaram menor transmitância, ou seja, as ligações carbono-carbono aumentaram em relação ao branco. Em relação ao PE bio, todas as amostras apresentaram aumento no número de ligações carbono-carbono, sendo que as amostra PE bio 3 e 4, representando o ambiente seco, apresentaram os maiores valores de relação de área, respectivamente, 1,0325 e 1,1214. No caso do PEBD, todas as amostras apresentaram maior absorvância na faixa de 1800 a 4000cm^{-1} , exceto a amostra PEBD 2 que apresentou relação próxima de 1,0 para todas as faixas.

Após todas as análises realizadas, podemos afirmar que de fato houve degradação, devido às perdas de massa, à perda de resistência mecânica e pelas análises de área dos espectros no infravermelho.

A amostra PE bio 3, ambiente seco, apresentou a maior taxa de degradação, 0,62mg/mês, as maiores perdas de resistência mecânica e a maior absorvância na região de dupla ligação em relação ao branco. Portanto, para o Polietileno Biodegradável, pode-se afirmar que o ambiente seco propiciou a maior taxa de degradação. Conclui-se que a luminosidade foi decisiva para a degradação do polietileno biodegradável, tendo ocorrido a sua Fotodegradação.

Na análise do polietileno, a amostra PE 2, ambiente úmido, apresentou a maior taxa de degradação, 0,57mg/mês e perdas significativas em todos os parâmetros avaliados pela resistência mecânica. Portanto, para o polietileno, o ambiente úmido foi mais favorável.

O polietileno de baixa densidade teve valores muito próximos de perda de massa e taxa de degradação para as amostras PEBD 2 (ambiente úmido) e 4 (ambiente seco). No entanto, na análise dos parâmetros de resistência mecânica, o PEBD 4 apresentou maior perda das

propriedades mecânicas. O que foi confirmado com a análise de espectroscopia no infravermelho, na análise das áreas, pois o PEBD 2 apresentou comportamento muito próximo do branco, enquanto que o PEBD 4 apresentou alterações significativas. Portanto, para o polietileno de baixa densidade, a degradação em ambiente seco foi mais intensa. Conclui-se que a luminosidade foi, como para o polietileno, um fator importante para a degradação do PEBD.

5.1.1 Polietileno

Dentre as amostras de polietileno a amostra que sofreu maior degradação foi a amostra PE 2, pois apresentou maior taxa de perda de massa e maiores perdas de resistência mecânica, alcançando a menor tensão máxima na ruptura e menor módulo de elasticidade.

Na análise de absorção na região de dupla ligação do espectro de infravermelho esta amostra apresentou o segundo menor valor de transmitância, ou segundo maior de absorvância, indicando o segundo maior aumento de ligações duplas.

Esta amostra foi degradada em ambiente úmido, indicando que este tipo de ambiente favoreceu a degradação.

5.1.2 Polietileno Biodegradável

A amostra PE bio 3 sofreu maior taxa de perda de massa e maior perda mecânica, apresentando os menores valores de tensão máxima na ruptura e de deformação na ruptura. Além disso, esta amostra obteve a maior absorção na região de dupla ligação, destoando-se bastante das demais amostras.

Pode-se então concluir que esta amostra, compostada em ambiente seco, foi a que sofreu maior degradação. Portanto, neste caso a luminosidade foi um fator determinante no processo e a fotodegradação prevaleceu em relação à biodegradação.

5.1.3 Polietileno de Baixa Densidade

As amostras 2 e 4 (ambientes úmido e seco de compostagem, respectivamente) apresentaram valores semelhantes de taxa de perda de massa, sendo esses valores os maiores entre as amostras. Porém, a amostra 4 demonstrou maior perda de resistência

mecânica e a amostra 2 apresentou área do espectro do infravermelho mais próxima da área obtida pelo espectro da amostra branca.

Portanto, dentre as amostras de polietileno de baixa densidade a amostra que apresentou maior degradação foi a amostra 4, compostada em ambiente seco. Novamente pode-se afirmar que a fotodegradação se sobrepôs à degradação biológica.

5.2 Poli(ácido láctico)

Ao final do experimento, visivelmente notou-se mudanças na aparência das amostras, em todas as amostras notou-se cor amarelada. Também houve perda na espessura do material, a amostra PLA 4 apresentou a maior perda, 3,99%.

Em relação a perda de massa, a amostra PLA 4 (ambiente seco) apresentou a maior perda, 4,08%, seguida da amostra PLA 3 que teve perda de 3,81%. Também comparou-se as perdas de massa resultantes da pesagem das amostras de poli(ácido láctico) com a perda obtida através da densidade do poli(ácido láctico) e a variação de seu volume. Nesta comparação, tanto para a perda de massa na pesagem(0,5497g) quanto para a perda calculada (0,4781g) com a densidade e volume, a amostra PLA 4 apresenta a maior perda de massa.No entanto, as irregularidades nas superfícies dos materiais prejudicaram a precisão da análise.

É válido comentar que o PLA é um material com grande capacidade de absorver água. Isto pode ter gerado um erro nas pesagens, pois a massa pesada não corresponderia somente ao polímero, mas também a uma parcela de água absorvida pelo material. Além disso, como a compostagem foi feita em dois ambientes distintos, as amostras compostadas em ambiente úmido provavelmente contêm maior quantidade absorvida de água que as amostras compostadas em ambiente seco, gerando um erro na comparação entre os resultados obtidos nos dois ambientes.

A amostra PEBD 4 apresentou as maiores reduções de espessura e de massa, tanto a obtida através da pesagem quanto a obtida pelo cálculo da diferença de volume. Além disso, esta amostra também apresentou a maior perda de resistência mecânica, sendo então a amostra que sofreu maior degradação. O ambiente seco foi mais favorável à degradação, assim como foi para o PE bio e para o PEBD, prevalecendo então a fotodegradação em relação à biodegradação.

Após estas análises de perda de massa, resistência à tração e espectroscopia no infravermelho, pode-se concluir que de fato houve degradação, no entanto, a fotodegradação foi mais intensa que a biodegradação.

Sugestões:

Para futuros trabalhos, sugere-se que haja maior número de amostras de cada material para que haja maior precisão para avaliar a diferença de degradação entre eles. Sugere-se também que a perda de massa seja medida mensalmente, para determinarmos em qual período a velocidade de degradação é maior. Além disso, sugere-se avaliar a taxa de degradação em relação à variação de temperatura e luminosidade. Por fim, na avaliação das amostras de PLA degradadas, seria plausível analisar as mudanças de distribuição do peso molecular em relação ao branco através de Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

Capítulo 6 Bibliografia

ARAÚJO, Célio Maia. O Efeito da Aeração na Compostagem Natural de Resíduos Sólidos Urbanos. Rio de Janeiro: EQ-UFRJ, 2004. Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

BARREIRA, Luciana Pranzetti. Avaliação das Usinas de Compostagem da Cidade de São Paulo em Função da Qualidade dos Compostos e Processos de Produção. São Paulo: USP, 2005. Dissertação de Doutorado em Saúde Pública.

BONELLI, Cláudia Maria Chagas. Recuperação Secundária de Plásticos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos no Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: IMA-UFRJ, 1993. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

CAMPOS, Maria Isabel de Mello Massa. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos: O Caso do Município do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004. EQ-UFRJ. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

CANEVAROLO, Sebastião Jr.. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2007.

CARDOSO, Rosângela da Silva. Mistura de Polietileno de Alta Densidade e Éster de Glicerol de Breu Hidrogenado: Propriedades, Morfologia e Aspectos Mercadológicos. Rio de Janeiro: IMA-UFRJ, 1997. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

COUTINHO, Fernanda. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. São Carlos: Polímeros, 2003.

DAVIS, G.. The Characterization of Two Different Degradable Polyethylene Sacks (PE). UK: Elsevier, 2006.

FIALHO, Lucimar Lopes. Caracterização da Matéria Orgânica em Processo de Compostagem por Métodos Convencionais e Espectroscópicos. São Paulo: USC, 2007. Dissertação de Doutorado em Ciência – Química Analítica.

GUENNADIOS, Aristippos. Laboratory Composting of Extruded poly(lactic acid) sheets. Nebraska: Elsevier, 2000.

- JUNIOR, Sebastião Canevarolo. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2007.
- LAMANNA, Silvia Roberta. Compostagem Caseira como Instrumento de Educação Ambiental e Minimização de Resíduos Sólidos Urbanos. São Paulo: USP, 2008. Dissertação de Mestrado em Ciência Ambiental.
- LIMA, Luiz Mario Queiroz. Lixo: Tratamento e Biorremediação. 3ª Edição. São Paulo: Hemus, 1995.
- LOPES, Adriana Antunes. Estudo da Gestão e do Gerenciamento Integrado dos Resíduos Sólidos Urbanos no Município de São Carlos. São Paulo: USC, 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental.
- LOVINO, R..Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir Biocomposites Under Controlled Composting Condition. Napoli, 2007.
- MANO, Eloisa Biasotto; Mendes, Luís Cláudio. Identificação de Plásticos Borrachas e Fibras. Rio de Janeiro: Blücher, 2000.
- MANO, Eloisa Biasotto; Mendes, Luís Cláudio. Introdução a Polímeros. Rio de Janeiro: Blücher, 1997.
- MATOS, Tássio Francisco Lofti. Diagnóstico dos Resíduos Poliméricos Presentes nos Resíduos Sólidos Domiciliares Gerados em São Carlos/SP. São Paulo:USC, 2006. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental.
- MOHEE, R.. Determing Biodegradability of Plastic Materials Under Controlled and Natural Composting Environments. Mauritius: Elsevier, 2006.
- QUEIRÓS, Yure Gomes de Carvalho. Síntese e Caracterização de poli(ácido láctico) e Avaliação de sua Degradação em Condições de Campo de Petróleo. Rio de Janeiro: IMA-UFRJ, 2001. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros.
- REBELLO, Andrea Novaes. A Influência da Degradação na Reciclagem de Poliestireno Pós-consumido. Rio de Janeiro: IMA-UFRJ, 1997. Seminário para Mestrado.
- SOARES, Amanda Queiroz. Polímeros biodegradáveis: Novas Perspectivas para a Ciência Farmacêutica. Revista Eletrônica de Farmácia.

WOODINGS, Calvin. New Developments in Biodegradable Nonwovens. UK: NF New Fibres, 2008.

Notas de Aula, Professora Denise de Carvalho, 2008.