

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DE PRÓ-DEGRADANTE EM POLIPROPILENO PARA APLICAÇÃO EM
AGROTÊXTIL**

Priscila Meneghetti Menezes

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**POLIPROPILENO MODIFICADO COM PRÓ-DEGRADANTE PARA APLICAÇÃO EM
AGROTÊXTIL**

Priscila Meneghetti Menezes
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2020

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof Dr. Edson Francisquetti (IFRS)

Dr. Giordano Pierozan Bernardes (UNIOESTE)

Dr.^a. Andrea Bercini Martins (SENAI-RS)

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rosane Meneghetti e Renato Menezes, que sempre me incentivaram, estiveram ao meu lado e acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rosane e Renato, pelo apoio, carinho e amor em todos os momentos da minha vida.

Ao Robson por todo companheirismo, cuidado e muita paciência.

Aos meus amigos e familiares que sempre me incentivaram seguir em frente e contribuíram indiretamente para realização deste trabalho, em especial às amigas Ana, Bruna e Talita.

À prof^a Dr^a Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação excepcional, por todo o conhecimento compartilhado e auxílio em cada detalhe deste trabalho.

Aos colegas de trabalho, Carla Morel, Jéssica Fofonka e Rodolfo Almeida, por todo apoio, colaboração e incentivo.

As pessoas que ajudaram diretamente em alguma das etapas desse trabalho, em especial a teacher Luiza Macedo e professor Francisquetti.

Ao PPGE3M e a UFRGS por todo suporte, estrutura, conhecimento técnico e científico disponibilizado.

TRABALHOS PUBLICADOS

MENEZES, P. M.; SANTANA. R. M. C. Influência de pró-degradante orgânico nas propriedades mecânicas de agrotêxtil utilizados no setor agrícola. Priscila Meneghetti Menezes. 11º Fórum Internacional de Resíduo Sólido. Instituto Venturi. 21 de setembro de 2020. Porto Alegre – RS.

MENEZES, P. M.; SANTANA. R. M. C. Influência de pró-degradante orgânico na permeabilidade do agrotêxtil usados na agricultura. 11º Fórum Internacional de Resíduo Sólido. Instituto Venturi. 21 de setembro de 2020. Porto Alegre – RS.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas básicas do PP (a) isostático, (b) sindiotático e (c) atático	19
Figura 2 – Aplicações Não-tecido	20
Figura 3- Processo de produção manta do não-tecido	21
Figura 4 – Agrotêxtil utilizado em lavoura	23
Figura 5 – Classificação de polímero quanto sua matéria-prima e biodegradação	25
Figura 6 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	28
Figura 7 – Organograma da degradação ambiental dos polímeros.	29
Figura 8 - Mecanismo geral da oxidação	33
Figura 9 – Ciclo de contaminação de microplásticos.	37
Figura 10 - Esquema simplificado do aterro sanitário	39
Figura 11 - Esquema de captura de biogás num aterro sanitário	40
Figura 12 - Fluxograma da metodologia usada.....	41
Figura 13 - Orientação de posição da manta de Não-tecido	44
Figura 14 - Equipamento para medição de permeabilidade ao ar das amostras	45
Figura 15 - Solução salina com amostra de não-tecido na análise de tensão superficial	45
Figura 16 - Teste de medição da tensão superficial da solução	46
Figura 17 - Análise de hidrofília de não-tecidos	47
Figura 18 - Sistema de exposição das amostras ao intemperismo natural	47
Figura 19 – Análise de biodegradação em solo normal	48
Figura 20 – Estufa para análise de toxicidade	50
Figura 21 – Termograma de TGA da amostra de PDO2.....	52
Figura 22 – Aquecimento 1 da análise de DSC	54
Figura 23 – Resfriamento da análise de DSC.....	54
Figura 24 - Aquecimento 2 da análise de DSC	54
Figura 25 - Resistência a tração na ruptura das amostras de agrotêxtil nas direções MD e CD da máquina.....	57

Figura 26 - Alongamento na ruptura das amostras de agrotêxtil nas direções MD e CD da máquina.....	58
Figura 27 - Permeabilidade ao Ar nas amostras de agrotêxtil	59
Figura 28 - Tensão Superficial das amostras de agrotêxtil	60
Figura 29 - Resultado da análise de hidrofília das amostras dos nãotecidos com 1 e 2% de PDO.....	61
Figura 30 - Resistencia a tração na ruptura MD e CD no e t=0 e em t=148	62
Figura 31 – Comparação do alongamento dos não-tecidos nas direções MD e CD no e t=0 e em t=148 dias de estocagem.	63
Figura 32 – Biodegradação das amostras avaliadas em solo normal por um período de 90 dias.....	64
Figura 33 - As 5 sementes de rabanete germinadas (a) no solo puro (b) no solo com aditivo orgânico.....	65
Figura 34 - 1 semente de alface germinada no solo puro (b) 2 sementes de alface germinadas no solo com aditivo orgânico	65
Figura 35 - 5 sementes de avezem germinadas no solo puro (b) 4 sementes de azevem germinadas no solo com aditivo orgânico	66
Figura 36 – Perfil da temperatura média diária no período da análise.....	67
Figura 37 - Perfil da precipitação diária no período da análise	67
Figura 38 - Perfil da velocidade média do vento diária no período da análise	68
Figura 39 - Perfil do índice de UV médio diário no período da análise	68
Figura 40 - Amostras intemperismo natural – 19/04/20 (momento inicial de exposição)	68
Figura 41- Amostras intemperismo natural – 10/05/20 (21 dias de exposição) ..	69
Figura 42 - Amostras intemperismo natural – 31/05/20 (42 dias de exposição) .	69
Figura 43 - Amostras intemperismo natural – 14/06/20 (56 dias de exposição) .	70
Figura 44 - Amostras intemperismo natural – 01/07/20 (73 dias de exposição) .	70
Figura 45 - Percentagem de biodegradação em solo simulado de aterro sanitário das amostras avaliadas em 106 dias sem a amostra positiva.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Área plantada por grande região da safra de 2019.....	22
Tabela 2 - Composição das três amostras avaliadas.	42
Tabela 3 – Seleção das categorias de sementes.	49
Tabela 4 – Resultados da análise de DSC das amostras avaliadas.....	55
Tabela 5 – Gramatura média das amostras de agrotêxtil avaliadas	56
Tabela 6 – Resultados de GRS e CRR das sementes avaliadas.	66
Tabela 7 - Resultado da análise de biodegradação em solo simulado de aterro sanitário em 106 dias	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM – American Society for Testing Materials
CD – Orientação transversal em relação a máquina
Cg - Quantidade de carbono gasoso produzido
CH₄ – Metano
C_i - Quantidade de carbono no composto de análise adicionado
CMRC – Comprimento médio da raiz controle
CMRT – Comprimento médio das raízes
CO₂ – Dióxido de carbono
DEHP - Di(2-etilhexil ftalato)
dH_c - variação de entalpia da região crítica
dH_{f1} - variação de entalpia do aquecimento
dH_{f2} - variação de entalpia do aquecimento 2
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
GRR – Crescimento das raízes
GRS – Germinação relativa das raízes
H₂S – Sulfeto de hidrogênio
MD – Orientação longitudinal em relação a máquina
NT-PP – Não tecido de polipropileno sem adição de pró-degradante
PDO1 – Não tecido de polipropileno com 1% de pró-degradante
PDO2 – Não tecido de polipropileno com 2% de pró-degradante
PE – Polietileno
PEAD - Polietileno de alta densidade
PEBD - Polietileno de baixa densidade
PET - Poli(tereftalato de etileno)
PHB - polihidroxibutirato e ao
PHB-HV - Polihidroxibutirato-co-valerato
PLA – Poliacido láctico
PLC – Policaprolactonas
PP - Polipropileno
PS – Poliestireno
PVC - Policloreto de vinila
SG – Número de sementes germinadas
SGC – Número de sementes germinadas no controle
T_c - Temperatura crítica
T_{f1} - Temperatura de fusão do aquecimento 1
T_{f2} - Temperatura de fusão do aquecimento
TGA – Análise termogravimétrica
UV – Ultravioleta
X_c - grau de cristalinidade

RESUMO

O agrotêxtil é uma manta de não-tecido que tem como característica a leveza e a porosidade e pode ser posicionado diretamente nas plantas sem necessidade de estrutura, garantindo uma boa proteção à lavoura, com custo mais baixo se comparado as estufas. Esta é uma alternativa já amplamente utilizada para suprir a diminuição do uso de agrotóxicos nas lavouras. O agrotêxtil é descartável e usados por ciclo, podendo ser utilizado em dois ciclos dependendo do material do agrotêxtil e do manejo do mesmo pelo agricultor. Isso acaba gerando uma grande quantidade de resíduo que é enviado para aterro sanitário. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um material que garanta as propriedades necessárias para um agrotêxtil e possua característica biodegradável para diminuir o volume em aterro sanitário. Neste trabalho foram avaliadas amostras de não-tecido sem pró-degradante e com 1 e 2% de pró-degradante orgânico comercial. A adição deste pró-degradante se deu na forma de *masterbach* na produção do não-tecido. A partir disso, foi avaliada a caracterização deste pró-degradante através das análises de Termogravimetria (TGA), Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) e Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC), as propriedades mecânicas na tração e as propriedades de permeabilidade ao ar, tensão superficial e hidrofília. As amostras também foram submetidas a envelhecimento sob condição de intemperismo natural, degradação em solo normal, degradação em solo simulado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade através do teste de germinação. As propriedades de alongamento e permeabilidade ao ar foram impactadas pela adição do pró-degradante podendo ser associada ao início da degradação termomecânica oxidativa do polipropileno que ocorre normalmente durante o processamento. As mesmas análises das propriedades mecânicas foram realizadas no período após 148 dias da produção. Resultados do alongamento da amostra sem pró-degradante demonstrou uma redução maior quando comparado às amostras com pró-degradante. Esse comportamento pode ser associado ao aumento de fases cristalinas com a adição do pró-degradante, que por sua vez, é confirmado através do resultado na análise de DSC. Amostras expostas ao intemperismo natural no período de 56 dias apresentou mudanças drásticas na integridade das amostras de não-tecido com 1 e 2% de pró-degradante. Na análise de biodegradação em ambiente simulado de aterro sanitário foi evidenciado um aumento significativo nas amostras com pró-degradante quando comparada a amostra sem pró-degradante. A amostra com 2% de pró-degradante gerou resultados mais acentuados de biodegradação em aterro sanitário e degradação em intemperismo sem perdas significativas das propriedades mecânicas e de permeabilidade, se comparado com a amostra de 1%.

ABSTRACT

The agrotextile is a nonwoven blanket that has the characteristic of lightness and porosity and can be positioned directly on the plants without the need for structure, ensuring good protection to the crop, with lower cost compared to greenhouses. This is an alternative already widely used to supply the decrease in the use of pesticides in crops. The agrotextile is disposable and used by cycle, and can be used in two cycles depending on the material of the agrotextile and the handling of the same by the farmer. This ends up generating a large amount of waste that is sent to landfill. In this sense, the objective of this work was to develop a material that guarantees the necessary properties for an agrotextile and has a biodegradable characteristic to reduce the volume in landfill. In this work, non-woven samples were evaluated without pro-degrader and with 1 and 2% of commercial organic pro-degrader. The addition of this pro-degradant occurred in the form of masterbatch in the production of nonwoven. From this, the characterization of this pro-degradant was evaluated through the analysis of Thermogravimetry (TGA), Gas Chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), the mechanical properties in the traction and the properties of air permeability, surface tension and hydrophilicity. The samples were also subjected to aging under conditions of natural weathering, degradation in normal soil, degradation in simulated landfill soil and evaluation of toxicity through the germination test. The elongation and air permeability properties were impacted by the addition of the pro-degradant and can be associated with the beginning of the oxidative thermomechanical degradation of polypropylene that normally occurs during processing. The same analyzes of mechanical properties were carried out in the period after 148 days of production. Results of the elongation of the sample without a pro-degradant showed a greater reduction when compared to samples with a pro-degradant. This behavior can be associated with the increase of crystalline phases with the addition of the pro-degradant, which in turn, is confirmed through the result in the DSC analysis. Samples exposed to natural weathering in the period of 56 days showed drastic changes in the integrity of the nonwoven samples with 1 and 2% pro-degradant. In the analysis of biodegradation in a simulated landfill environment, a significant increase was evidenced in the samples with pro-degradant when compared to the sample without pro-degrader. The sample with 2% of pro-degradant generated more accentuated results of biodegradation in landfill and degradation in weathering without significant losses of mechanical properties and permeability, when compared with the sample of 1%.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	17
2.1	GERAL	17
2.2	ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	POLIPROPILENO	18
3.2	NÃOTECIDO	20
3.3	AGROTÊXTIL	22
3.4	BIOPOLÍMEROS	24
3.5	BIODEGRADAÇÃO	26
3.6	DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA	29
3.6.1	DEGRADAÇÃO ABIÓTICA	32
3.7	ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES	34
3.8	MICROPLÁSTICO	35
3.9	EMIÇÃO DE GASES DE DEGRADAÇÃO	38
4	EXPERIMENTAL	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	METODOLOGIA	41
4.3	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE NÃOTECIDO	42
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	42
4.4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-TGA	42
4.4.2	ANÁLISE CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC-MS)	43
4.4.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC	43
4.4.4	GRAMATURA	43
4.4.5	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	43
4.4.6	ANÁLISES DE PERMEABILIDADE	44
4.4.7	TENSÃO SUPERFICIAL	45

4.4.8	TESTE DE HIDROFILIA	46
4.4.9	INTEMPERISMO NATURAL.....	47
4.4.10	BIODEGRADAÇÃO EM SOLO NORMAL.....	48
4.4.11	AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DO ADITIVO ORGÂNICO ATRAVÉS DO TESTE DE GERMINAÇÃO.....	49
4.4.12	ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO EM AMBIENTE DE ATERRO SIMULADO	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1	IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS E COMPORTAMENTO A TEMPERATURA	52
5.2	DISTRIBUIÇÃO DE GRAMATURA.....	56
5.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO	56
5.4	AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE AO AR	58
5.5	AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL.....	60
5.6	AVALIAÇÃO DA HIDROFILIA	61
5.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS 148 DIAS DE ESTOCAGEM.....	61
5.8	BIODEGRADAÇÃO EM SOLO NORMAL.....	63
5.9	AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DO ADITIVO ORGÂNICO ATRAVÉS DO TESTE DE GERMINAÇÃO	64
5.10	DEGRADAÇÃO EM INTEMPÉRIE CLIMÁTICA	67
5.11	AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO EM AMBIENTE DE ATERRO SANITÁRIO	71
6	CONCLUSÕES.....	75
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

O uso de agrotóxico na alimentação mundial em geral preocupa uma parcela significativa da sociedade há algum tempo em função dos problemas a saúde e problemas ambientais que o uso desses químicos pode gerar a longo prazo. Em 2018 o Brasil era o maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Em função disso, realizou-se uma revisão sistemática no período de 2011 a 2017 acerca desse tema em bases de dados científicos, onde artigos demonstraram o impacto negativo para a saúde humana e ambiental (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018).

Algumas alternativas já são amplamente utilizadas para suprir a diminuição do uso de agrotóxicos nas lavouras. Uma alternativa conhecida é uso de estufas, como estrutura e cobertura normalmente de filme polimérica, a fim de proteger as plantas das oscilações de temperatura, chuvas fortes, vento, entre outros e principalmente do ataque de pragas. No entanto, esta alternativa por necessitar de uma boa estrutura de sustentação também acaba implicando em alto custo. Com isso surgiu o uso do agrotêxtil, que é fabricado através de mantas de não tecido e portanto, são leves, porosos, podem ser posicionado diretamente nas plantas sem necessidade de estrutura e garantem boa proteção a lavoura, com custo mais baixo se comparado as estufas.

A manta de agrotêxtil vem sendo utilizada nas regiões produtoras de melão no Nordeste brasileiro com intuito de amenizar os ataques de insetos, principalmente o da mosca branca, que é indicado como o principal transmissor de viroses para a cultura do meloeiro (SANTOS, 2012). Esses materiais são descartáveis e usados por ciclo, podendo ser utilizado em dois ciclos dependendo do material do agrotêxtil e do manejo do mesmo pelo agricultor. Isso acaba gerando uma grande quantidade de resíduo que é enviado para aterro sanitário.

Muitos polímeros termoplásticos são reciclados em função da alta tecnologia de reprocessamento. No entanto, devido ao alto grau de contaminação ou “sujeira” de certos materiais descartados acaba inviabilizando o reaproveitamento ou reciclagem destes materiais. Desta forma, a degradação acelerada do polímero para essas aplicações passa a ser interessante com redução do ciclo natural do processo de degradação e redução da presença destes no meio ambiente como material indesejável (MONTAGNA, 2014). alternativas são estudadas para minimizar o grande problema da poluição

ambiental e diminuição do tempo de vida útil dos aterros sanitários, uma dessas alternativas é a adequação desses polímeros para que os mesmos degradem de forma mais aceleradas sem gerar impactos ao meio ambiente. Entretanto a aceleração da degradação dos materiais deve levar em consideração a preservação das propriedades originais dos materiais durante a vida útil. O material utilizado para este estudo será o agrotêxtil, manta de não-tecido utilizado em lavouras para proteção de diversas culturas a fim de inibir o ataque de pragas, excesso de sol, vento e chuvas que podem comprometer o desenvolvimento das plantas. O agrotêxtil favorece a diminuição ou não utilização de agrotóxicos ou então, substituição de estufas convencionais que necessitam de maior investimento.

Com isso, o material que é submetido a este fim necessita de propriedades mecânicas e de permeabilidade que garantam uma boa performance ao agrotêxtil. Propriedades mecânicas como resistência a tração e alongamento são importantes para o manuseio do agrotêxtil quando colocado nas lavouras, como também a durabilidade do mesmo quando exposto a um ambiente externo de intempérie climática. Já as características de permeabilidade são importantes para que o acesso de ar e umidade para as plantas não sejam prejudicados quando adicionadas as mantas de não-tecido. O presente trabalho de pesquisa tem por objetivo produzir não-tecido com pró-degradante, buscando a fração adequada que se deve utilizar desse aditivo ao processo de fabricação do não-tecido a fim de garantir a conservação das propriedades mecânicas e de permeabilidade e analisar o processo de degradação no ambiente abiótico, assim como o processo de degradação do material quando exposto ao ambiente de intempérie climática.

2 OBJETIVO

2.1 Geral

Produzir não tecido de polipropileno com propriedades biodegradáveis com o uso de pró-degradante de natureza orgânica.

2.2 Específicos

- Determinar o teor ótimo do agente pró degradante no processo de fabricação do não tecido;
- Avaliar a estabilidade de processamento, assim como as propriedades mecânicas e de permeabilidade do não tecido com o pró-degradante;
- Avaliar a influência da presença e teor do pró-degradante na degradação abiótica do não tecido;
- Avaliar influência da degradação do não tecido quando submetido a intemperismo natural;
- Avaliar o impacto ambiental através da avaliação da toxicidade do não tecido com o pró-degradante no solo normal.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é abordado a estrutura, características e principais utilizações do polipropileno de forma ampla, do não tecido e mais especificamente do agrotêxtil. Também são revisados os processos de degradação polimérica, o efeito de microplásticos no meio ambiente e emissão dos gases resultantes da degradação.

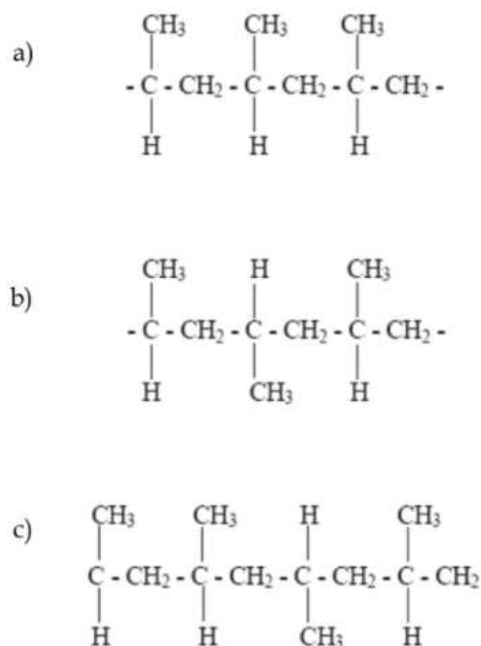
3.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico em uma ampla variedade de aplicações, incluindo embalagens, têxteis, artigos de papelaria, peças de plástico e recipientes reutilizáveis de vários tipos, equipamentos de laboratório e componentes automotivos. A versatilidade do polímero (a capacidade de se adaptar a uma ampla gama de métodos de fabricação e aplicações) tem sustentado taxas de crescimento do PP no mercado que permitem materiais alternativos em uma grande quantidade de aplicações.

O PP é um polímero de hidrocarboneto linear que contém pouca ou nenhuma insaturação em sua estrutura de cadeia. As características do PP variam com o peso molecular e grau. A produção do PP pode ocorrer através do monômero pelo processo conhecido como polimerização catalisada Ziegler-Natta ou pela polimerização com catalisador metalocênico. Os catalisadores Ziegler-Natta têm vários sítios ativos e, conseqüentemente, o PP obtido exibe ampla taticidade e distribuições de peso molecular (JIKAN, 2010; KARGER-KOCSIS, 1995).

A presença do grupo metil na cadeia do PP pode influenciar em diversas características do PP, dependendo do arranjo do grupo metila na cadeia do PP, se em configuração isotático, sindiotático e atático (Figura 1). Esta taticidade define a viscosidade que contribui diretamente para características finais do PP. A grande maioria do PP comercial é isotático produzido com o catalizador Ziegler-Natta. A configuração isotática é a estrutura mais estável, uma vez que o grupo metil é organizado em apenas um lado na estrutura da cadeia do PP. No entanto, a presença do grupo metila anexado a cadeia do PP é facilmente oxidada quando é utilizada a alta temperatura de processamento e esses locais são propensos a serem atacados quimicamente por certos agentes químicos. (ANDRES e colab., 2007).

Figura 1 – Estruturas básicas do PP (a) isostático, (b) sindiotático e (c) atático



Fonte: Andres e colab.,2007

Em relação aos fatores externos, o comportamento reológico do PP é altamente influenciado por aditivos, que são adicionados para modificar as propriedades do composto de base ou para facilitar o processamento. A incorporação de cargas normalmente aumenta a viscosidade do PP fundido em comparação com a matriz de PP puro. Considerando que, a incorporação de plastificantes, compatibilizantes, promotores de degradação e componentes incompatíveis nas misturas de PP pode causar uma tendência decrescente de viscosidade. (DOGAN, 2012). A configuração da cadeia do PP é diretamente relacionada com a densidade que pode ser classificada de várias formas, como homopolímero, copolímero com etileno, ou homo ou copolímero misturado com borracha de monômero de etileno propileno dieno (EPDM) ou conhecido como poliolefinas termoplásticas (TPE-O) ou TPO, quando as propriedades elastoméricas aparecem em níveis mais elevados de EPDM). (THITITHAMMAWONG e colab., 2007).

O PP pertence a classe das poliolefinas, termoplástico, reciclável e dotado de grande importância industrial. Apresenta características como a baixa densidade (0,905 g/cm³), com temperatura de transição vítrea (Tg) de -20°C e temperatura de fusão cristalina (Tm) de 165°C, baixo custo e alta resistência química a solventes (FERMINO, 2011). Dentro desta grande variedade de aplicações deste polímero utilizado no

cotidiano está o não tecido, que utiliza como principal matéria-prima o PP o através do processo de transformação de extrusão.

3.2 Não tecido

Conforme a norma NBR-13370, não tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes (ABINT, 1999). Os não tecidos são utilizados em agrotêxteis, fraldas, absorventes, para roupas médicas e quites cirúrgicos, no interior de móveis, utensílios domésticos, decoração, absorção de óleo, entre outras aplicações (ABINT, 1999). Na Figura 2 são apresentadas algumas das aplicações do não tecido.

Figura 2 – Aplicações Não tecido

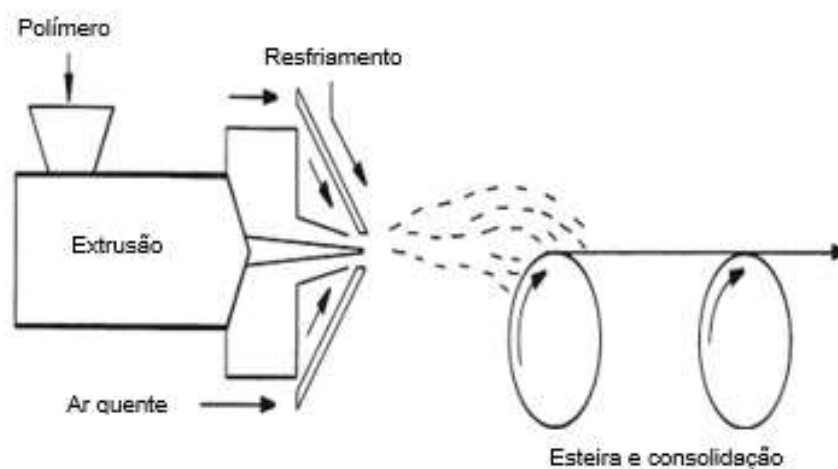


Os tecidos não tecidos são feitos por fibras ou filamentos entrelaçados por meios mecânicos, térmicos, químicos ou solventes. Quando os não tecidos são fabricados a

partir de fibras, sua produção envolve a formação de uma trama uniforme por meio de um processo de colocação úmida ou cardagem, seguida pela união do não tecido tanto termicamente quanto por outros meios, como punção com agulha, hidroentrelaçamento, etc. Os não tecidos são feitos em um processo contínuo em que as fibras são fiadas e depois diretamente dispersas na rede por defletores ou correntes de ar. O não tecido soprado por fusão é um processo de uma etapa no qual o ar de alta velocidade sopra uma resina termoplástica derretida de uma extrusora que inclina uma tela transportadora ou de captação para formar uma fina tela fibrosa e autoligada (QIN, 2016).

A Figura 3 mostra uma ilustração esquemática do processo de produção de manta de não tecido.

Figura 3- Processo de produção manta do não tecido



Fonte: ABINT, 1999

O não tecido pode ser classificado pela matéria prima utilizada que podem ser artificiais, naturais sintéticas e dispersões poliméricas. O Não tecido também pode ser classificado pela gramatura que se dá através do peso por unidade de área, pela formação da manta de não tecido que pode ser classificada como seca, úmida e via fundida e quanto a consolidação da manta (união dos filamentos) que pode ser mecânico, químico e térmico. Além dessas classificações, pode-se ainda utilizar a classificação quanto a transformação, acabamento e conversão do não tecido e quanto

as propriedades dos filamentos (ABINT, 1999). As variações das matérias-primas, gramatura e tecnologia de transformação e acabamento influenciam nas características requisitadas para cada aplicação. No caso do agrotêxtil entre as propriedades finais mais relevantes pode-se destacar a alta resistência mecânica e permeabilidade ao ar.

3.3 Agrotêxtil

Uma importante aplicação do não-tecido é a produção de mantas de agrotêxtil para proteção das lavouras e diminuição no uso de agrotóxicos. No Brasil essa aplicação é bastante difundida em função da grande área de terra utilizada para agricultura e pela intensa exportação desses produtos. Segundo dados do IBGE, o Brasil contabilizou durante a safra de 2019 mais de setenta e nove mil hectares de área plantada, distribuído por região como demonstra Tabela 1.

Tabela 1 - Área plantada por grande região da safra de 2019

Brasil e Grande Região	Área plantada (hectares)
Norte	3.970.690
Nordeste	10.701.942
Sudeste	14.372.806
Sul	21.113.100
Centro-Oeste	29.087.953
Brasil	79.246.491

Fonte: IBGE – Levantamento Sistemático da Produção Agrícola

O agrotêxtil, conhecido como tecido-não-tecido (T-N-T) é descrito pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (n°13370/2001) como: “não-tecido utilizado como cobertura para proteção de flores, frutas, hortaliças, plantas e solos, bastante leve e poroso, permitindo a passagem de água e gases, bem como 85% da radiação que chega à superfície”.

São muitas as opções existentes no mercado com relação aos tipos de estruturas e de materiais que podem ser usados para modificar o ambiente e adequá-lo

parcialmente às necessidades das culturas. Mas, todos os materiais até hoje usados para ambiência precisam de alguma estrutura ou suporte que impeça o contato deste material (filmes e telas plásticas) com a planta, o que representa aumento no custo de produção. Como uma alternativa a este tipo de estrutura surge os agrotêxteis, que é um material atualmente utilizado, principalmente na região sul do país. Na utilização do agrotêxtil a cobertura das plantas é feita com um material colocado diretamente sobre as mesmas (FACTOR e colab., 2009). Na Figura 4, é mostrado a aplicação do Nãotecido como agrotêxtil.

Figura 4 – Agrotêxtil utilizado em lavoura



O agrotêxtil, manta de nãotecido, é uma alternativa a diminuição ou eliminação do uso de agrotóxicos na agricultura. O Brasil ocupa posição de destaque no consumo de agrotóxicos, estima-se que são adicionados cerca de 1 bilhão de litros de agrotóxicos aplicados a cada ano nos diferentes agrossistemas nacionais (TUBINO, 2013). Estudos em diversas culturas avaliam a efetividade do uso do agrotêxtil nas lavouras. O estudo de SILVA e colab. (2011), compara diferentes períodos de cobertura da lavoura durante as fases iniciais do respectivo ciclo, onde demonstraram controle altamente significativo das brocas do tomateiro ao utilizar a cobertura de agrotêxtil na fase inicial do cultivo dos tomates.

A utilização do agrotêxtil apresenta diversos benefícios como: antecipação da colheita, aumento da produção, melhora a qualidade do produto comercial, menor custo quando comparado a outros sistemas, não necessita ser retirado para irrigação, etc. (ABINT, 1999). Na literatura é possível encontrar relatos de pesquisa com as vantagens de usar o agrotêxtil nas culturas de alface (BARROS JUNIOR e colab., 2004), chicória (FELTRIM e colab., 2006), morango (OTTO e colab., 2000), feijão-vagem rasteiro (PEREIRA e colab.,2003) e melão/melancia, estas duas últimas no nordeste (MEDEIROS e colab.,2006).

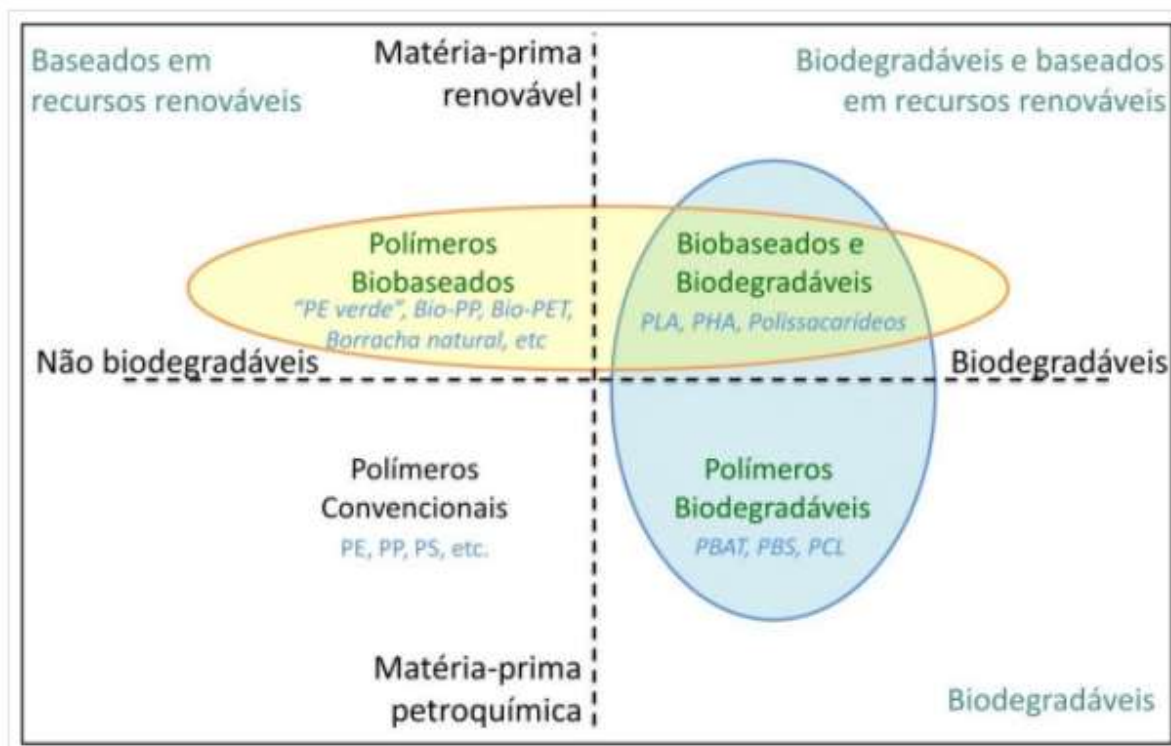
3.4 Biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras (NORMA ABNT NBR 15448-1).

As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar. Fatores ambientais e sócioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço. Outro fator importante é a não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo, pois contribui para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado que levará de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza (BRITO e colab., 2011).

A Figura 5 ilustra as diferenças encontradas entre cada tipo de polímero, e seus principais representantes dentre os materiais conhecidos atualmente.

Figura 5 – Classificação de polímero quanto sua matéria-prima e biodegradação



Fonte: Afinko, 2018

Existem alguns tipos de polímeros que são atualmente chamados de biodegradáveis, tais como PLA, oxo-biodegradável e polímeros com aditivos orgânicos.

O PLA (poli ácido láctico) é um bioplástico compostável produzido através da polimerização do monômero do ácido láctico derivado através da fermentação do amido ou açúcar, como milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba ou batata. A utilização do PLA surgiu no final dos 90 e cresceu desde então, estimando a utilização de 800.000 toneladas no mundo em 2020, sendo Japão e EUA os principais produtores. Uma grande quantidade de estudos se concentra no desenvolvimento, estabilidade e degradação do PLA em uma variedade de ambientes variados e explora o conhecimento atual dos fatores ambientais e biológicos envolvidos na degradação do PLA (KARAMANLIOGLU, 2017). Outros polímeros biodegradáveis bastante estudados são os polímeros oxo-biodegradáveis. Esse grupo de polímeros são materiais que contêm aditivo pró-degradante a fim de acelerar o processo de degradação do material.

O primeiro estágio de degradação dos polímeros oxo-biodegradáveis pode ser iniciado por mecanismos abióticos, incluindo luz ultravioleta (UV) de luz solar, calor ou

estresse mecânico para promover o processo de oxidação. A hipótese é que, ao quebrar a cadeia molecular por oxidação, a massa molar torna-se baixo o suficiente para permitir a ação de microrganismos do ecossistema onde o produto de polímero foi colocado (degradação biótica ou biodegradação). Embora a tecnologia dos aditivos oxodegradáveis não seja nova, sua aparição no mercado levantou questões sobre se eles são verdadeiramente biodegradáveis de acordo com padrões internacionais, como EN13432, EN14855 e D5338 para biodegradação em composto, por exemplo. Estudos apontam desvantagens dos polímeros oxo-degradáveis: o destino ambiental dos resíduos de polímeros e possível acúmulo de toxinas, efeitos negativos na reciclagem destes produtos, portanto algumas questões como estas devem ser respondidas antes de considerar produtos com aditivos oxo-degradáveis como ambientalmente amigáveis (PORTILLO e colab., 2016).

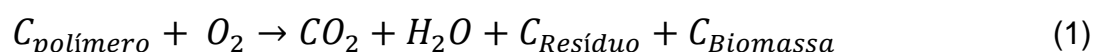
3.5 Biodegradação

Uma das principais características da grande maioria dos polímeros é a durabilidade, por isso um grande problema surge para a sociedade atualmente, a enorme quantidade de resíduo produzido, principalmente, nos grandes centros urbanos. Sendo esse resíduo constituído em sua maior parte por produtos industrializados, produzidos com polímeros sintéticos que podem levar mais de uma centena de anos para se decompor de forma natural o que resulta em uma série de problemas ambientais que podem ser extremamente danosos para o meio ambiente, com isso a busca por polímeros biodegradáveis é considerada para a redução deste grande volume de resíduo (ROSA, 2002; COUTINHO e colab., 2004).

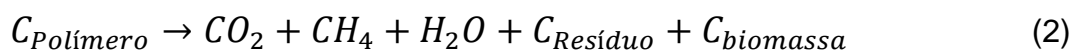
O termo biodegradável define todos os materiais capazes de sofrerem decomposição em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismos o mecanismo predominante de decomposição (ASTM D5488). Sendo assim, a biodegradação pode ser definida como a degradação de um material orgânico causada por atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de microrganismos. A biodegradação de um material ocorre quando o material é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos, os quais devem possuir enzimas adequadas para quebrar as ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de

temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, para a atuação dos microrganismos (BASTIOLI, 2005; DE PAOLI, 2008). A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, biodegradação aeróbica e anaeróbica respectivamente. Estes processos são representados pelas reações 1 e 2 (DE PAOLI, 2008).

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



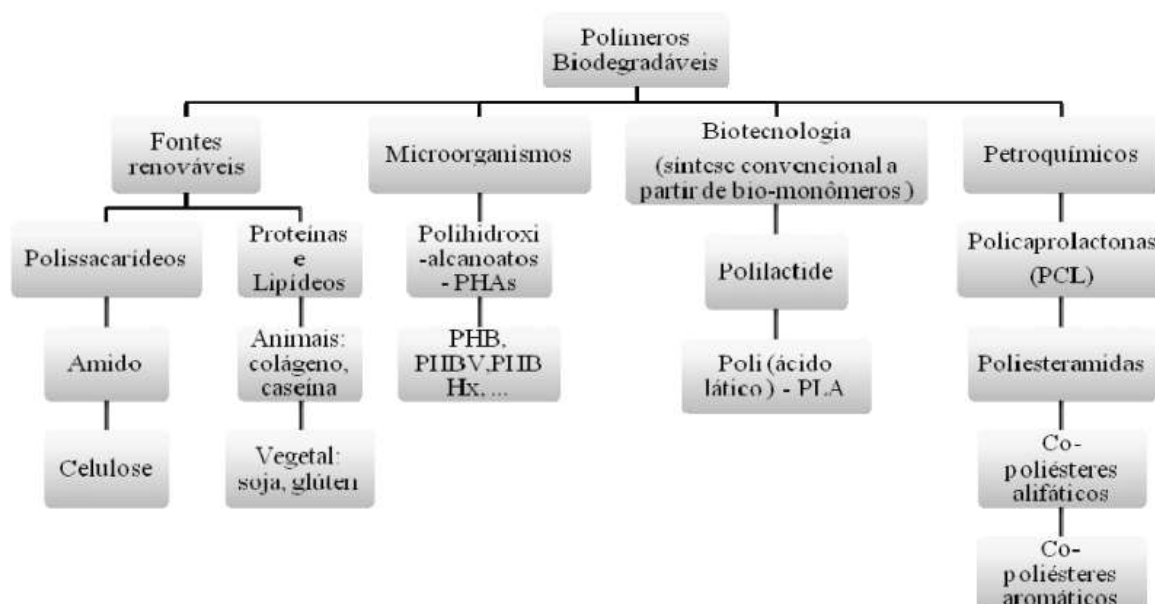
Normas contendo definições, testes e condições para biodegradação e compostagem são estabelecidas por diferentes organizações (BRITO, 2011).

- Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15448-1 e 15448-2
- American Society for Testing and Materials ASTM D6400, D883 e D5929
- European Standardization Committee EN13432
- International Standards Organization ISO14855
- German Institute for Standardization DIN 54900

Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar (PLA), ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico, dando origem ao polihidroxibutirato (PHB) e ao polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV), respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (MOHANTY e colab., 2005; BELGAGEM, GANDINI, 2008). Outros polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas (PCL), as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (BRITO et al, 2011).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (Norma ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (MOHANTY e colab., 2005). Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (MOHANTY e colab., 2005; RAY, BOUSMINA, 2005). Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. A Figura 6 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

Figura 6 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: Adaptado de Avérous, 2008

3.6 Degradação polimérica

Os polímeros não-biodegradáveis contribuem bastante para os problemas ambientais de grande volume de resíduo nos aterros, pelo fato de possuírem elevada resistência a degradação demorando anos para se decompor. Com isso, pesquisadores e indústria vêm buscando alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados com plásticos. Dentre as alternativas estão o reaproveitamento e a reciclagem, práticas que vêm aumentando com o tempo. A conscientização de um descarte e destino adequados também é de fundamental importância. Recentemente a produção e utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surge como mais uma alternativa, a qual, devido sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão (BRITO e colab., 2011).

Um organograma da degradação ambiental de polímeros ao longo de um período é representado esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 – Organograma da degradação ambiental dos polímeros.



Fonte: Arutchelvi, J. e colab., 2008 (adaptado)

Os polímeros liberados no meio ambiente podem sofrer degradação física, química e biológica ou combinação de todos estes devido à presença de umidade, ar, temperatura, luz (fotodegradação), radiação de alta energia (UV, radiação γ) ou microrganismos (bactérias ou fungos). As taxas de degradação química e física são maiores quando comparadas com a de biodegradação. Além disso, a degradação física e química facilita a degradação microbiana e a mineralização completa do polímero ocorre devido à biodegradação, que geralmente é a etapa final (ARUTCHELVI e colab., 2008).

Em geral, as poliolefinas são materiais inertes não suscetíveis ao ataque microbiano pelas seguintes razões, extremidades de cadeia hidrofóbicas consistindo em uma longa cadeia de carbono que oferece alta resistividade contra hidrólise, adição de antioxidantes e estabilizantes durante sua fabricação, o que impede as poliolefinas da oxidação atmosférica a alto peso molecular e alta densidade de embalagem (ARUTCHELVI e colab., 2008).

Os microrganismos podem atacar uma superfície, desde que essa superfície seja hidrofílica. Porém tanto o polipropileno, como o polietileno possuem o grupo hidrocarbonetos etilênicos (-CH₂), sendo a superfície hidrofóbica. Portanto, inicialmente a degradação física ou química conduz a inserção de grupos hidrofílicos na superfície do polímero, tornando-o mais hidrofílico (inserção de grupo hidrofílicos reduzem a energia da superfície). Uma vez que o organismo adere à superfície, ele começa a crescer usando o polímero como fonte de carbono. Na degradação primária, a cadeia principal se cliva, levando à formação de fragmentos de baixo peso molecular (olímeros), dímeros ou monômeros. (ARUTCHELVI e colab., 2008)

Este mecanismo de degradação se deve às enzimas extracelulares secretadas pelo organismo. Esses compostos de baixo peso molecular são posteriormente utilizados pelos micróbios como fontes de carbono e energia. Pequenos oligômeros também podem se difundir no organismo e serem assimilados. Os produtos finais da degradação são CO₂, H₂O e biomassa em condições aeróbias. Os microrganismos anaeróbios também podem degradar esses polímeros em condições anóxicas. Os produtos primários são CO₂, H₂O, CH₄ e biomassa sob condição metanigênica ou H₂S, CO₂ e H₂O

sob condição sulfidogênica. As condições ambientais decidem o grupo de microrganismos e a via degradativa envolvida. A degradação final de polímeros sintéticos recalcitrantes pode levar várias centenas de anos. Aditivos, antioxidantes e outros estabilizadores adicionados aos polímeros comerciais podem ser tóxicos para os organismos ou podem diminuir a taxa de biodegradação. (ARUTCHELVI e colab., 2008)

Como mencionado antes, os polímeros de alta massa molar são degradados primeiro em oligômeros, alguns dos quais podem ser solúveis em água e, em seguida, são subdivididos em intermediários orgânicos. Os produtos intermediários podem ser ácidos, álcoois, cetonas, etc. As seguintes estratégias são usadas para avaliar e monitorar a biodegradação dos polímeros:

Acúmulo de biomassa (determinar experimentalmente a taxa de crescimento de microrganismos com o polímero como única fonte de carbono), taxa de consumo de oxigênio, taxa de evolução de dióxido de carbono, produtos de reação usando análise química, mudanças de superfície e mudanças nas propriedades mecânicas e físicas dos polímeros. (ARUTCHELVI e colab., 2008)

A biodegradabilidade do polímero é essencialmente determinada por importantes características químicas e físicas, tais como: disponibilidade de grupos funcionais que aumentam a hidrofiliabilidade; tamanho, peso molecular e densidade do polímero; quantidade de regiões cristalinas e amorfas; complexidade estrutural, como linearidade ou presença de ramificação no polímero; presença de ligações facilmente quebráveis, como ligações éster ou amida, em oposição a ligações carbono-carbono; composição molecular (mistura) e natureza e forma física do polímero, tal como sob a forma de filme, pellets, pó ou fibras (ARUTCHELVI e colab., 2008).

O conceito de plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) é composto por materiais polimérico de fontes naturais e sintéticas que sofrem alteração químicas quando em exposição a ambientes específicos. O processo de degradação é composto por duas fases: a desintegração e a mineralização. A fase de desintegração é associada a deterioração de propriedades físicas, como descoloração, fragilização e fragmentação. Já a segunda etapa é onde ocorre a conversão final dos fragmentos do polímero, em

dióxido de carbono, água, biomassa celular em condições aeróbicas e metano e biomassa celular em condições anaeróbicas (PORTILLO e colab., 2016).

No processo de degradação são formados produtos de baixa massa molar que são microbiologicamente assimilados no meio ambiente. A rápida mineralização é de valor considerável quando é necessário remover rapidamente os polímeros nos cursos de água ou no sistema de esgoto, mas é uma desvantagem ambiental na maioria dos produtos agrícolas, como películas, túneis, sacos de ração animal e enfardadeiras onde é a resistência inicial aos ambientes é essencial.

A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos. Pode ser um processo de despolimerização, oxidação ou cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e de seu uso (DE PAOLI, 2008). Em relação as degradações abióticas, três tipos de degradações se destacam referente a sua importância e frequência que aparecem nos fenômenos de degradação, são essas a degradação térmica, termoxidativa e fotooxidativa.

3.6.1 Degradação Abiótica

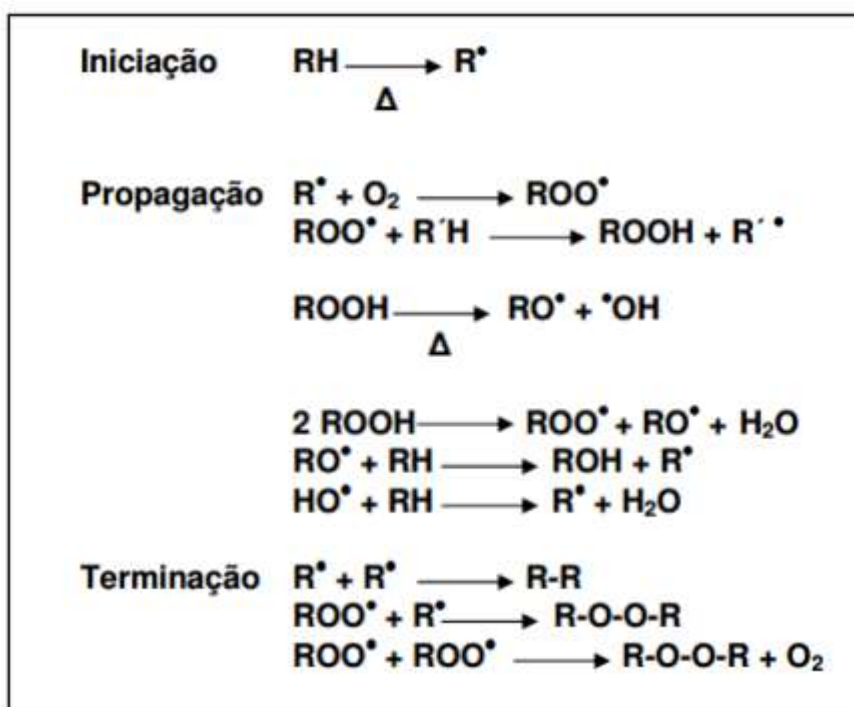
A degradação abiótica térmica ocorre devido a ruptura das ligações químicas em função puramente ao efeito da temperatura ocorre em ausência de oxigênio e resulta de em função da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares. A estabilidade térmica, portanto, é uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes, os quais definem a energia de dissociação das ligações (RABELLO, 2000). Há dois tipos principais de degradação térmica: a despolimerização e a cisão aleatória de cadeias. A despolimerização leva à redução no comprimento da cadeia principal pela eliminação sequencial de unidades monoméricas. A cisão de cadeia ocorre em muitas poliolefinas em virtude de sua cadeia principal ser constituída básica e simplesmente por carbono (BATALIOTTI, 2016).

A degradação termoxidativa ocorre através do oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciados por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas elevadas) ou, mais frequentemente, durante o processamento do polímero. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula.

Alguns polímeros, como o PMMA (Polimetilmetacrilato), são mais resistentes à oxidação, enquanto que polímeros insaturados (como as borrachas) são facilmente oxidáveis em virtude das ligações duplas presentes (RABELLO, 2000).

As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas na Figura 8. O polímero é representado pelas letras RH que após o acréscimo de energia superior sofre um processo de clivagem heterolítica de ligações covalentes do polímero (podendo ser na cadeia principal ou não) ou de impureza presente. O radical alquil obtido na iniciação ($R\cdot$) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi ($ROO\cdot$), que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente dando prosseguimento às reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres, mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas também são instáveis e formam novos radicais livres. (RABELLO, 2000)

Figura 8 - Mecanismo geral da oxidação



Fonte: RABELLO, 2000

Na degradação fotooxidativa, o gerador da degradação é a radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 400nm). A absorção desta radiação por polímeros acaba por causar um aumento na excitação dos elétrons, podendo resultar em cisão

molecular. Dependendo da quantidade de energia absorvida haverá cisão da cadeia polimérica em locais mais suscetíveis (SOUZA, 2019).

A principal diferença entre a termooxidação e a fotooxidação, está justamente em sua iniciação, desencadeada, pela excitação de elétrons provocada pela radiação UV. O polipropileno apenas absorve fortemente a radiação UV com comprimentos de onda menores que 250nm, inferior ao limite de comprimento de onda que atinge a superfície terrestre (290nm), apesar disso, o polipropileno é altamente suscetível à fotodegradação (SOUZA, 2019).

3.7 Aditivos Pró-degradantes

Os aditivos pró-degradantes são aditivos utilizados para acelerar o processo de degradação dos materiais, que por sua vez são produzidos por diversos fornecedores, utilizando variadas tecnologias. De forma geral, pode-se classificar os aditivos pró-degradantes em oxi-biodegradáveis e orgânicos (MONTAGNA, 2014).

Os aditivos pró-degradantes oxi-biodegradáveis são adicionados a poliolefinas em baixo teor (1 a 5%), e apresentam em sua composição íons de metais de transição (ROSA, et al., 2009). Na maioria das vezes, esses aditivos pró-degradantes são constituídos por complexos metálicos: estearatos de cobalto ou cério e por carboxilatos de ferro, cobalto, níquel e manganês (MUTHUKUMAR et al., 2010; ABRUSCI, 2011).

O material contendo o aditivo pró-degradante oxi-biodegradante se mantém estável durante o processamento e estocagem, porém após um certo tempo do descarte, a degradação oxidativa é iniciada pelo calor, radiação UV ou tensões mecânicas. Diferente o mecanismo do material sem aditivo, o polímero com aditivo se torna hidrofílico (FERNANDES, 2009; ABRUSCI, 2011; KYRUKOU, 2011).

Após essa fragmentação das poliolefinas, essas partículas podem agir como transportadores de metais de transição, que por sua vez através da chuva pode alcançar rios e lençóis freáticos ou até mesmo liberar estes compostos ao solo que produz alimentos (MONTAGNA, 2014).

Como alternativa aos pró-degradantes oxi-biodegradáveis, surgem os pró-degradantes orgânicos. Jansen & Gisman em 2008 patentearam processos para

biodegradação de poliolefinas saturadas, por prévio mecanismo de degradação oxidativa. O processo consiste na incorporação ao polímero de um composto orgânico oxidante contendo grupos derivados do 1,2-oxi-hidroxi, por diferentes mecanismos de mistura como extrusão ou dissolução dos polímeros em solvente orgânico (JANSEN; FRANCHETTI, 2008).

Derivado deste estudo Montagna (2014), desenvolveu um composto orgânico oxidante, o octanoato de potássio que juntamente com a benzoína formam um agente pró-degradante orgânico, onde o polímero com este aditivo demonstrou a biodegradação acelerada se comparado com o polímero sem aditivo, sendo possível a utilização deste pró-degradante em materiais com vida útil curta, como por exemplo, as fraldas descartáveis e absorventes íntimos.

Outros aditivos pró-degradantes orgânicos são atualmente disponibilizados ao mercado, no entanto as informações de composição não são claramente apresentadas.

3.8 Microplástico

Quando são abordados os diversos tópicos acerca dos polímeros biodegradáveis a questão das pequenas partículas que esses materiais podem gerar deve ser um ponto considerável no estudo.

A presença de pequenos detritos de plásticos foi relatada pela primeira vez na literatura científica no início da década de 1970, no ambiente marinho. Já o termo microplástico surgiu em 2004, com Thompson e colab. 2004, para definir as partículas de plásticos de tamanho reduzido e tem sido utilizada até o presente momento pela comunidade científica (HARTMANN e colab., 2017)

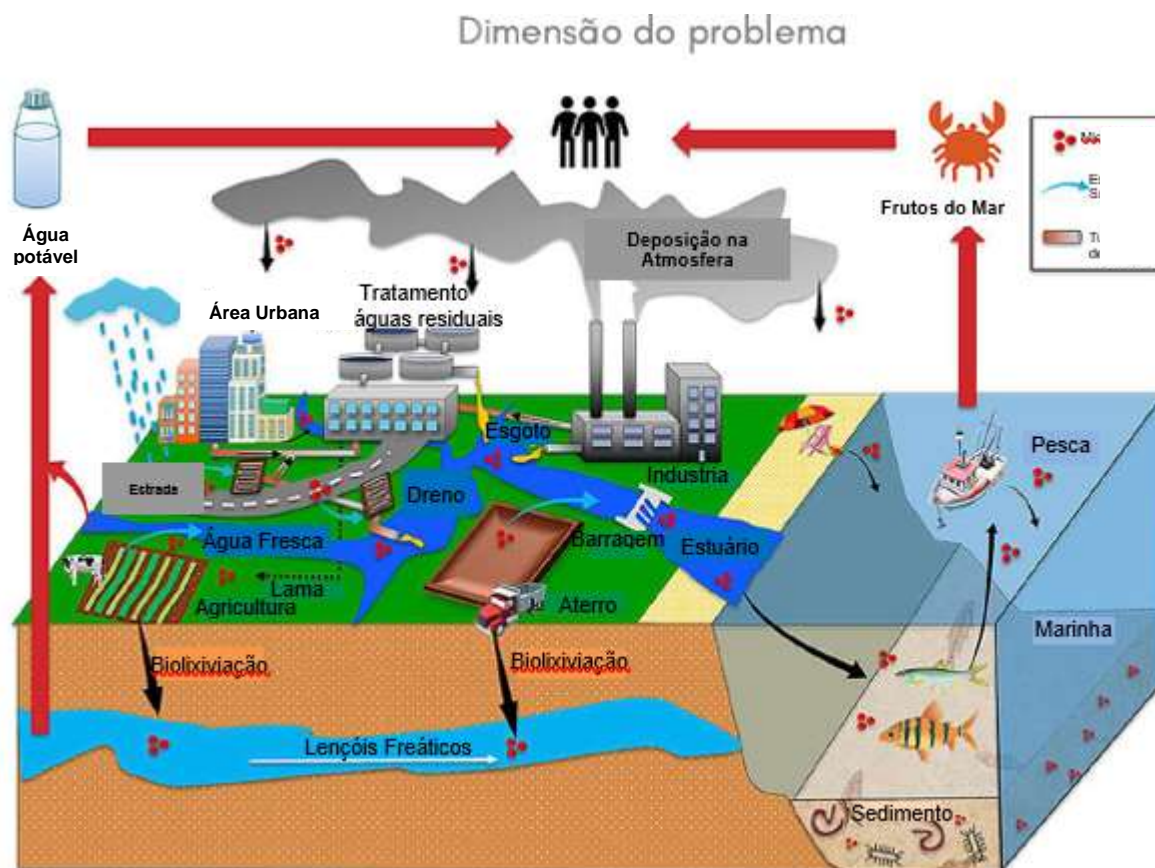
Os microplásticos presentes no meio ambiente recebem dois tipos de classificações de acordo com a origem do material: microplástico primário e microplástico secundário. Os microplásticos primários são aqueles que já foram produzidos em tamanho microscópico para compor a formulação de determinados produtos, denominado pela indústria como “pellet” e os microplásticos secundários são aqueles resultante da fragmentação de artefatos de plásticos maiores descartados no meio ambiente, que tanto pode ocorrer no ambiente aquático ou terrestre (OLIVATTO e colab., 2018).

Os microplásticos secundários são aqueles que resultam da fragmentação do macrolástico quando expostos às ações das intempéries e assim podem desencadear diferentes mecanismos de degradação, que incluem: biológica, mecânica, foto-oxidativa, térmica, induzida por ozônio e hidrólise, o que dependerá, não somente dos fatores ambientais, como também do tipo de polímero e sua aditivação (OLIVATTO e colab., 2018).

As sacolas de supermercados fabricadas a partir dos plásticos oxobiodegradáveis, também podem ser materiais em potencial para a geração de microplásticos secundários no meio ambiente. Na síntese desses polímeros são adicionados aditivos químicos degradantes, geralmente compostos de metais de transição, que atuam na catálise da degradação oxidativa do material na presença de luz e calor. No entanto, os fragmentos resultantes desse processo não sofrem uma consequente redução da massa molar na presença de microrganismos, ou seja, a biodegradação a partir dos fragmentos não é acelerada (DE PAOLI, 2008).

O plástico oxobiodegradável além de contribuir com a geração dos microplásticos, materiais que em comparação aos macrolásticos são mais difíceis de serem retirados do ambiente, devido à maior dificuldade de identificação dessas partículas, ainda contribui com a lixiviação dos aditivos metálicos para o meio ambiente (AMMALA e colab., 2011). O microplástico pode incorporar no ecossistema de diversas formas, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Ciclo de contaminação de microplásticos.



Fonte: Panfeng Wu, 2019.

Informações conclusivas sobre seus impactos ecológicos e para a saúde humana estão ainda sendo estudadas e debatidas pela comunidade científica. Sabe-se que o principal problema ambiental relatado pela presença de plásticos e microplásticos no ambiente aquático, por exemplo, é a possibilidade de ingestão. Devido ao seu tamanho reduzido, os microplásticos podem ser facilmente ingeridos por organismos aquáticos desde os níveis tróficos inferiores, o que apresenta riscos físicos já comprovados para esses organismos como à obstrução do trato digestivo, de acordo com a relação do tamanho da partícula e tamanho do animal, o que limita a entrada de alimentos e consequentemente pode levar o animal à desnutrição, além de causar estresse e alterações hormonais que comprometem a sua taxa de reprodução e crescimento (OLIVATTO e colab., 2018).

Os estudos sobre os impactos biológicos dos microplásticos para a saúde humana ainda são recentes. No entanto, sugere-se que os microplásticos apresentam riscos para

a incidência de doenças após a inalação, como doenças respiratórias e cardiovasculares, considerando baixas concentrações de exposição, e câncer pulmonar para maiores concentrações (PRATA, 2018).

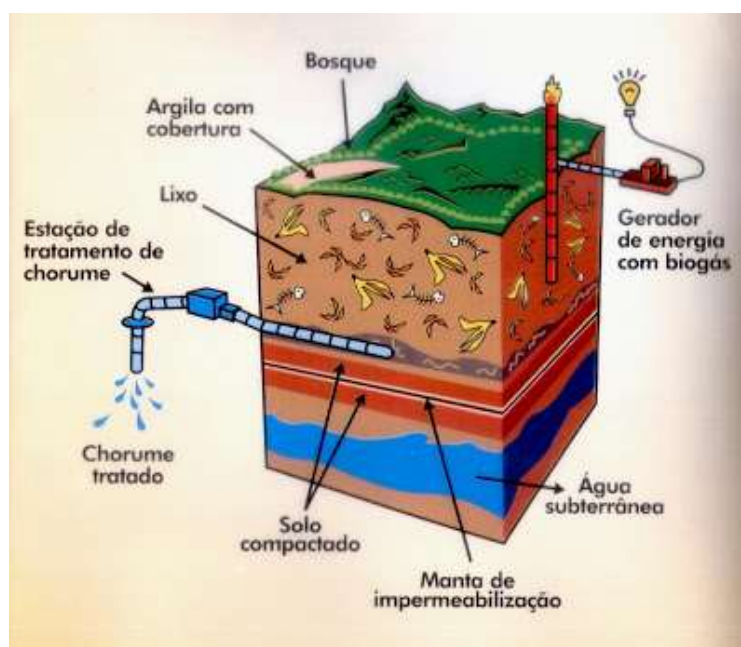
3.9 Emissão de gases de degradação

Nos processos de degradação biológica (também conhecida como degradação biótica), o polímero e o microrganismo coexistem em um mesmo sistema reacional. Uma vez identificado pelo mecanismo de sinalização do microrganismo que aquela macromolécula encontra-se no entorno, e que da forma como está ela não pode ser interiorizada para a célula, enzimas específicas para sua degradação são produzidas e excretadas para o meio, com o intuito de disponibilizar os monômeros, que por sua vez podem atuar como fonte de carbono para o crescimento do microrganismo. Os principais produtos da degradação biológica de polímeros são, na maioria das vezes, biomassa microbiana, água e dióxido de carbono (COSTA e colab., 2015).

O acompanhamento da degradação de polímeros catalisada por microrganismos pode ser realizado por diferentes técnicas, seja na formação de produtos, alteração das propriedades (por exemplo, termodinâmicas, reológicas e mecânicas) do polímero remanescente ou verificação da erosão do filme polimérico e da extensão de crescimento dos microrganismos sobre ele. Raramente a literatura mensura a degradação biológica de polímeros por meio do rendimento das reações, ou seja, quantificação dos produtos formados ou dos substratos remanescentes, por se tratar de um acompanhamento difícil. Quando isso ocorre pode apresentar rendimento inferior a 100% na forma dos monômeros, visto que parte do carbono do polímero será incorporada à biomassa microbiana. A biodegradação depende de fatores externos como a presença de oxigênio, o que ditará condições de aerobiose ou anaerobiose, com diferentes vias metabólicas e agentes oxidantes e redutores (COSTA e colab., 2015). Os produtos gerados pelos polímeros biodegradáveis são dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), água e biomassa pela ação de fungos, bactérias ou algas (ROSA e colab., 2004). Os polímeros biodegradáveis para sistema anaeróbicos são normalmente apropriados a destinação de ambientes de aterro sanitário, enquanto que os polímeros biodegradáveis para sistemas aeróbicos são apropriados para ambientes de compostagem.

Os aterros sanitários são, atualmente, a forma de disposição de resíduos sólidos mais utilizada em diversos países, inclusive no Brasil (YANG e colab., 2014). Entre suas características construtivas, um aterro sanitário deve conter estruturas de drenagem e de tratamento de gases e lixiviado, drenagem superficial de águas pluviais, impermeabilização da fundação e camada de cobertura diária, intermediária e final dos resíduos (ABNT, 1984; 1997; 2010). As camadas de cobertura têm como uma de suas funções conter a passagem dos gases formados para a atmosfera (STAUB e colab., 2011); elas podem ser constituídas por um solo de baixa permeabilidade ou até mesmo geossintético, como apresentado na Figura 10.

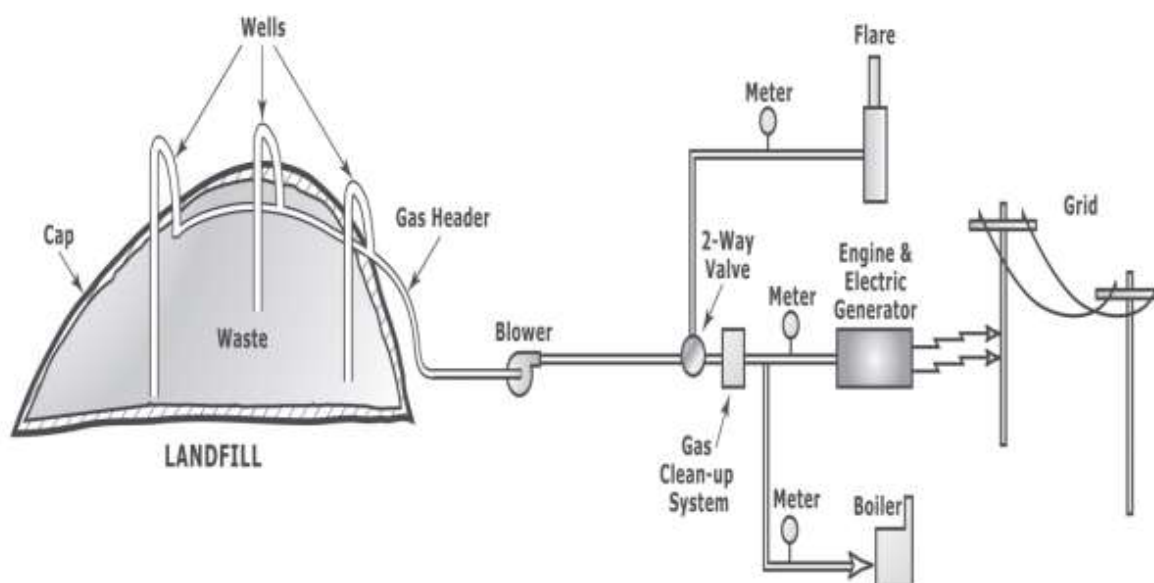
Figura 10 - Esquema simplificado do aterro sanitário



Fonte: percolado.blogspot, 2009

Quando se utiliza esse tipo de disposição, os resíduos são aterrados e as frações biodegradáveis se decompõem por meio de uma complexa série de reações microbianas e químicas, além de alterações físicas, sendo o resultado final a produção do biogás (SPOKAS e colab., 2006). Este biogás é constituído basicamente de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e gases traços, tais como diversos compostos orgânicos voláteis não metânicos, que podem ser tóxicos (HRAD e colab., 2012). O CH_4 e o CO_2 são os principais gases indutores do aumento do efeito estufa no planeta (ARONICA e colab., 2009). A Figura 11 representa o esquema de como pode ocorrer o mecanismo de captura de biogás em um aterro sanitário.

Figura 11 - Esquema de captura de biogás num aterro sanitário



Fonte: Globalmethane.org

De acordo com Bogner e colab. (2008), a emissão do CH_4 no setor dos resíduos equivale a 18% das emissões antropogênicas de CH_4 em todo o mundo. A estimativa é que sejam emitidas de 35 a 69 toneladas de CH_4 para a atmosfera por meio dos aterros sanitários. Assim, são fundamentais a determinação das taxas de emissão em diferentes aterros sanitários do mundo; estudos de dispersão; avaliação dos impactos ambientais; e avaliação das medidas mitigadoras propostas para minimizar os impactos ao meio ambiente (DI BELLA; DI TRAPANI; VIVIANI, 2011).

4 EXPERIMENTAL

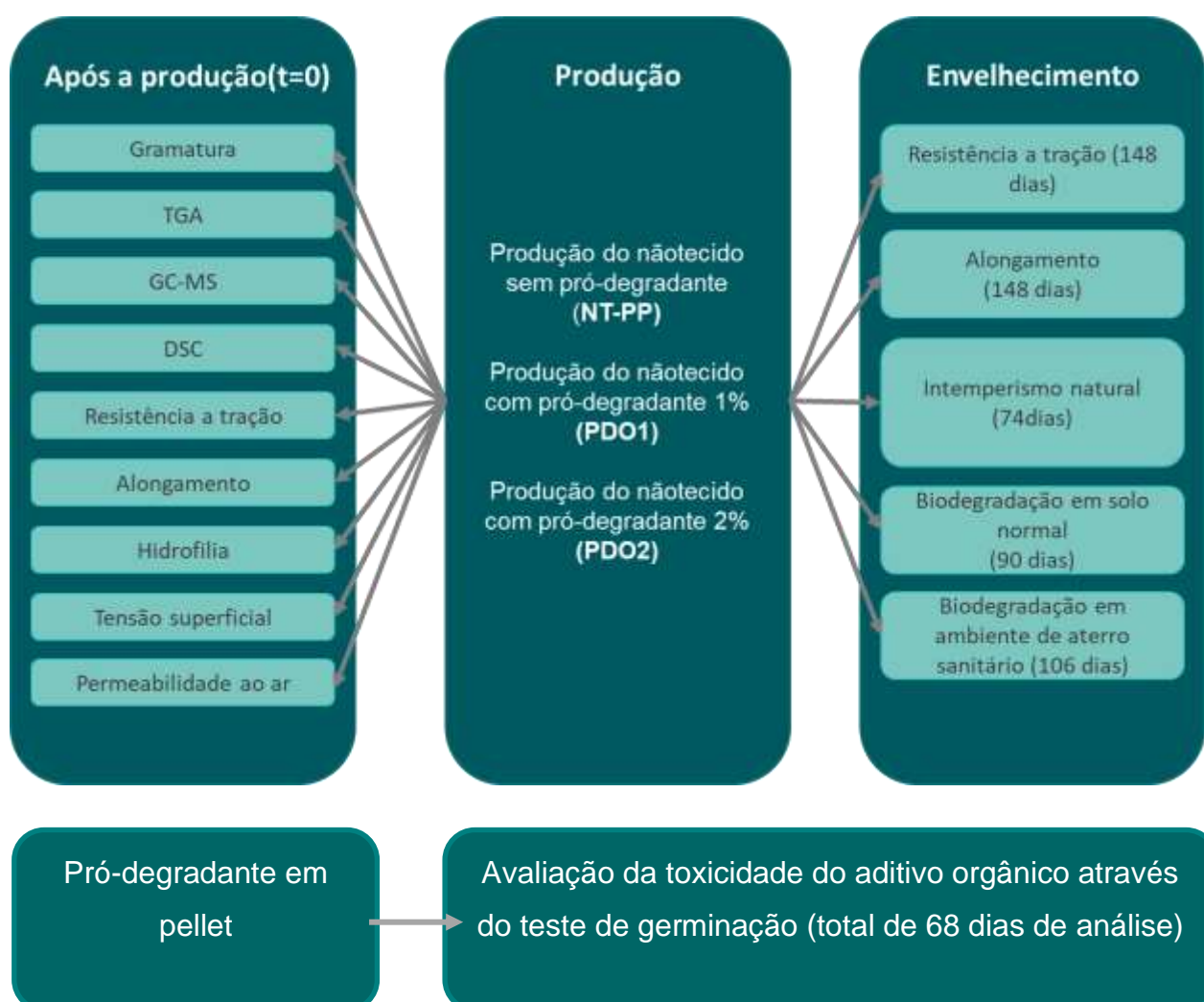
4.1 Materiais

Os materiais usados nesse estudo foram: o polipropileno homopolímero (PP) H125 da Braskem com índice de fluidez (IF) de 37g/10min e o pró-degradante orgânico (PDO) comercial com IF de 27,69 g/10min nas condições (230°C/2,16kg).

4.2 Metodologia

No fluxograma a seguir (Figura 12) são descritas a metodologia e as análises de caracterização das amostras avaliadas.

Figura 12 - Fluxograma da metodologia usada.



4.3 Produção das amostras de nãotecido

Para a obtenção dos nãotecidos (NT), foram formuladas as seguintes composições mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição das três amostras avaliadas.

Componente	NT-PP	NT-PP-PDO1	NT-PP-PDO2
PP	100	99	98
PDO	0	1	2

Essas formulações foram definidas com base na indicação do fornecedor de pró-degradante em relação a espessura das amostras. As 3 formulações foram processadas por extrusão, fiação e calandragem para a obtenção dos nãotecidos. As temperaturas das zonas de extrusão, assim com as condições de ar de processo na fiação e demais parâmetros foram mantidas durante a produção das 3 formulações. Na calandragem a temperatura do rolo liso e gravado e pressão também não necessitaram de ajustes de processo.

4.4 Caracterização da amostra

Para a caracterização das amostras do nãotecido sem aditivo e com os dois diferentes teores de aditivo foi realizada a análise de Termogravimetria (TGA), Cromatografia Gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), gramatura, ensaio de tração, análise de permeabilidade ao ar, tensão superficial, teste de hidrofília, intemperismo natural, degradação em solo normal e biodegradação em solo simulado de aterro sanitário.

4.4.1 Análise termogravimétrica-TGA

A análise de TGA (Análise Termogravimétrica) foi realizada baseada na norma ASTM E1131:20018 com o equipamento TGA TA Instruments Q500, com taxa de aquecimento 10°C/min em forno EGA, atmosfera de nitrogênio, com rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 800°C e atmosfera de ar sintético de 800°C até 900°C. Nessa análise é realizada a avaliação a taxa de perda de massa em relação a temperatura.

4.4.2 Análise Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

A metodologia utilizada nessa análise consiste no preparo da amostra utilizando as técnicas de Headspace e extração por solvente, seguida pela análise por Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). A identificação das substâncias é realizada através de seus espectros de massas característicos.

4.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

As amostras NT-PP, PDO1 e PDO2 foram aquecidas de 30°C até 200 °C na taxa de 20°C/min e após são mantidas isotermicamente durante 1 minuto em 200°C. Após esse aquecimento as amostras são resfriadas de 200°C até 30°C também a uma taxa de 20°C/min e mantidas durante 1 minuto em 30°C. Por fim, as amostras são novamente aquecidas de 30°C a 200°C, também através da taxa de 20°C/min.

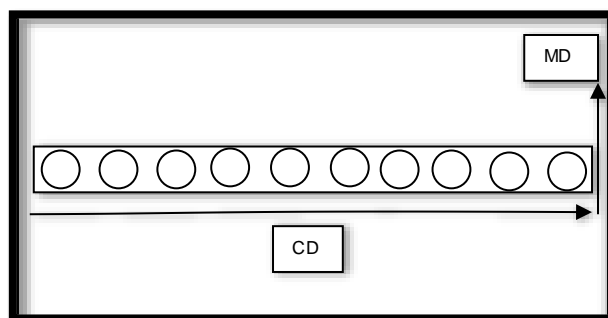
4.4.4 Gramatura

Foi realizada a análise de gramatura para a avaliação do não-tecido sem aditivo e com os dois teores de pró-degradante. A realização do teste de gramatura é baseado na norma NWSP 130,1.R0, EDANA 40.3-90 e GCAS 60040935.004. A análise é realizada através do recorte da amostra do tamanho do gabarito específico e com a quantidade de camadas definidas para cada tipo de produto, essas amostras são pesadas em balança analítica modelo ML303 e convertidas para a unidade de gramas por metro quadrado.

4.4.5 Ensaio mecânico de tração

Algumas propriedades mecânicas são identificadas com base no sentido de produção da manta do não-tecido. Essas orientações são chamadas de MD e CD, sendo MD o sentido de produção da manta longitudinal e CD o sentido transversal de produção da manta, conforme Figura 13.

Figura 13 - Orientação de posição da manta de Nãotecido



Para a análise de resistência a tração e alongamento utilizou-se a norma EDANA20.2-89, onde é definida as dimensões do corpo de prova em 30 cm x 5 cm, utilizando gabarito de corte. Esta análise é realizada tanto no sentido MD, como CD. Foram realizadas a análise em 5 pontos na orientação CD com 6 subgrupos na orientação MD (30 amostras) para cada sentido da análise. Após a preparação das amostras, as mesmas são analisadas no dinamômetro modelo 01900-2001 com velocidade de garra de 300 mm/min. O resultado obtido para resistência a tração é kgf/5cm e alongamento é em %.

4.4.6 Análises de permeabilidade

A análise de permeabilidade ao ar é feita inicialmente cortando a amostra com gabarito circular de área de 100 cm² configurando o equipamento modelo FX3300 para a pressão e unidade de teste específico do produto como mostrada na Figura 14. Esta amostra não pode estar com qualquer dano físico, como amassada ou com buracos. Esta análise é utiliza como padrão normativo GCAS 95059095, NWSP 070.1, EDANA 140.1-99 e ASTM D737-96. Foram realizadas a análise em 5 pontos na orientação CD com 6 subgrupos na orientação MD (30 amostras).

Figura 14 - Equipamento para medição de permeabilidade ao ar das amostras



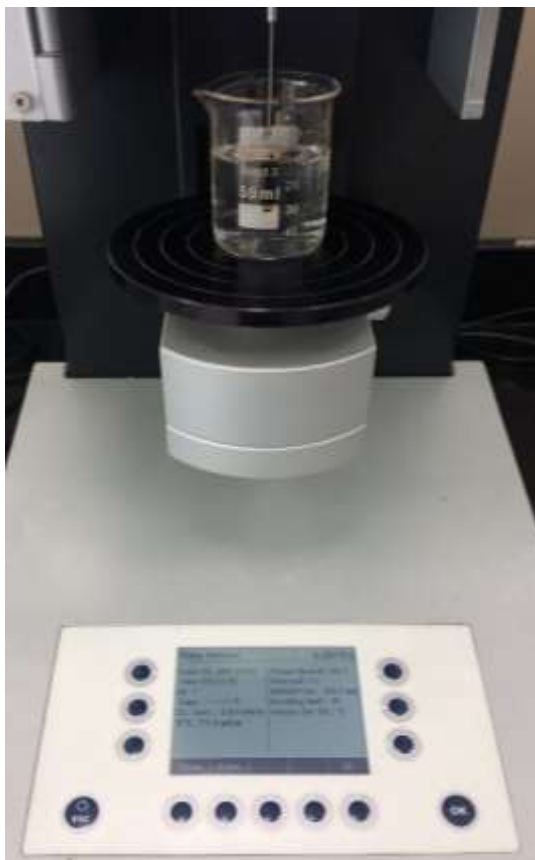
4.4.7 Tensão superficial

A análise de tensão superficial das amostras utiliza-se como referência normativa a norma GCAS 95003703, onde é utilizado um becker com solução salina a 0,9% com tensão superficial de 71 mN/m e amostras de nãotecidos com dimensão 60 mmx 60 mm. As amostras são adicionadas no becker juntamente com a solução salina e devidamente agitada (Figura 15) e então, as amostras são retiradas da solução. No tensiômetro utiliza-se a placa de cobre limpa e seca e então é analisada a solução, mostrada na (Figura 15). Foram analisadas 5 amostras.

Figura 15 - Solução salina com amostra de nãotecido na análise de tensão superficial



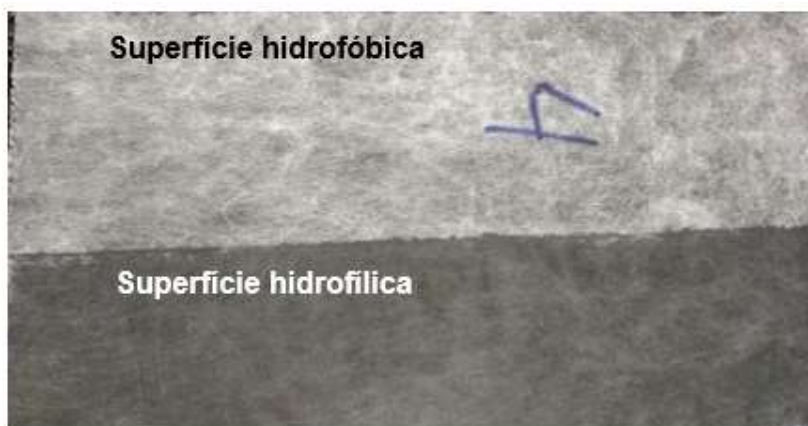
Figura 16 - Teste de medição da tensão superficial da solução



4.4.8 Teste de hidrofília

O teste para hidrofília, método desenvolvido internamente na empresa em que realizou a produção, é um teste rápido de fácil visualização do grau de hidrofília nos nãotecidos. A amostra é colocada em bandeja de cor preta para facilitar a visualização, devendo toda a extensão da amostra estar mergulhada em água. Após isso a amostra é analisada em tempos específicos para definição do grau de hidrofília, através da mudança de cor do nãotecido com a absorção de água. A região clara apresenta amostra hidrofóbica e região escura amostra hidrofílica como mostrada na Figura 17.

Figura 17 - Análise de hidrofília de nãotecidos



4.4.9 Intemperismo natural

O estudo de intemperismo natural foi realizado com base na norma ASTM D1435-13, no qual as amostras de agrotêxtil sem PDO e com PDO1 e PDO2 foram expostas ao intemperismo em suporte com inclinação de 30° do dia 19 de abril a 01 de julho de 2020 (74 dias), com posição geográfica: latitude (30°06' Sul) e longitude (51°11' Oeste) e altitude (94 metros), que permite a incidência normal da radiação solar sobre toda a superfície dos filmes, conforme demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Sistema de exposição das amostras ao intemperismo natural



Este experimento foi realizado na cidade de Porto Alegre, durante o outono-inverno, no qual a temperatura média foi de 17°C (variação de 6 a 32 °C). Foram

utilizadas 6 amostras com dimensão de 6x6cm de nãotecido sem PDO, 6 amostras com PDO1 e 6 amostras com PDO 2.

4.4.10 Biodegradação em solo normal

A análise de biodegradação em solo normal ocorre conforme apresentado por Klein (2010), porém não é seguido o tratamento prévio das amostras e do solo. Nesta análise as amostras com dimensões de 6 x 6 cm foram dispostas no solo (Figura 19), enterradas na mesma altura, de aproximadamente 8 cm. As amostras foram posteriormente retiradas com o auxílio de espátulas e pinças, cada amostra foi lavada, primeiramente com água destilada e em seguida em uma solução de etanol 70% para retirar contaminações e após foram secas. As amostras foram retiradas em triplicatas de NT-PP, PDO1 e PDO2.

As amostras foram retiradas no intervalo de 15 dias, até completar 90 dias de análise. A cada 15 dias um novo conjunto de amostras eram analisadas, as amostras já retiradas do solo não foram novamente enterradas.

Figura 19 – Análise de biodegradação em solo normal



4.4.11 Avaliação de toxicidade do aditivo orgânico através do teste de germinação

Este ensaio foi baseado no trabalho realizado por Klein, 2010 e da norma OEDC 208 que especifica a escolha de três categorias diferentes de sementes, com apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Seleção das categorias de sementes.

Categorias	Espécies para testar	Nome científico
1	Azevém	Lolium perenne
	Aveia	Avena sativa
	Arroz	Oryza sativa
	Trigo	Triticum aestivum
	Sorgun	Sorghum bicolor
2	Mostarda	Brassica alba
	Nabo	Brassica rapa
	Rabanete	Raphanus sativus
	Repolho Chinês	Brassica campestris var.chinensis
3	Alface	Lactuca sativa
	Agrião	Lepidium sativum
	Ervilha	Vicia sativa
	Feijão	Phaseolus aureus
	Trevo vermelho	Trifolium pretenses

Na realização do experimento foi utilizado o aditivo pró-degradante na forma de pellet. Foram utilizados seis vasos (20 cm de diâmetro) e em cada um deles foi colocado 2 kg de terra, em 3 desses vasos foram colocados 20 g de aditivo e os outros vasos foram usados como branco, contendo apenas terra.

Na Figura 20 está apresentado a estufa utilizada neste experimento e a disposição dos vasos.

Figura 20 – Estufa para análise de toxicidade



Após cinco dias da preparação da terra com o aditivo as sementes foram adicionadas aos vasos. Após os 68 dias do cultivo as plantas foram colhidas, lavadas e secas. Segundo Klein (2010) deve ser analisados os parâmetros para os testes de toxicidade, em porcentagem, a germinação relativa das sementes (GRS) e o crescimento das raízes (CRR), como apresentado nas equações 1 e 2 abaixo.

Equação 1 – GRS

$$GRS(\%) = \frac{n^{\circ} SG}{n^{\circ} SGC} \times 100$$

Sendo SG o número de sementes germinadas e SGC o número de sementes germinadas no controle.

Equação 2 - CRR

$$CRR(\%) = \frac{CMRC - CMRT}{CMRC} \times 100$$

Sendo, CMRC o comprimento médio da raiz controle e CMRT o comprimento médio das raízes, medido em centímetros.

4.4.12 Análise de Biodegradação em ambiente de aterro simulado

Esse método de análise expõe o lote de materiais sob uma fermentação anaeróbica- estática a mais de 20% de sólidos, medindo-se o carbono total no gás (dióxido de carbono e metano) que é gerado em função do tempo e avaliar o grau de biodegradabilidade. O percentual de biodegradabilidade é obtido através da determinação do percentual de carbono na fase gasosa, não incluindo a quantidade de carbono da amostra que é convertida em biomassa (ASTM-5511).

Na realização da análise, as três amostras, sem aditivo, com 1% de pró-degradante e 2% de pró-degradante são comparadas a um controle positivo e um controle negativo, sendo o positivo a celulose e o negativo o polietileno. A análise só é considerada válida se o controle positivo (celulose) atinge o mínimo de setenta por cento de biodegradação em trinta dias. Foi utilizado 3 amostras de Não tecido, uma amostra sem aditivo, uma amostra PDO1 e PDO2.

O cálculo do percentual de biodegradação é feito através divisão da produção líquida média de carbono gasoso do material de ensaio pela quantidade original média de carbono total do composto testado e multiplicando por 100, conforme Equação 3.

Equação 3 – Porcentagem de biodegradação

$$\%biodegração: \frac{C_g(teste) - C_g(branco)}{C_i} \times 100$$

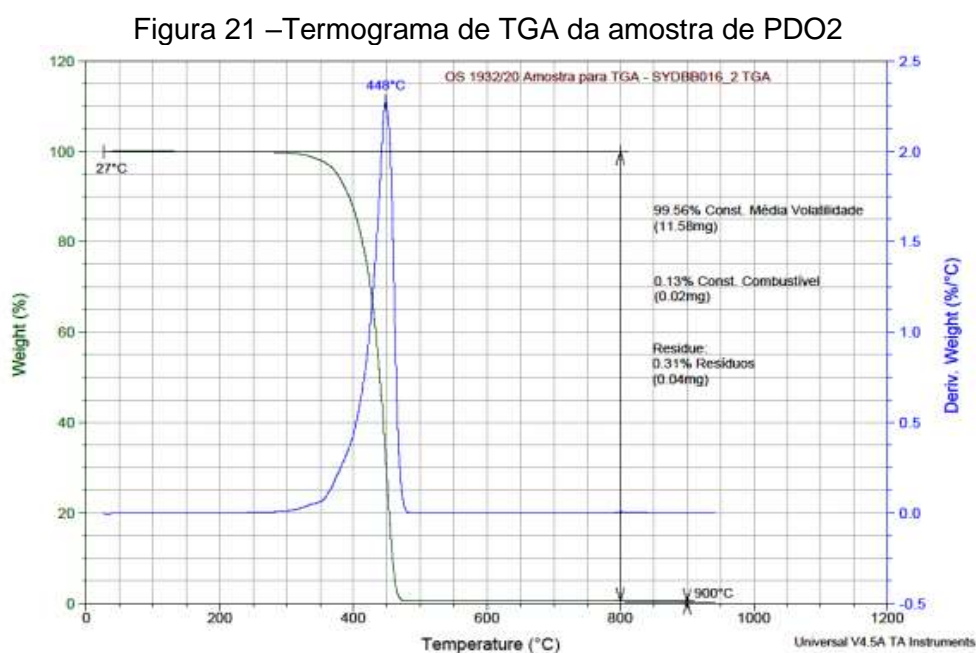
C_g = quantidade de carbono gasoso produzido e C_i = quantidade de carbono no composto de análise adicionado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises de caracterização da amostra, o comportamento mecânico e avaliação das propriedades de permeabilidade. Também serão avaliados a influência de diferentes meios na degradação da amostra ao longo do tempo, como a influência das condições de aterro sanitário e do solo normal na amostra, assim como, as alterações que podem ocorrer no comportamento mecânico da amostra em um determinado período. A ecotoxicidade do aditivo utilizado quanto a germinação e crescimento de sementes definidas pela norma adequada.

5.1 Identificação de compostos e comportamento a temperatura

Na figura 21 é mostrado o termograma da amostra que contém 2% de aditivo, PDO2. O resultado da análise de TGA resultou perda de massa de 99,6 % de 27°C até 800°C, relacionado com o material orgânico, perda de massa de 0,1% de 800°C a 900°C sob atmosfera oxidativa relacionado à perda de massa, principalmente resíduo carbonáceo oriundo do polímero e 0,3% de resíduo a 900%, relacionado ao material inorgânico, tais como, óxidos metálicos e cargas inorgânicas.



Na análise de CG-MS, realizada com a amostra PDO2, foram encontradas as seguintes substâncias: no método de ingestão líquida com dois solventes de diferentes

polaridades foram encontradas as substâncias Tris-(2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito, Tris (2,4-di-*terc*-butilfenil) fosfato, e através do método de injeção *headspace*, que identifica as substâncias voláteis foram encontradas as seguintes substâncias: 2-etilhexil trans-4-metoxicinamato, Bis (2-etilhexil) adipato, Ftalato de butilglicol e N- (2-etoxifenil) -N '- (2-etilfenil) – etanodiamida.

Segundo SCBT (Santa Cruz Biotecnologia), o Tris (2,4-di-*terc*-butilfenil) fosfato é um composto organofosforado usado como estabilizador de processamento de polímeros. O 2-etilhexil trans-4-metoxicinamato, é um éster que pode ser sintetizado usando 4-metoxibenzaldeído e é principalmente usado como filtro UV / absorvedor de luz em produtos de cuidados pessoais, como protetores solares. O Bis (2-etilhexil) adipato é um plastificante e é utilizado na tecnologia de plásticos, a fim de conferir flexibilidade aos polímeros rígidos (MERCK). O Bis (2-etilhexil) adipato é um éster de ácido adípico e 2-etilhexanol é um plastificante que possui aplicação na tecnologia dos polímeros a fim de conferir flexibilidade aos polímeros rígidos.(MERCK).

O Ftalato de butilglicol, assim como outros ftalatos são substâncias químicas utilizadas frequentemente como amaciadores para plásticos. Para tornar o plástico mais flexível, são necessários plastificantes que, na maioria dos casos, são ftalatos. (ECHA). Os ftalatos são facilmente fotodegradados na atmosfera e podem ser degradados por bactérias e fungos. Há diversos ftalatos, entre eles: ftalato de di-(*n*-butila), DBP; ftalato de di-(etila), DEP; ftalato de di-(hexila), DHP; ftalato de di-(metila), DMP; ftalato de di-(octila), DOP; ftalato de butil benzila, BBP; ftalato de di-(isobutila), DIBP; ftalato de di-(isononila), 25 DINP; ftalato de di-(isododecila), DIDP; ftalato de mono-(2-etil hexila), MEHP e ftalato de di-(isoheptila), DIHP (VAN WEZEL et. al., 2000; CHEN e colab., 2004). Alguns desses ftalatos são conhecidos por conter efeito toxicológico, como por exemplo o DEHP (DIRVEN e colab., 1993). Esses plastificantes encontrados na amostra podem ser atribuídos ao aditivo pró-degradante.

Nas Figura 22, 23 e 24 são apresentadas as curvas sobrepostas resultantes da análise de DSC, conforme descrito no item 3.4, para as amostras de PDO1, PDO2 e NT-PP correspondentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento respectivamente.

Figura 22 – Aquecimento 1 da análise de DSC

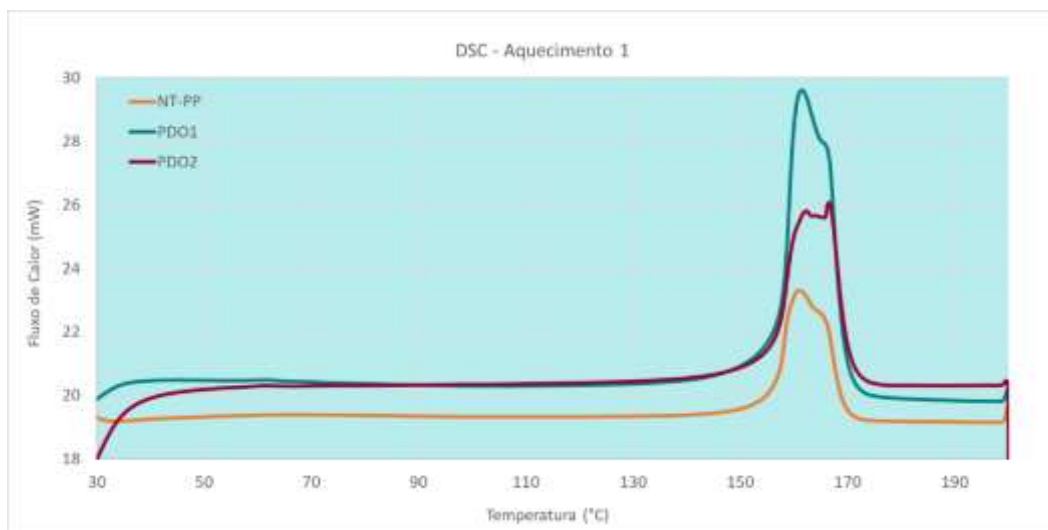


Figura 23 – Resfriamento da análise de DSC

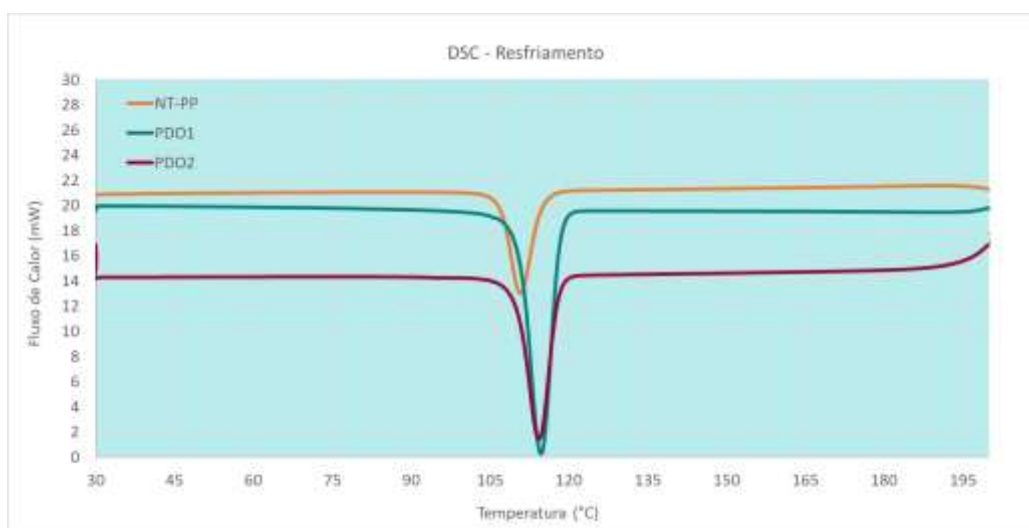
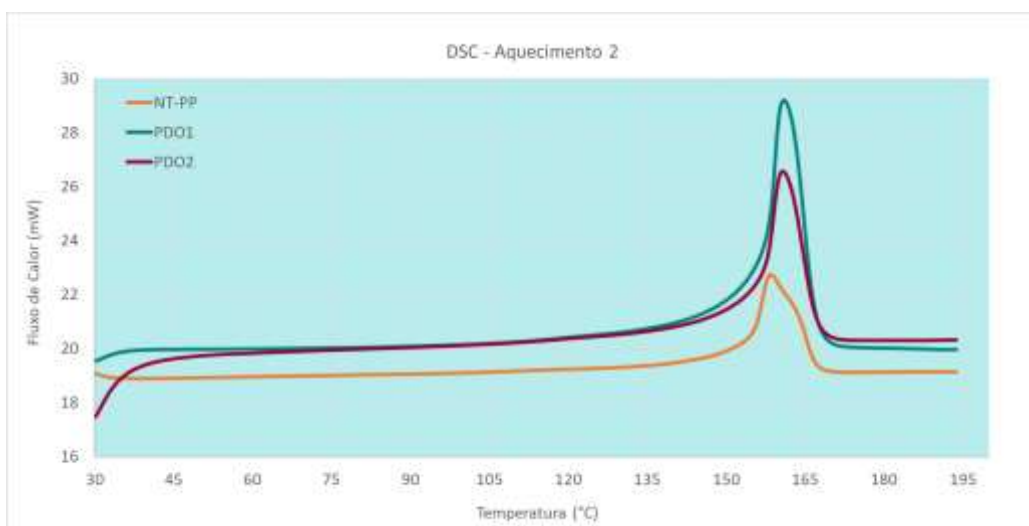


Figura 24 - Aquecimento 2 da análise de DSC



Na análise de DSC é possível verificar que tanto na curva do primeiro aquecimento (Figura 25), como na curva do segundo aquecimento (Figura 27) a amostra PDO1 e PDO2 apresentam um pico endotérmico correspondente a temperatura de fusão do polipropileno, sendo de maiores intensidade quando comparado a amostra NT-PP. Ainda é possível notar que a PD01 resultou em um pico endotérmico maior que a PD02. Também é possível observar, no segundo aquecimento o deslocamento a direita da temperatura de fusão do PP.

Na Figura 26 é apresentada a curva de resfriamento das amostras, o que demonstra que o pico exotérmico da amostra PDO1 e PDO2 são maiores que da amostra NT-PP. Os picos exotérmicos correspondem ao evento primário de cristalização do PP. Esse deslocamento da temperatura do pico a direita, é um indicativo que o aditivo no processamento pode ter promovido início de degradação do PP por cisão de cadeia, favorecendo a cristalizar mais rapidamente em maiores temperaturas (CANEVAROLO, 2004).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da análise de DSC das três amostras, sendo temperatura de fusão do aquecimento 1 (T_{f1}), variação de entalpia do aquecimento 1 (dH_{f1}), temperatura de cristalização (T_c), variação de entalpia da região crítica (dH_c), temperatura de fusão do aquecimento 2 (T_{f2}), variação de entalpia do aquecimento 2 (dH_{f2}) e o grau de cristalinidade (X_c).

Tabela 4 – Resultados da análise de DSC das amostras avaliadas.

Amostra	T_{f1} (°C)	dH_{f1} (J/g)	T_c (°C)	dH_c (J/g)	T_{f2} (°C)	dH_{f2} (J/g)	X_c (%)
NT-PP	158	96,89	110	99,28	161	81,58	39,4
PDO1	161	99,58	114	104,65	161	92,48	45
PDO2	160	105,53	114	107,66	166	95,42	47

Através da Tabela 4 é possível observar que a incorporação do pró-degradante promoveu um aumento do grau de cristalinidade do PP. A amostra PDO1 é 14% maior que da amostra NT-PP e o grau de cristalinidade da amostra PDO2 é 19% maior que da amostra NT-PP. Esse aumento na cristalinidade pode ser explicado pela adição do pró-degradante, este por poderem se alojar dentro do polímero, impurezas, carga,

plastificantes e outros aditivos podem mudar o comportamento do polímero com a temperatura. Além disso, podem servir também como substrato para nucleação heterogênea, facilitando a cristalização (AFINKO, 2019).

5.2 Distribuição de gramatura

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da gramatura média das amostras de agrotêxtil formulados.

Tabela 5 – Gramatura média das amostras de agrotêxtil avaliadas

Amostra	Gramatura (g/m ²)
NT-PP	15,50 ± 0,45
NT-PP-PDO1	15,60 ± 0,17
NT-PP-PDO2	15,56 ± 0,15

Comparando os valores de gramatura das amostras observam-se que as médias são próximas e com baixos desvios padrões, o que estaria indicando que não houve influência da adição do PDO no agrotêxtil. A gramatura para as diversas aplicações do não tecido é um parâmetro intimamente relacionado à quantidade de filamentos e à densidade do material. À medida que aumenta a gramatura, aumenta o número de filamentos que devem se reorganizar durante a solicitação de tração, aumentando também a rigidez (GOMES, 1993; MATHEUS, 2002).

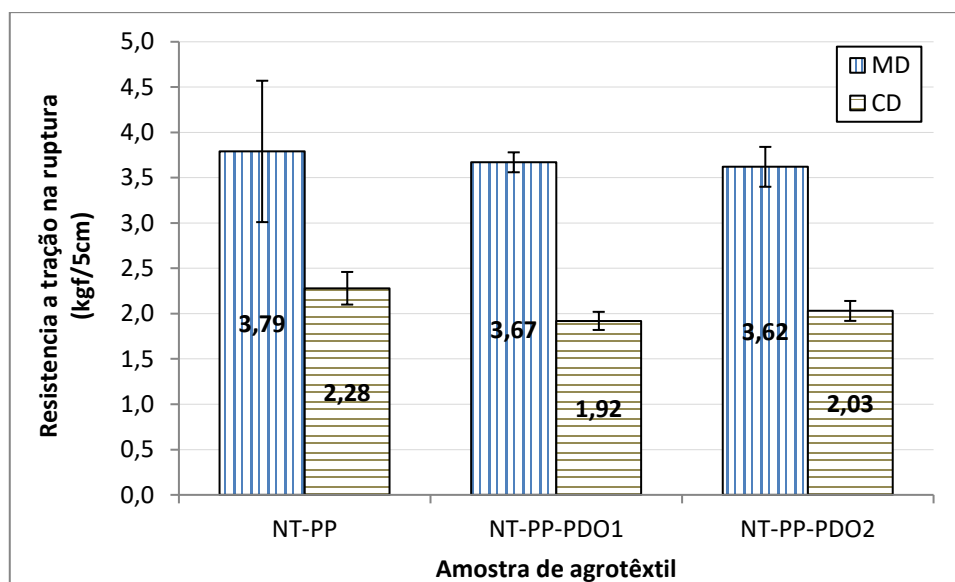
Matheus (2002) constatou por meio da repetição de ensaios e da análise estatística dos resultados obtidos, que a não uniformidade da gramatura nos geotêxteis, uma aplicação dos não tecidos, ao longo da manta contribui para a dispersão dos resultados de ensaios de tração simples e confinada nestes materiais, comprovando a importância deste parâmetro no comportamento carga-alongamento destes materiais.

5.3 Propriedades mecânicas de tração

Na figura 25 são apresentados os resultados do ensaio de tração das amostras de agrotêxtil formulados na direção longitudinal (MD) e transversal da máquina (CD),

onde é possível observar que a incorporação do pró-degradante PDO apresentou algumas mudanças nas propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura.

Figura 25 - Resistencia a tração na ruptura das amostras de agrotêxtil nas direções MD e CD da máquina.

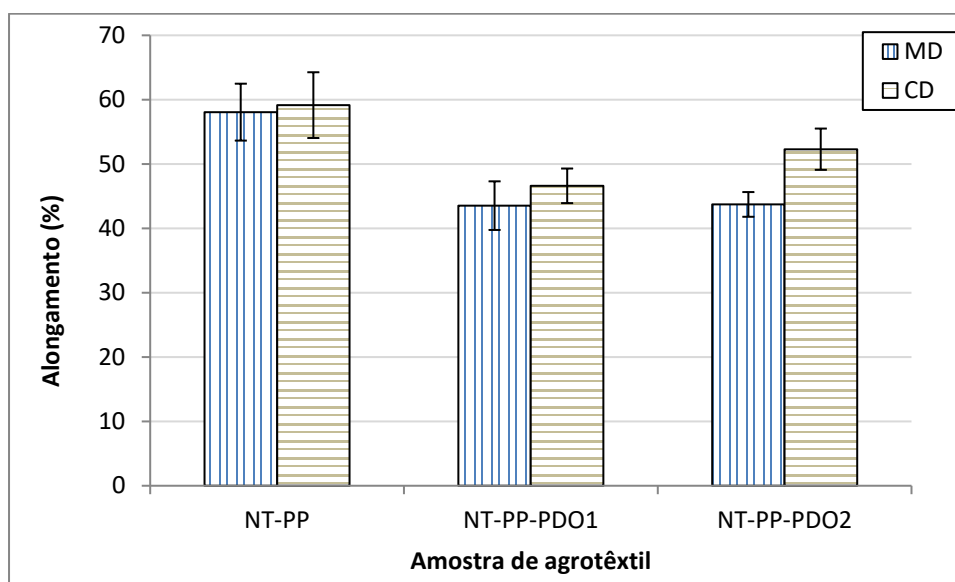


Comparando os valores médios da resistência a tração na ruptura das amostras na direção MD (Figura 25), observa-se uma redução de menos de 4% da amostra com 1% de PDO e de 4,5% e com adição de 2% de PDO, quando comparadas respectivamente com a amostra NT-PP. Já a resistência das amostras na direção CD, observa-se uma diminuição na resistência de aproximadamente 16% da amostra com 1% de adição de PDO e com adição de 2% de PDO 11% quando comparadas respectivamente com a amostra NT-PP. Estes resultados demonstram que a adição do pró-degradante PDO nas amostras não teve perdas significativas sobre as propriedades de resistência a tração na direção da máquina MD

Na propriedade de alongamento na ruptura da amostra na direção MD é possível visualizar na Figura 26 uma perda mais pronunciada quando comparado a amostra sem pró-degradante. Essa redução das médias dos valores foi de aproximadamente 25% quando comparado a amostra sem PDO. Essa propriedade mecânica demonstrou ser consideravelmente impactada com a adição do pró-degradante PDO ao agrotêxtil. Já a propriedade de alongamento CD demonstrou grande variação em relação a amostra com

1% de PDO, redução de aproximadamente 22% de alongamento. No entanto, para a amostra de 2% de PDO a redução foi de aproximadamente 12%.

Figura 26 - Alongamento na ruptura das amostras de agrotêxtil nas direções MD e CD da máquina

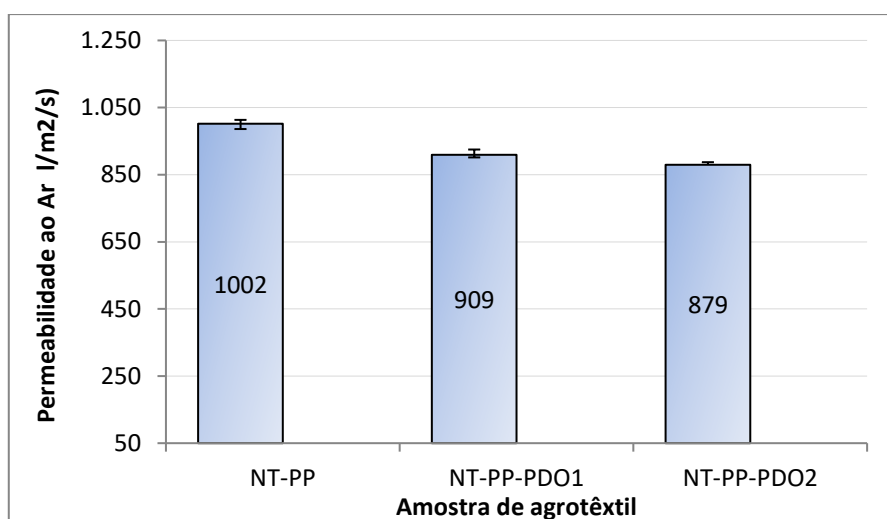


Este decréscimo das propriedades mecânicas avaliadas pode ser indicativo ao início da degradação termomecânica oxidativa do PP. Este decréscimo pode ser atribuído a presença do aditivo pro-degradante que pode ter acelerado a cisão das cadeias. Segundo estudos de Welsh, (1996), a degradação termo-oxidativa é o processo pela ação da luz, do calor, do ataque químico ou cisalhamento, provocando a perda de propriedades, pela reação com o oxigênio e a formação de produtos de oxidação e normalmente essa degradação ocorre durante o processamento.

5.4 Avaliação da permeabilidade ao ar

Na Figura 27 são apresentados os resultados do teste de permeabilidade ao ar dos nãotecidos de PP sem e com pró-degradante PDO. Observa-se uma diminuição da permeabilidade das amostras de agrotêxtil com a presença de PDO quando comparado a amostra NT-PP. Observa-se também que o aumento do teor de PDO de 1% para 2% originou no decréscimo da permeabilidade de menos de 4%.

Figura 27 - Permeabilidade ao Ar nas amostras de agrotêxtil



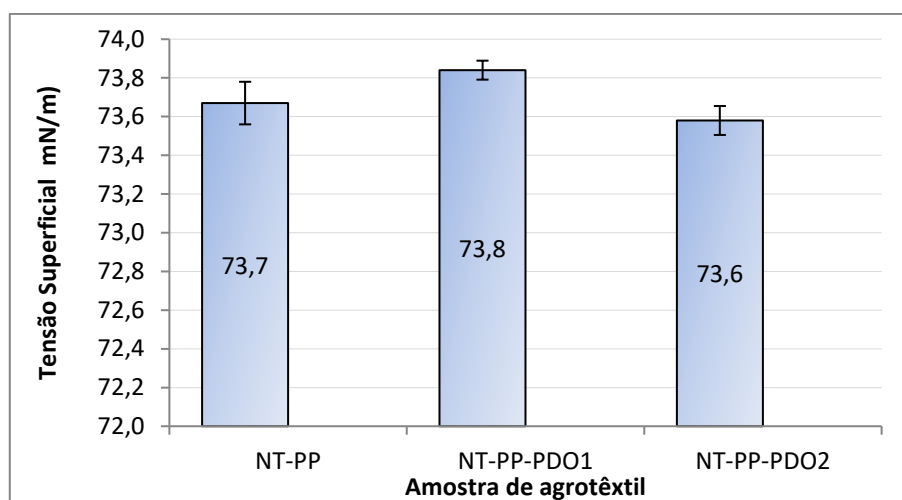
Estes resultados podem indicar que a presença do aditivo PDO promoveu a degradação termomecânica oxidativa do PP durante o seu processamento de não-tecido, que poderia diminuir a estabilidade térmica das fibras, e durante a calandragem estas poderiam estar amolecendo mas rápido, e conseqüentemente, diminuindo a porosidade do não-tecido.

Uma outra hipótese, pode estar relacionado a maior quantidade de fases cristalinas formadas favorecidas pela cisão de cadeias (MONTAGNA, 2014). Conforme, abordado por Khabbaz, 2001 e Jakubowicz, 2003, devido a maior possibilidade de difusão do pró-degradante e do oxigênio na região amorfa do polímero, a oxidação predomina nesta fase, onde estes elementos estão em maior abundância. Macroscopicamente é manifestado pela perda das propriedades mecânica e fragmentação do material, enquanto, microscopicamente, ocorre a ruptura das cadeias que estão na interface entre as regiões amorfa e semicristalina, além do aumento da hidrofobicidade. Com isso, a degradação é altamente influenciada pelo grau de cristalinidade do polímero e provoca interrupção da conectividade de suas regiões semicristalinas.

5.5 Avaliação da tensão superficial

Na Figura 28 são apresentados os resultados da tensão superficial dos nãotecidos de PP sem e com pró-degradante PDO. Observa-se que a tensão superficial da amostra NT-PP quando comparada com as amostras PDO1 e PDO2 são estatisticamente iguais. Observa-se também que o aumento do teor de PDO de 1% para 2% originou no decréscimo da tensão superficial de menos de 1% dos valores.

Figura 28 - Tensão Superficial das amostras de agrotêxtil



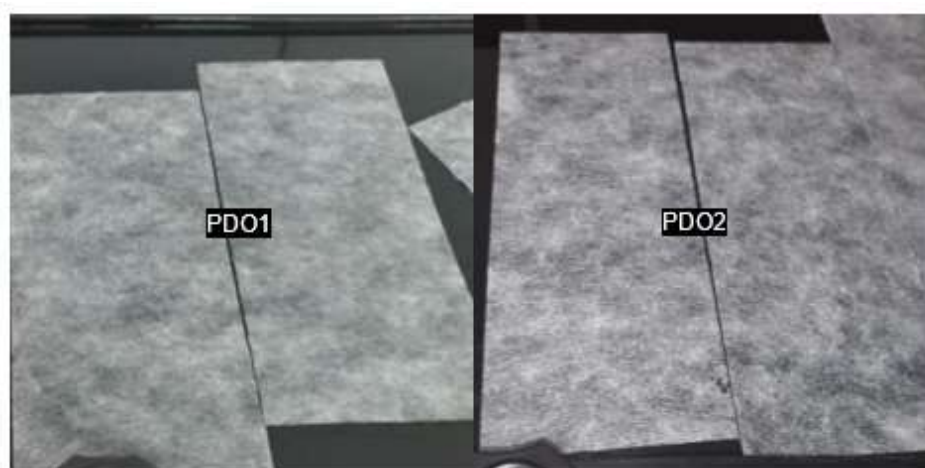
Este decréscimo pode estar relacionado ao possível aparecimento grupos funcionais na superfície das amostras, produto da degradação no seu processamento para obtenção do nãotecido (perfil de temperatura, cisalhamento mecânico (velocidade da rosca) e ambiente natural). Como é conhecido, quanto maior quantidade de grupos funcionais apresentar a superfície do substrato, maior será a tensão superficial.

No caso de poliolefinas, por serem constituídas apenas por hidrogênio e carbono faz com que elas sejam apolares e suas forças intermoleculares sejam fracas (dipolo induzido-dipolo induzido), o que acarreta uma baixa tensão superficial. Quando grupos funcionais polares são introduzidos na superfície do filme PP, a molhabilidade e a energia livre superficial do filme de PP aumentam (Kwon e colab., 2009; Santana e Manrich, 2009).

5.6 Avaliação da hidrofília

Na Figura 29 é mostrado as amostras dos nãotecidos após teste de hidrofília com adição de 1 e 2% de PDO. A hidrofília dos materiais superou o tempo de absorção água dos materiais considerados hidrofílicos, demonstrando ainda característica hidrofóbica tanto na amostra de 1%, como 2%.

Figura 29 - Resultado da análise de hidrofília das amostras dos nãotecidos com 1 e 2% de PDO



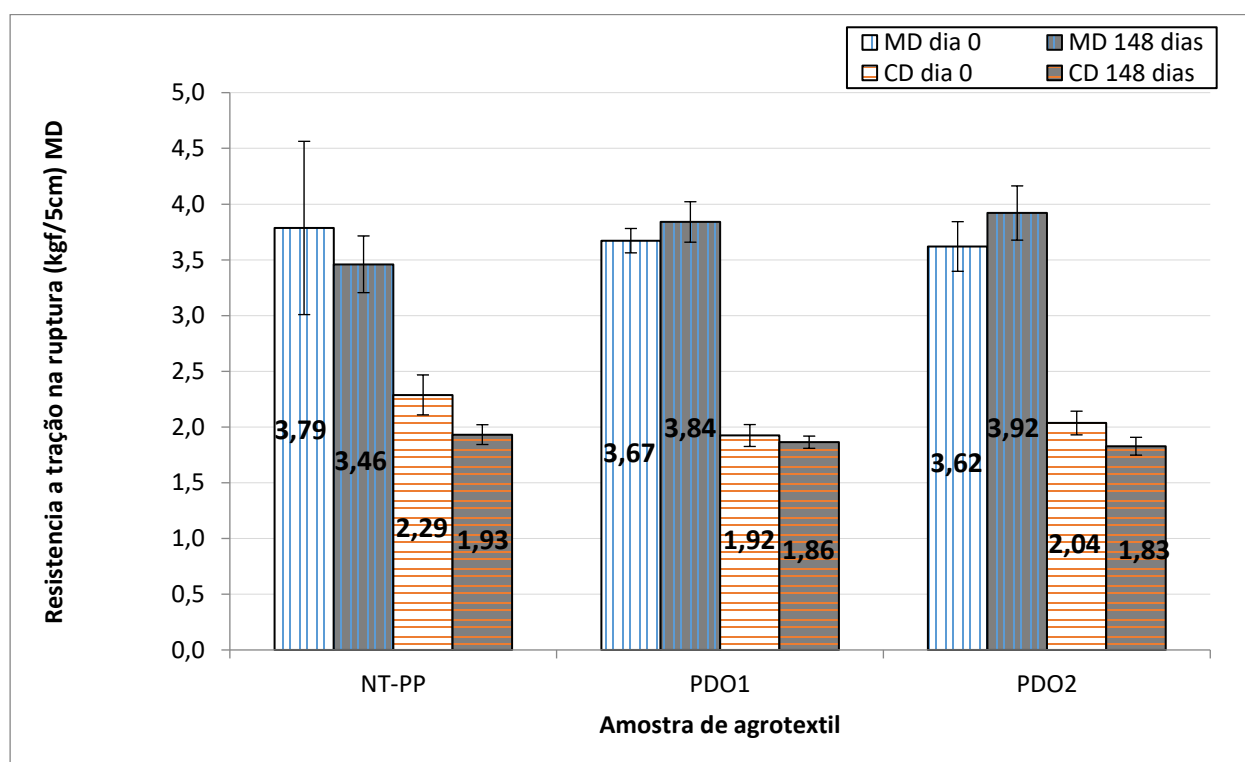
Diferentemente dos polímeros sem modificação, os fragmentos moleculares oxidados podem ser umedecidos por água (hidrofílicos), desta forma esses fragmentos com menor massa molar muito são então biodegradados. No entanto, o principal passo para que ocorra a biodegradação das poliolefinas, por aditivos pró-degradante, está no mecanismo de oxidação inicial por fatores abióticos (FERNANDES, G. A., 2009; KYRIKOU, I. e colab., 2011).

5.7 Propriedades mecânicas após 148 dias de estocagem

O material foi produzido no dia 14 de abril de 2020 e imediatamente realizados as análises que foram nomeadas de dia 0 e apresentadas mais detalhadamente no item 4.3. Esses resultados, portanto, são comparados com análises realizadas em 09 de setembro de 2020, 148 dias após a produção do material. Essas amostras foram armazenadas em ambiente de laboratorial.

Na Figura 30 é possível verificar a resistência a tração na ruptura na direção MD nas amostras com pró-degradante não tiveram variação significativa ao longo do tempo de estocagem, se comparado a amostra sem pró-degradante no tempo 0 e em 148 dias. Já na direção CD ocorreu um decréscimo desta propriedade das amostras das três composições após 148 dias, quando comparado ao tempo 0. Estes resultados podem estar relacionados a influência da orientação preferencial das fibras na direção da máquina.

Figura 30 - Resistencia a tração na ruptura MD e CD no e t=0 e em t=148

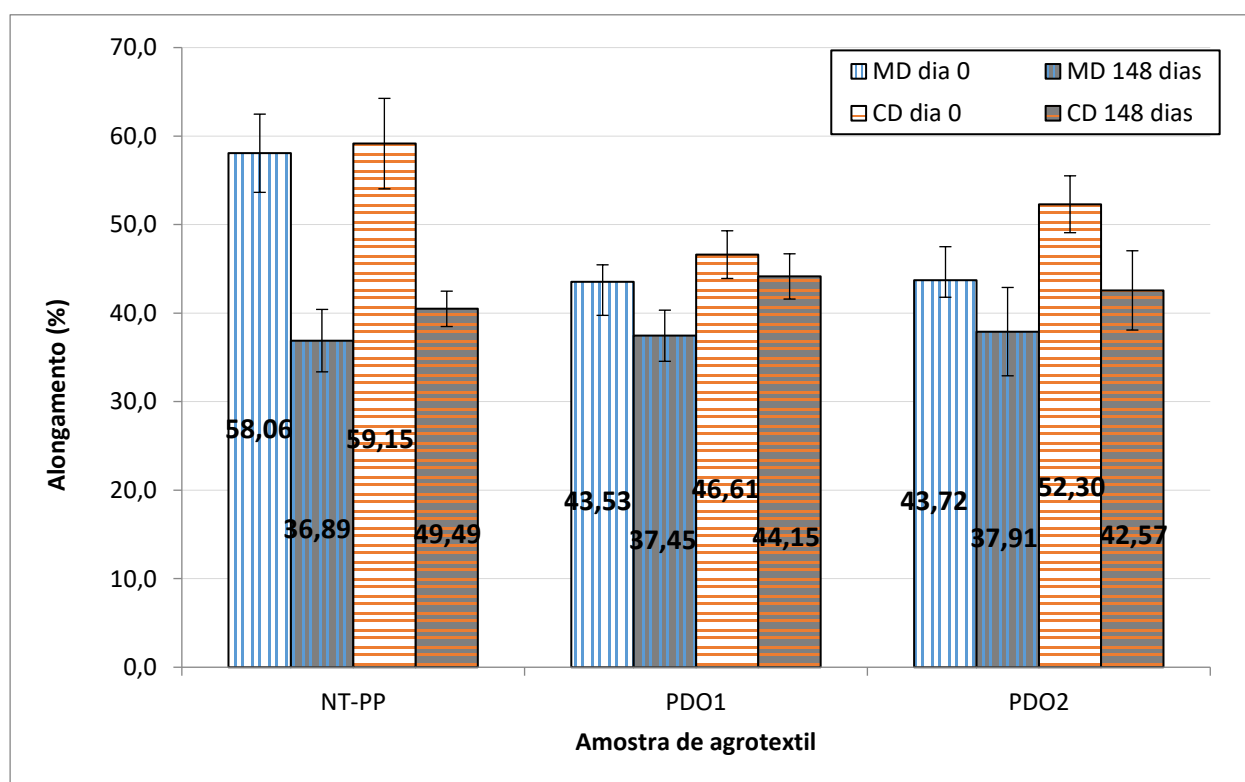


A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como por exemplo a degradação termohidrolítica, termooxidativa, fotooxidativa. Estes mecanismos ocorrem durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso prático do produto moldado. Como forma de ilustração, durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto durante exposição natural ocorrem fotooxidação, termooxidação e ozonólise. Em todos os casos forma-se, na quebra das cadeias, macro radicais que são muito reativos, dando origem a várias reações que podem levar à formação de ramificações, reticulações, redução no peso molecular ou até mesmo a despolimerização (BATALLIOTTI, 2016).

Essa indiferença na degradação da amostra sem aditivo e das amostras com aditivo pode demonstrar que nenhum dos gatilhos de degradação abiótica foram atingidos neste local de estocagem e neste tempo de análise.

Na análise de alongamento que é dada em porcentagem (Figura 31), tanto as análises de alongamento MD, como CD demonstram queda significativa ao longo do tempo, quando comparadas as amostras do dia 0 e de 148 dias. No entanto, a amostra de NT-PP demonstra uma queda maior de alongamento quando se comparado com as amostras PDO1 e PDO2. Fato que pode estar relacionado a que as amostras com pró-degradante possuem maiores forças intermoleculares, como consequência da cisão de cadeias que favoreceu a formação de fases cristalinas, confirmando a hipótese proposta no item 4.4 (MONTAGNA, 2014).

Figura 31 – Comparação do alongamento dos não-tecidos nas direções MD e CD no e t=0 e em t=148 dias de estocagem.

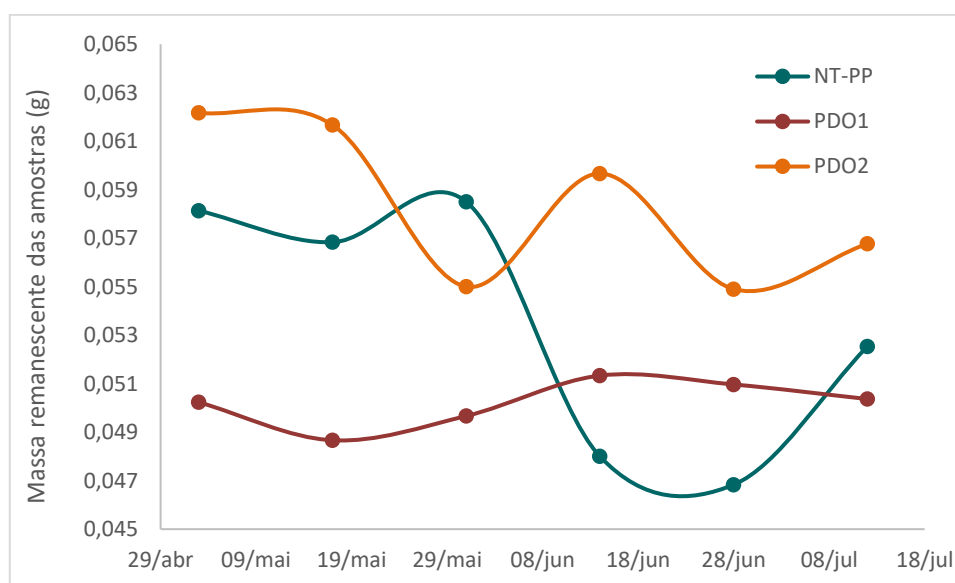


5.8 Biodegradação em solo normal

No teste de biodegradação em solo normal foi possível verificar uma pequena redução na massa remanescente das amostras PDO1 e PDO2 e uma diminuição mais

acentuada na amostra NT-PP. Isso pode indicar que as fases cristalinas favoreceram na resistência do material, no curto período de avaliação de biodegradação no solo, como apresentados nos dados do item 5.1. Na Figura 32 é apresentado a massa remanescente das amostras, NT-PP, PDO1 e PDO2 em relação ao tempo. Alguns pontos onde foi identificado ganho de massa pode-se atribuir a incertezas do método de análise.

Figura 32 – Biodegradação das amostras avaliadas em solo normal por um período de 90 dias



5.9 Avaliação de toxicidade do aditivo orgânico através do teste de germinação

Este trabalho foi baseado no trabalho de Montagna (2014) e adaptado conforme a norma OEDC 208. Foi testada a toxicidade do aditivo orgânico com as seguintes plantas: rabanete, alface e azevém. Sendo realizada a comparação da germinação e desenvolvimento dessas plantas em solo contendo o aditivo orgânico e solo puro.

A germinação é uma sequência de eventos fisiológicos influenciados por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação) às sementes; cada fator pode atuar por si ou em interação com os demais. A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado como a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento (revestimento externo das sementes) e formação da radícula (parte da plântula que dará a raiz principal do vegetal).

Dentre os principais fatores que afetam a germinação pode-se citar: a luz, a temperatura, a disponibilidade de água e o oxigênio (FERREIRA, A.G.; BORGHETTI, F, 2004).

Nas figuras 33, 34 e 35 são apresentados os aspectos das plantas de rabanete, alface e azevem após 68 dias de cultivo. Pode-se observar que houve variação na quantidade de sementes germinadas para cada planta com e sem aditivo, mas o aspecto visual das plantas como tamanho, folha, caule e raízes não teve modificações significativas com a presença do ativo se comparado com o solo puro.

Figura 33 - As 5 sementes de rabanete germinadas (a) no solo puro (b) no solo com aditivo orgânico



Figura 34 - 1 semente de alface germinada no solo puro (b) 2 sementes de alface germinadas no solo com aditivo orgânico



Figura 35 - 5 sementes de avevem germinadas no solo puro (a) 4 sementes de avevem germinadas no solo com aditivo orgânico



A Tabela 6 apresenta o percentual de GRS (germinação relativa das sementes) e CRR (crescimento relativo das raízes) em relação a solo puro e solo com adição de *pellets* do pró-degradante.

Tabela 6 – Resultados de GRS e CRR das sementes avaliadas.

Parâmetros	Rabanete	Alface	Azevem
GRS (%)	100	200	80
GRR (%)	6,74	-2,22	0,67

Quanto ao GRS, para as sementes de rabanete todas germinaram tanto no vaso controle, como no vaso com pellet do aditivo pró-degradante. Para as sementes de alface tanto as mudas do controle (solo puro), como do solo com aditivo tiveram pouca germinação, uma semente germinou no controle e duas no solo com aditivo, o que resultou 200%. Já na muda de avevem das 5 sementes, todas germinaram no vaso de controle e 4 no vaso com aditivo.

Quanto ao GRR ao valor negativo das sementes de alface se dão pelo maior desenvolvimento das raízes das plantas do vaso com aditivo quando comparado com o vaso controle.

5.10 Degradação em intempérie climática

As figuras 40, 41 e 42 mostram imagens fotográficas das amostras NT-PP, PDO1 e PDO2 expostas ao intemperismo natural nos períodos de 0, 21, e 42 dias. Verifica-se nas três imagens fotográficas correspondentes ao período de exposição de 19/04 a 31/05 que não houve mudanças visíveis na integridade das amostras expostas, provavelmente as condições climáticas não foram agressivas, já que a temperatura oscilou de 14 a 23 °C (figura 17) teve baixa precipitação, embora em 27-28/05 houve intensa chuva atingindo 60 mm de precipitação e a velocidade do vento foi de 34 a 46 km/h.

Nas Figuras 36, 37, 38 e 39 são apresentados as condições climáticas (temperatura média, precipitação, velocidade de ventos e índice de UV) durante o período de exposição das amostras (74 dias).

Figura 36 – Perfil da temperatura média diária no período da análise.

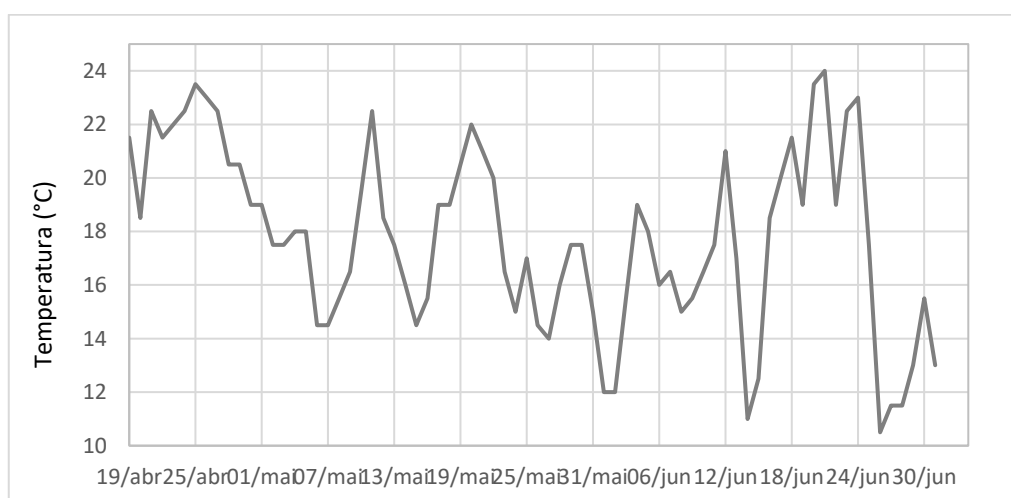


Figura 37 - Perfil da precipitação diária no período da análise

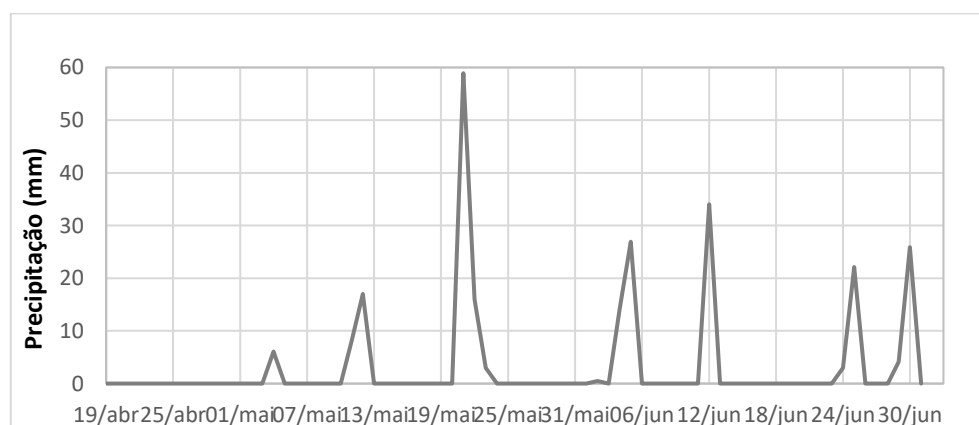


Figura 38 - Perfil da velocidade média do vento diária no período da análise

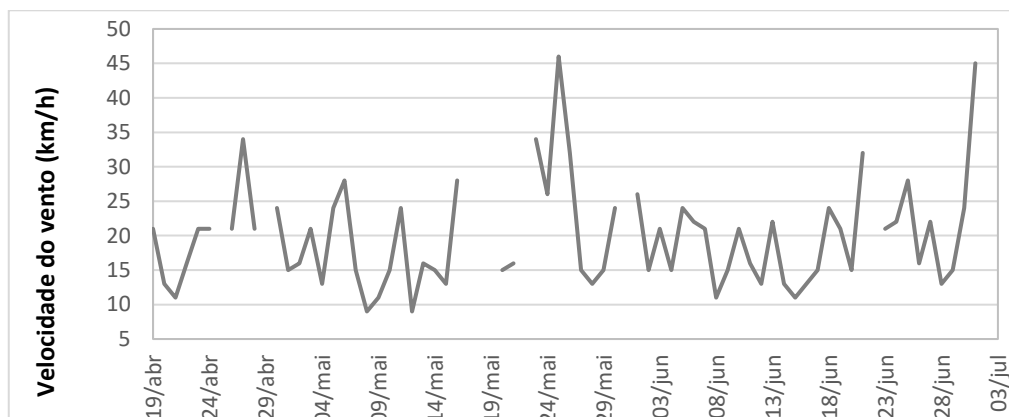


Figura 39 - Perfil do índice de UV médio diário no período da análise

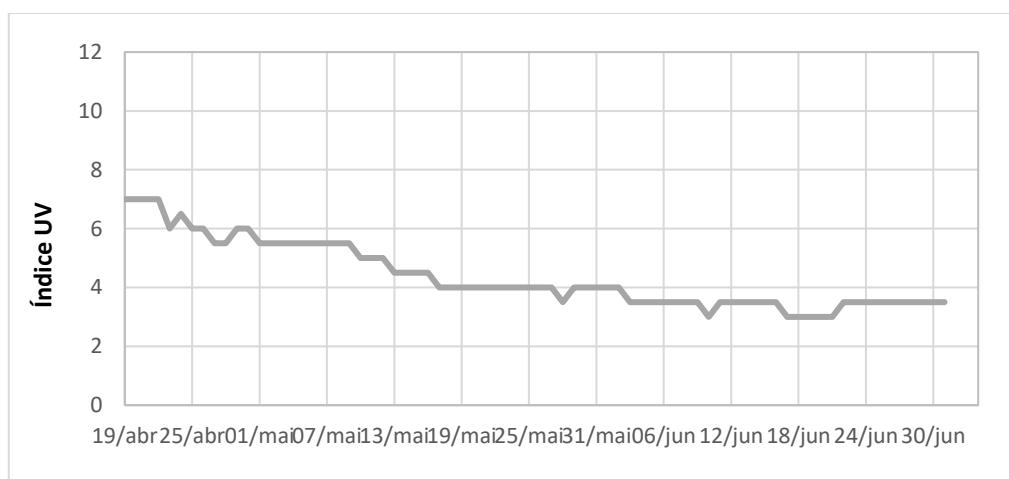


Figura 40 - Amostras intemperismo natural – 19/04/20 (momento inicial de exposição)

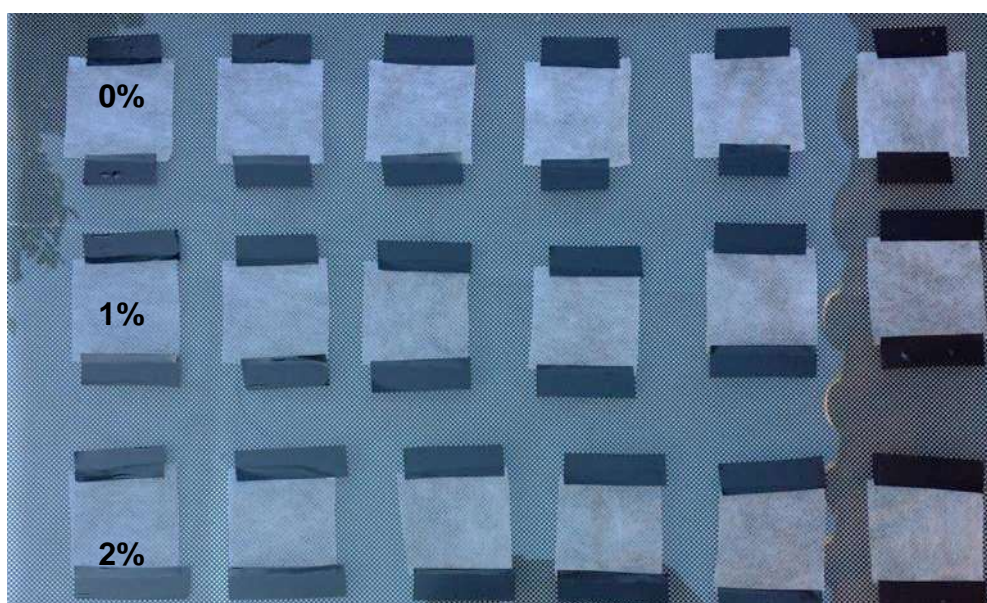


Figura 41- Amostras intemperismo natural – 10/05/20 (21 dias de exposição)

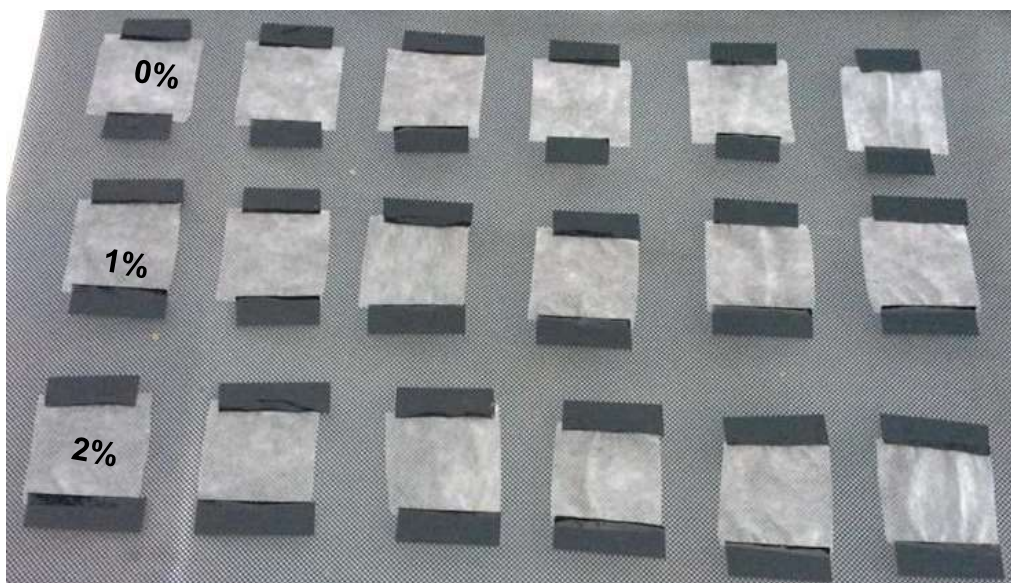
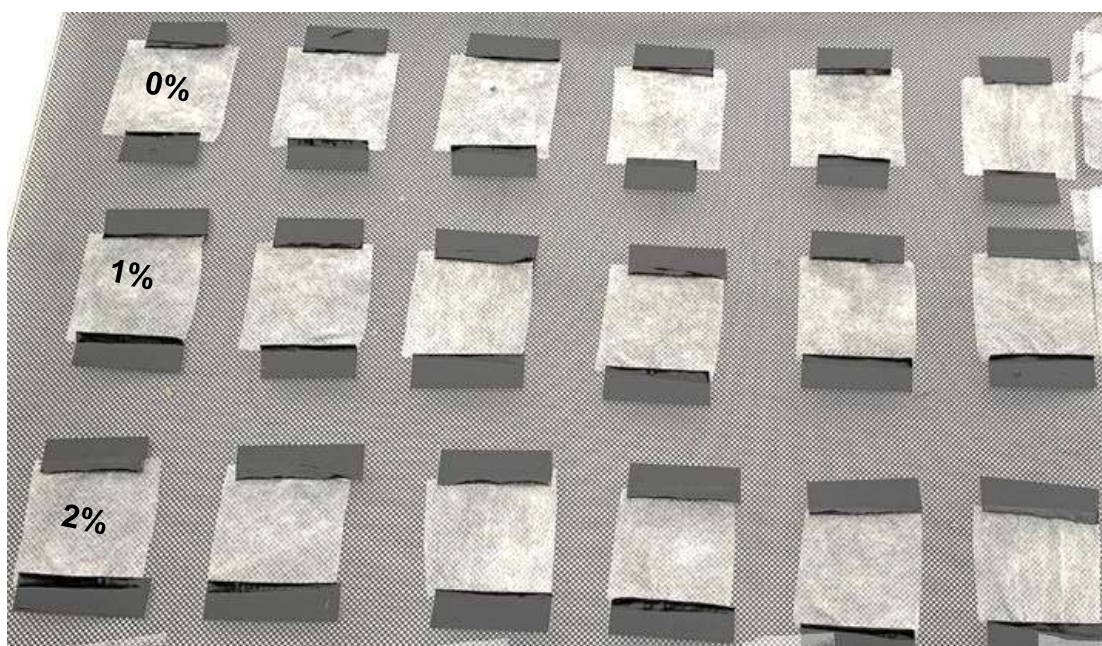


Figura 42 - Amostras intemperismo natural – 31/05/20 (42 dias de exposição)



Já nas figuras 43 e 44 mostram imagens fotográficas das amostras expostas nos períodos de 56 e 73 dias. Verifica-se nas imagens fotográficas correspondentes ao período de exposição de 14/06/20 a 01/07/20 que houve impactos visíveis na integridade das amostras expostas, nesse período as condições climáticas foram mais agressivas com maior variação de temperatura quando comparado ao período inicial, variando 10,5 a 24°C e com três períodos com maior intensidade de precipitação, de de 20 a 35 mm.

Também foi possível notar alta velocidade do vento, alcançando 32km/h no dia 21/06/20 e 45 km/h no dia 01/07/20 .

O histórico do índice de UV demonstra que o índice esteve maior no início da análise até o dia 19/05/20, o que pode ter causado a fragilização inicial das amostras com pró-degradante.

Figura 43 - Amostras intemperismo natural – 14/06/20 (56 dias de exposição)

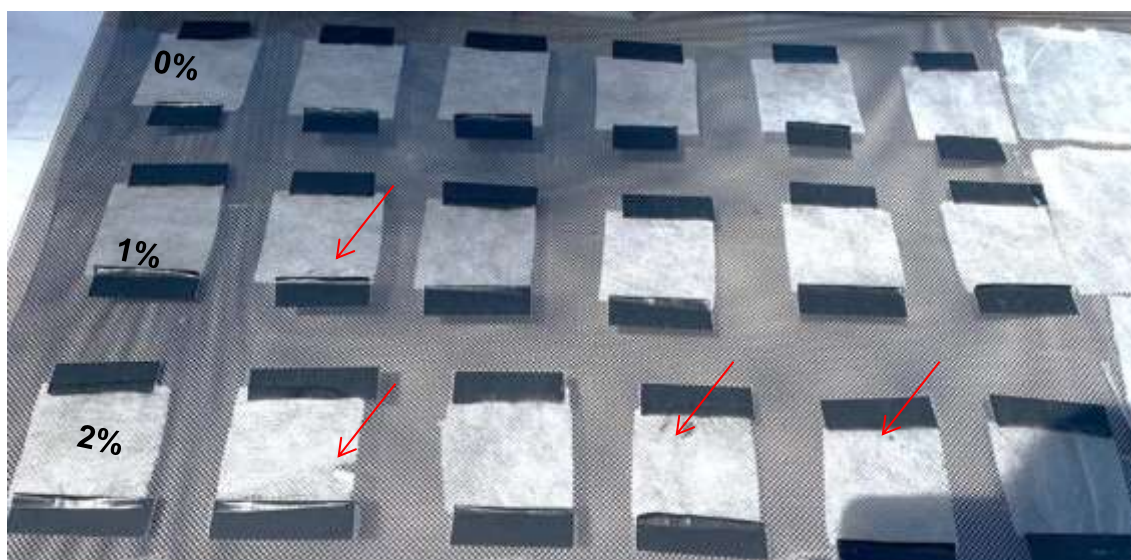
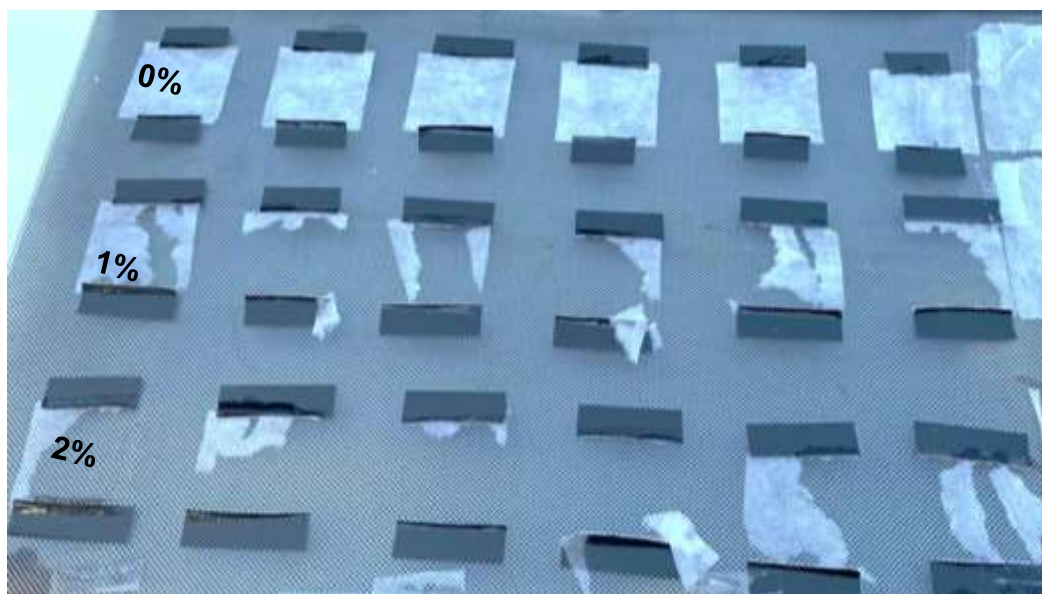


Figura 44 - Amostras intemperismo natural – 01/07/20 (73 dias de exposição)



Os processos de degradação ocorrem mediante reações em cadeia, via radical livre, quando há nesses processos a deterioração gradativa das propriedades dos polímeros, com cisões de cadeias, ramificações de cadeias poliméricas e reações de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, e a iniciação do processo de oxidação, com geração de radicais livres; na presença de oxigênio, pode ser promovida ou acelerada pela ação da luz ultravioleta (UV), denominada de fotooxidação (BRANDALISE, 2008).

Os polímeros têm diferentes comportamentos fotodegradativos à luz UV. Essas variações no comportamento são resultantes das diferentes estruturas moleculares químicas presentes nos polímeros, e energias de dissociação variadas. Quando aditivados ou com grupos remanescentes do processo de polimerização, por exemplo, as poliolefinas absorvem radiação em comprimento entre 290 a 400nm. (KACZMAREK e colab., 2005)

O amarelecimento do material, modificação no aspecto da superfície, tal como: descoloração, superfície quebradiças, enrijecimento superficial, diminuição dos valores das propriedades mecânicas e outras, são as alterações mais relevantes dos materiais degradados pela radiação solar (MARTINEZ e colab., 2004).

Os polímeros de cadeia saturada e sem grupo funcionais, como poliolefinas, não deveriam absorver radiação UV presente na luz solar; porém é de conhecimento que, durante a síntese, processamento e uso final de polímeros, tais como polietileno e polipropileno, podem ter suas estruturas alteradas, principalmente pela introdução de grupos, tais como: vinil, carbonilas e hidroperóxidos, como resultados da fotoiniciação ou resto de catálise. Esses grupos, denominados cromóforos, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem a radiação UV, causando a fotodegradação (BRANDALISE, 2008).

5.11 Avaliação da biodegradação em ambiente de aterro sanitário

A biodegradação de um material polimérico, dentro de uma unidade de digestão anaeróbica, é um fenômeno importante porque afeta a decomposição do polímero, a qualidade resultante e aparência do composto após um processo de digestão anaeróbia. Na Tabela 7 é apresentado o resultado do teste de biodegradação conforme norma ASTM D5511, onde podem ser destacados os resultados de massa do metano, dióxido

de carbono, que resultam na porcentagem de biodegradação, conforme Equação 3 do item 3.13. Na tabela apresentada é possível evidenciar que a porcentagem de massa degradada do PDO1 é de 2,5% e do PDO2 é de 8,9%, enquanto a do não-tecido sem pró-degradante (NT-PP) é de 0,3%. Isso demonstra o aumento de massa degradada de aproximadamente 17 vezes do NT-PP para o PDO1 e 30 vezes quando se compara o NT-PP ao PDO2.

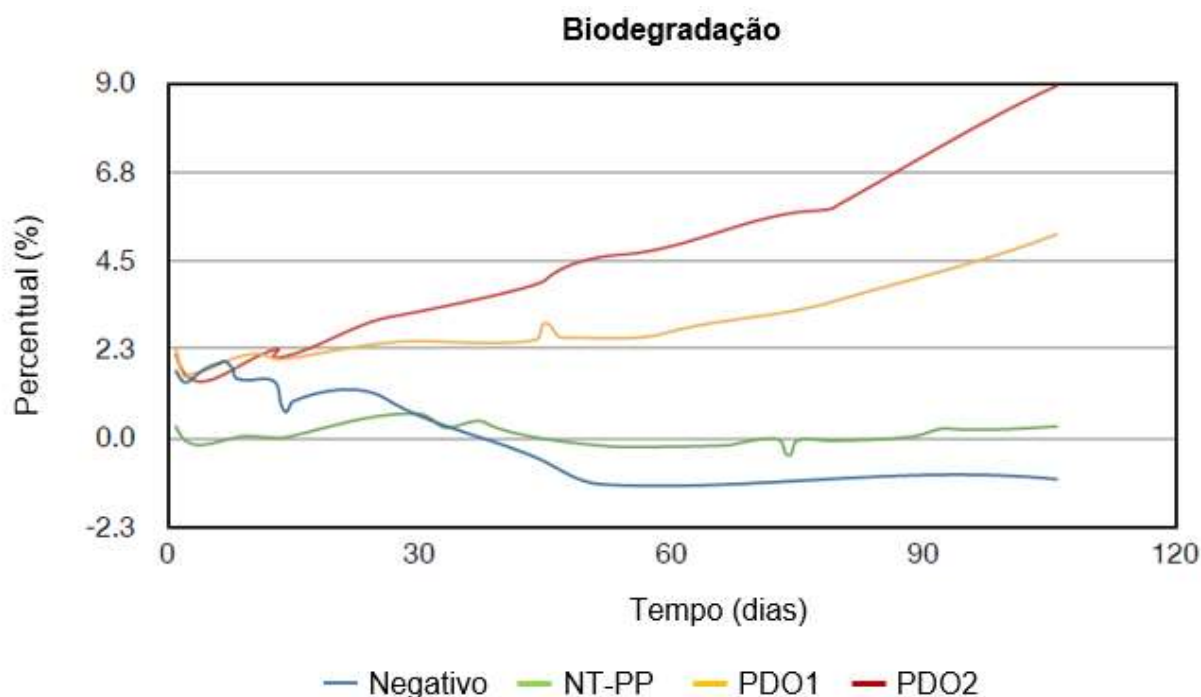
Tabela 7 - Resultado da análise de biodegradação em solo simulado de aterro sanitário em 106 dias

	<i>Inculum</i>	Negativo	Positivo (celulose)	NT-PP	PDO1	PDO2
Volume de gás (acumulativo) (ml)	1167,6	1093,6	9797,6	1309,5	3203,6	4551,17
Porcentagem de CH₄ (%)	37,3	28,6	39,3	35,8	37,2	40,4
Volume de CH₄ (ml)	435,2	313,1	3854,8	468,2	1190,5	1837,9
Massa de CH₄ (g)	0,31	0,22	2,75	0,33	0,85	1,31
Porcentagem de CO₂ (%)	42,4	41,2	43,2	42,5	42,3	41,3
Volume de CO₂ (ml)	495,4	450,5	4233,7	556,4	1355,1	1881,9
Massa de CO₂ (g)	0,97	0,88	8,32	1,09	2,66	3,70
Massa da amostra (g)	10	10	10	20,0	20,0	20
Massa teórica da amostra (g)	0,0	8,6	4,2	16,7	16,7	16,7
Massa biodegradada (g)	0,50	9,41	4,33	0,55	1,36	1,99
Porcentagem de massa degradada (%)		-1,0	90,9	0,3	5,2	8,9
*Porcentagem de massa biodegradada ajustada (%)		-1,1	100	0,3	5,7	9,9

* Fora do método ASTM D5511 e na suposição de que o controle positivo (celulose) será totalmente biodegradável, todos os valores foram ajustados proporcionalmente.

Na Figura 45 é apresentado a evolução da porcentagem de biodegradação das amostras de resina padrão (Negativo), do nãotecido sem aditivo (NT-PP), do Nãotecido com 1% de pró-degradante (PDO1) e do nãotecido com 2% de pró-degradante (PDO2).

Figura 45 - Percentagem de biodegradação em solo simulado de aterro sanitário das amostras avaliadas em 106 dias sem a amostra positiva



Esses resultados podem ser explicados por primeiramente, o aditivo torna a resina de base hidrofóbica (repelente de água) muito mais hidrofílica, facilitando a formação e adesão íntima de um biofilme à base de umidade. A adesão estreita de um biofilme ao substrato, em muitos casos, é um pré-requisito para o microrganismo. No entanto, praticamente toda resina são por natureza hidrofóbicas; isso é particularmente verdadeiro para poliolefinas, para as quais a água não se adere a resina sem alguma forma de pré-tratamento (corona; chama; etc.). O aditivo funciona em alguns aspectos como um agente tensoativo para tornar a resina mais hidrofílico por natureza, e sendo também higroscópico por natureza, retém umidade, promovendo a abordagem e adesão de um biofilme à base de umidade composto de microrganismos presentes em aterros, compostores, etc. biologicamente ativos (LANCELOT, 2010).

Resinas como PP e PE estão em um estado totalmente saturado (reduzido). A literatura sugere fortemente que um processo de oxidação de polímero catalisado enzimaticamente está ocorrendo via transferência de oxigênio de uma fonte de oxigênio,

como álcoois, ácidos, açúcares, carboidratos, etc, a maioria ou todos os quais são presente em um ponto ou outro em um aterro sanitário biologicamente ativo. Eles estão presentes por design no Teste ASTM D5511-02. Isto introduz olefínico, aldeído, cetona, carboxilato ou similar funcionalidade no polímero e pode acontecer tanto anaerobicamente como aerobicamente. Uma via de mecanismo mais provável envolve a oxidação catalisada enzimaticamente de uma cadeia de carbono a uma função cetona (C = O), seguida pela clivagem da ligação entre esse carbono e o componente mais próximo na cadeia. Isso normalmente irá gerar um ácido carboxílico na cetona original carbono (LANCELOT, 2010).

6 CONCLUSÕES

Com relação aos objetivos desta dissertação de mestrado sobre a produção de nãotecido de polipropileno com propriedades biodegradáveis com o uso de pró-degradante de natureza orgânica, pode-se elencar as seguintes conclusões:

- A processabilidade do pró-degradante ocorreu sem necessidade de ajustes de processo, tanto para produção da amostra PDO1, como da amostra PDO2.
- Com relação as propriedades mecânicas, de gramatura e permeabilidade, não foi evidenciado diferença na gramatura das amostras de NT-PP, PDO1 e PDO2, assim como na propriedade de resistência a tração e no alongamento houve uma queda significativa nas amostras com pró-degradante.
- Na permeabilidade ao ar também foi afetada com a adição do pró-degradante, no entanto, quando se compara a amostra PDO1 e PDO2, a diferença desta propriedade foi menor do que 4%.
- Tanto a diminuição na propriedade de alongamento, quando da permeabilidade ao ar podem ser associada início da degradação termomecânica oxidativa do PP que ocorre normalmente durante o processamento.
- A incorporação do pró-degradante não teve influência na tensão superficial e de hidrofília quando comparado ao NT-PP.
- Nas análises realizadas 148 dias após a produção das amostras, na análise de resistência não foi evidenciada influência do pró-degradante nesta propriedade. Já na propriedade de alongamento tanto no sentido MD, como CD, a amostra NT-PP demonstrou uma redução de alongamento quando comparado as amostras com pró-degradante, podendo ser associado ao aumento de fases cristalinas com a adição do pró-degradante e isso pode ser confirmado através do resultado na análise de DSC.
- Na análise de biodegradação em solo simulado de aterro sanitário foi evidenciado diferença na porcentagem de massa biodegradada desde os primeiros 30 dias de análise. O teor utilizado de pró-degradante resultou em uma diferença significativa no processo de biodegradação, sendo que na amostra PDO2, com maior teor de pró-degradante, a massa biodegradada foi de 30 vezes maior quando comparado a amostra sem pró-degradante (NT-PP).

- O aumento da porcentagem de biodegradação das amostras com pró-degradante em ambiente simulado de aterro sanitário em função do aditivo de tornar a resina de base hidrofóbica (repelente de água) muito mais hidrofílica, facilitando a formação e adesão íntima de um biofilme à base de umidade e iniciando com maior intensidade a biodegradação dessas amostras.
- Quando analisado a exposição das amostras NT-PP, PDO1 e PDO2 ao intemperismo natural o processo de degradação foi acelerado com a adição de pró-degradante.
- As condições climáticas contribuíram para o impacto na integridade das amostras já fragilizadas pelo pró-degradante.
- Na avaliação de toxicidade do aditivo orgânico através do teste de germinação não foi constatado influência de toxicidade nas sementes avaliadas.
- Finalmente conclui-se que a amostra PDO2 quando exposta em ambiente de aterro sanitário demonstrou uma aceleração significativa em relação a amostra NT-PP e PDO1, mantendo a processabilidade, as propriedades mecânicas e de permeabilidade semelhante a PDO1. No entanto, para aplicações do não tecido que haja exposição ao intemperismo natural, as amostras com pró-degradante se demonstram fragilizadas no período analisado.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades mecânicas de amostras com pró-degradante após exposição de câmara de UV.
- Analisar as propriedades mecânicas das amostras de nãotecido com aditivo em tempos menores de exposição ao intemperismo natural.
- Avaliar as transições térmicas e resistência à degradação térmica das amostras em cada intervalo em que a amostra foi submetida ao intemperismo natural.
- Analisar o tempo da biodegradação total das amostras com pró-degradante na análise de biodegradação em ambiente simulado de aterro sanitário.
- Avaliar a composição do solo na análise de biodegradação em ambiente simulado de aterro sanitário para avaliação da presença de microplástico.

REFERÊNCIAS

- ABINT – Associação Brasileira das Industrias de Não-tecido e Tecidos Técnicos
ABIPLAST - Associação brasileira da indústria do plástico. Perfil edição especial 50 anos. São Paulo, SP: 2016, p. 16-43.
- ABRUSCI, C.; PABLOS, J. L.; CORRALES, T.; LÓPEZ-MARIN, J.; MARIN, I.; CATALINA, F. Biodegradation of photo-degradable mulching films based on polyethylenes and sterarers of calcium and iron as pro-oxidant additives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 65, p. 451-459, 2011.
- AFINKO, Ensaios e Análises de Caracterização, Conceitos e Definições de Polímeros 11 de junho de 2018. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/dsc-o-que-e-e-para-que-serve/> Acesso em: 01 de dezembro de 2020.
- AFINKO, Fatores que afetam a cristalização de Polímeros 06 de junho de 2019. Disponível em: https://afinkopolimeros.com.br/fatores-que-afetam-a-cristalizacao-de-polimeros/#Impurezas_ou_aditivos/ Acesso em: 05 de fevereiro de 2021.
- AMMALA, A., BATEMAN, S., DEAN, K., PETINAKIS, E., SANGWAN, P., WONG, S., LEONG, K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science* 2011, 36, 1015.
- ANDRES, J. A., PENA, B., BENAVENTE, R., PEREZ, E., CARRADA, M. L. Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene. *Eur Polym. J.* 43, 2357-2370, 2007.
- ARONICA, S.; BONANNO, A.; PIAZZA, V.; PIGNATO, L.; TRAPANI, S. (2009) Estimation of biogas produced by the landfill of Palermo, applying a Gaussian model. *Waste Management*, v. 29, n. 1, p. 233-239
- ARUTHELVI, J., SUDHAKAR, M., ARKATKAR, A., DOBLE, M., BHADYRI, S., UPPARA P. V., *Indian Journal of Biotechnology*, vol 7 pp 9-22, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1984) Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos urbanos – Procedimento, NBR 8.419. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (1997) Aterro de Resíduos Não Perigosos Sólidos – Critérios para Projeto, Implantação e Operação – NBR 13.896. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (2010) Resíduos Sólidos Urbanos – Aterros Sanitários de Pequeno Porte – Diretrizes para Localização, Projeto, Implantação, Operação e Encerramento – NBR 15.849. Rio de Janeiro: ABNT
- ASTM D5488 Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages.

BASTIOLI, C. Handbook of Biodegradable Polymers. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

BATALIOTTI, M. D. Trabalho de Conclusão de Curso. Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

BOGNER, J.; PIPATTI, R.; HASHIMOTO, S.; DIAZ, C.; MARECKOVA, K.; DIAZ, L.; KJELDEN, P.; MONNI, S.; FAAIJ, A.; SUTAMIHARDJA, R.T.M.; GREGORY, R. (2008) Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation). Waste Management Research, v. 26, p. 11-32.

BRANDALISE, RN. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com poli (álcool vinílico), Tese – PPGEM. UFRGS.2008.

BRITO, G. F, AGRAWAL, E. M., MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos / ISSN 1809-8797 / v.6.2 (2011) 127 –139.

CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros Artliber Editora, 2004).

CIENAM. (2020) [servicos-analise-por-gc-ms](http://www.cienam.ufba.br/servicos/analise-por-gc-ms) Disponível em: <http://www.cienam.ufba.br/servicos/analise-por-gc-ms>

COSTA C. Z., ABULQUERQUE M.,BRUM . C., CASTRO A. M. DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA E ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS: UMA REVISÃO. Quím. Nova vol.38 no.2 São Paulo feb. 2015

COUTINHO, B.C; MIRANDA, G.B; SAMPAIO, G.R; De SOUZA, L.B.S; SANTANA, W.J; COUTINHO, H.D.M; A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). Revista Holos, Ano 20, 2004.4. Reddy, C. S. K.; Ghai, R; Rashimi; Kalia, V. C.; Bioresour. Technol. 2003, 87, 137.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber editora, 2008.

DI BELLA, G.; DI TRAPANI, D.; VIVIANI, G. (2011) Evaluation of methane emissions from Palermo municipal landfill: comparison between field measurements and models. Waste Management, v. 31, p. 1820-1826.

DIRVEN, H. A. A. M. e colab. Metabolites of the plasticizer di-(2-ethyl-hexyl)- phthalate in urine samples of workers in polyvinylchloride processing industries. International Archives of Occupational and Environmental Health. v. 64, p. 549-554, 1993.

DOGAN, F. Polypropilene, edited by Fatih Dogan. InTech, 2012.

FACTOR, T. L.; LIMA J. R, S; PURQUERIO LFV; BRANCO, RF; BLAT, SF; ARAÚJO, JAC. 2009. Produtividade e qualidade de tomate em função da cobertura do solo e planta com agrotêxtil. Horticultura Brasileira 27: S606-S612 Volume 27, 2009.

FELTRIM A.L.; CECÍLIO FILHO A.B.; REZENDE B.L.A.; BARBOSA J.C. Produção de chicória em função do período de cobertura com tecido de polipropileno. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 24, no 2, p. 249-254, 2006

FERMINO, D. M. Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nancómpósitos de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma betonita brasileira. Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares - IPEN. São Paulo, p. 119. 2011.

FERNANDES, G. A. Desenvolvimento de espumas semi-rígidas de poliestireno com propriedades oxi-biodegradáveis. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC, 120 p. Florianópolis, 2009.

FERREIRA, A.G.; BORGHETTI, F.; Germinação: do básico ao aplicado. Porto Alegre, Artmed, 520p. 2004.

GACHTER, H.; MULLER, F. Plastics additives handbook, 2nd. ed. Munich: Hanser Publishers. 1988. 790p

Globalmethane.org. Global Methane Initiative (2013). Partner Sector Action Plans (Canada). Disponível e:
https://www.globalmethane.org/documents/landfills_cap_canada.pdf

GOMES, R. C. Interação Solo-reforço Mecanismo de Ruptura em Solos Reforçados com Geotêxteis (1993). Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 294 p.

HARTMANN, N. B.; RIST, S.; BODIN, J.; JENSEN, L. H.; SCHMIDT, S. N.; MAYER, P.; BAUN, A.; Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. Integrated Environmental Assessment and Management 2017, 13, 3.

HRAD, M.; HUBER-HUMER, M.; WIMMER, B.; REICHENAUER, T.G. (2012) Design of top covers supporting aerobic in situ stabilization of old landfills – an experimental simulation in lysimeters. Waste Management, v. 32, n. 12, p. 2324-2335.

INNOCENTI, F. D. Biodegradation Behaviour of Polymers in the Soil. In: BASTIOLLI, C Handbook of biodegradable polymers. United Kingdon: Rapra Technology Limited, p.57-108, 2005.

JANSEN, J. F. G. A.; GIJSMAN, P. International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT). WO 2008006492 A1. Process for improving the biodegradability of a polymer. 2008.

JAKUBOWICZ, I. Evaluation od degradability of biodegradable polythylene, Polym. Degrad. Stab. 80 (2003) 39-43

JIKAN, S. S. Evaluation on flow behavior of polypropylene/kaolin composites at high shear stress. Phd Thesis, Universiti Sains Malaysia, 2010).

KACZMAREK H, PODGORSKI A, BAJER K. Photochemical reactions in poly(vinyl chloride)/ poly(vinyl alcohol) blends. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 171, p. 187-195, 2005.

KARAMANLIOGLU, M; PREZIOSI, R; ROBSON, GD. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. Polymer Degradation and Stability, Volume 137, página 122-130, ano 2017 ISSN 0141-3910. 2017

KARGER-KOCSIS, J. Polypropylene: structure and morphology, Chapman and Hall, Cambridge, 1995.

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. C. Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system. J. Appl. Polym. Sci 90 (2001) 2309-2316

KLEIN, J.M. "Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição". 2010. 188f. Dissertação (mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul – RS, 2010).

KYRIKOU, I.; DEMETRES, B.; HISKAKIS, M.; BABOU, Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants. Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, p. 2237-2252, 2011.

LANCELOT C. J.; MORIYAMA, C. Anaerobic biodegradation of conventional thermoplastics as induced by organic additives. Plastics Environmental Council. December 04, 2010

LOPES C. V. A., ALBUQUERQUE G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. UFPR, 2018. Saúde Debate. Rio de Janeiro, Volume 42, nº 117, 2018

MANO, E.B. e MENDES, L.C. Introdução a Polímeros, São Paulo: Editora Edgar Blücher, 1999.

MARTINEZ JG, BENAVIDES R, GUERRERO C, REYEYS BE – UV sensitization of polyethylenes for grafting of maleic anhydride – Polymer degradation and stability, 86, p. 129-134, 2004.

MATHEUS, E. Efeitos do Envelhecimento Acelerado e do Dano Mecânico Induzido no Desempenho e Durabilidade de Alguns Geossintéticos. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 284 p. (2002)

MEDEIROS, JF; SILVA, MCC; CÂMARA NETO, FG; ALMEIDA, AHB; SOUZA, JO; NEGREIROS, MZ; SOARES, SPF. 2006. Crescimento e produção de melão cultivado sob cobertura do solo e diferentes frequências de irrigação. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 10: 792-797

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

MONTAGNA L. S. *Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente biodegradável*. Tese de Doutorado. PPGEM - UFRGS, 2014.

Norma ABNT NBR 15448-1. *Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia*.

Norma ASTM D6400-04. *Standard Specification for Compostable Plastics*.

OLIVATTO, G. P.; CARREIRA, R.; TORNISIELO, V. L.; MONTAGNER, C. C.* *Microplásticos: Contaminantes de Preocupação Global no Antropoceno Rev. Virtual Quim.*, 2018

OTTO, R.F.; REGHIN, M.Y.; TIMOTIO P. C.; PEREIRA A.V.; MADUREIRA, A.2000. *Respostas produtivas de duas cultivares de morango cultivadas sob “não tecido” de polipropileno no município de Ponta Grossa - PR*. In: Congresso Brasileiro de Olericultura, 40. São Pedro, ABH. *Horticultura Brasileira, Brasília vol. 18, Suplemento*, p. 210-221

PEREIRA, A.V.; OTTO, R.F.; REGHIN, M.Y. 2003. *Resposta do feijão-vagem cultivado sob proteção com agrotêxtil em duas densidades de plantas*. *Horticultura Brasileira, Brasília, v. 21, no 3, p. 564-569*.

PORTILLO, F.; YASHCHUK, O.; HERMIDA, E. *Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxodegradable polyethylene*. *Polymer Testing*. Volume 53. 2016

PRATA, J. C. *Airborne microplastics: Consequences to human health? Environmental Pollution* 2018, 234, 115.

QIN, Y. *A brief description of the manufacturing processes for medical textile materials*. *Medical Textile Materials*. Woodhead Publishing. Vol 1, 43-54; 2016

RABELLO, M. S. *Aditivos de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*. *Progress in Materials Science*. V. 50, n. 8, 2005.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; P. FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M *Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(Hidroxibutirato), Polib-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em Solo Compostado*. *Revista Polímeros v.12 n.4, São Carlos, 2002*.

ROSA, D. S.; GRILLO, D.; BARDI, M. A. G.; CALIL, M. R.; GUEDES, C. G. F.; RAMIRES, E. C. FROLLINI, E. *Mechanical, thermal and morphological characterization of polypropylene/biodegradable polyester blends with additives*. *Polymer Testing*, Vol. 28, p. 836-842, 2009.

ROSA, D.S.; LOTTO, N.T. E GUEDES, C.G.F. (2004) - The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). *Polymer Testing*, vol. 23, n. 1, p. 3-8.

SALGADO, J. A. A. Controle das brocas dos frutos no cultivo orgânico do tomateiro por meio de cobertura com manta de agrotêxtil. 2013. 42 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Orgânica). Instituto de Agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013

SANTANA R. M. C.; MANRICH S. Synthetic paper from plastic waste: Influence of a surface treatment with corona discharge, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, 3420–3427 (2009)

SANTOS, F., 2012. Análise do crescimento, produção e qualidade de melão cantaloupe, em cultivo protegido temporariamente com agrotêxtil em Mossoró-RN. Mossoró: UFERSA. 137p. (Tese doutorado).

SILVA, R.S.P.; SENO, S.; SELEGUINI, A.; FARIA Jr., M.J.A. 2011. Tempo de cobertura com agrotêxtil em híbridos de tomateiro de crescimento determinado em condições de cultivo protegido. *Cultura Agronômica*, Araçatuba, v. 20, nº 01, p. 15-27

SOUZA, P. C. F. M. Degradação Estética do Polipropileno na Indústria Automobilística. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Pós-Graduação. REDEMAT – UFOP / UEMG, 2019.

SPOKAS, K.; BOGNER, J.; CHANTON, J.P.; MORCET, M.; ARAN, C.; GRAFF, C.; GOLVAN, Y.M.L.; HEBE, I. (2006) Methane mass balance at three landfill sites: what is the efficiency of capture by gas collection systems? *Waste Management*, v. 26, n. 5, p. 516-525.

STAUB, M.J.; MARCOLINA, G.; GOURC, J.P.; SIMONIN, R. (2011) An incremental model to assess the environmental impact of cap cover system on MSW landfill emissions. *Geotextiles and Geomembranes*, v. 29, n. 3, p. 298-312.

THITITHAMMAWONG, A., NAKASON, C., SAHAKARO, K. and NOORDERMEER, J.W.M. 2007. Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends. *Polymer Testing*, 26, 537-546.

THOMPSON, R. C.; OLSEN, Y.; MITCHELL, R. P.; DAVIS, A.; ROWLAND, S. J.; JOHN, A. W.; RUSSELL A. E.; Lost at sea: where is all the plastic? *Science* 2004, 304, 5672

TUBINO, N. 2013. Agrotóxicos: o perigo eterno. www.cartamaior.com.br Acessado em 06 de outubro de 2013.

VAN WEZEL, A .P.; e colab. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 46, p. 304-321, 2000.

YANG, N.; DAMGAARD, A.; LÜ, F.; SHAO, L.M.; BROGAARD, L.K.S.; HE, P.J. (2014) Environmental impact assessment on the construction and operation of municipal solid waste sanitary landfills in developing countries: China case study. *Waste Management*, v. 34, n. 5, p. 929-937.