

ÁREA TEMÁTICA: GESTÃO AMBIENTAL

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE PRÓ-DEGRADANTES EM FILMES DE PEAD/PEBD PROCESSADOS POR EXTRUSÃO-SOPRO

João Augusto Osório Brandão¹ (jaobrandao@yahoo.com.br), Ruth Marlene Campomanes Santana¹ (ruth.santana@ufrgs.br), Edson Luiz Francisquetti² (edson.francisquetti@farroupilha.ifrs.edu.br)

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre

² Instituto Federal do Rio Grande do Sul – Campus Farroupilha

RESUMO

O polietileno (PE) é um dos polímeros mais utilizados no mundo, principalmente na produção de embalagens descartáveis, como as sacolas. O baixo custo e a facilidade de processamento dos diferentes tipos de polietileno favorecem a sua escolha. Em contrapartida, por ser um polímero poliolefínico, apresenta baixa degradabilidade, resultando no seu acúmulo, junto a outros materiais plásticos, no meio ambiente, razão de preocupação de governos e ambientalistas. Como forma de reduzir a problemática, tem-se adicionado aditivos pró-degradantes ao polietileno, durante o seu processamento para facilitar a sua degradação abiótica. Sabe-se que o polímero e o aditivo são expostos a altas temperaturas e cisalhamento mecânico na presença do ar durante o processo de extrusão, o que poderia iniciar a sua degradação termomecânica oxidativa. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é avaliar algumas das propriedades que podem ser alteradas quando uma mistura de polietilenos é extrusada com a incorporação de aditivos pró-degradantes. Os materiais utilizados foram: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), e como pró-degradantes o aditivo comercial d2wTM e a benzoína. As propriedades avaliadas neste trabalho foram: superfície (ângulo de contato), óticas (coloração e transparência) e térmica (DSC). Resultados deste estudo indicam que a benzoína acelera o processo de degradação abiótica do PE e que este composto químico pode ser um possível agente pró-degradante de natureza orgânica a ser usado no futuro para sacolas.

Palavras-chave: filmes poliolefínicos, d2wTM, benzoína.

INFLUENCE OF THE INCORPORATION OF PRO-DEGRADANTS IN HDPE/LDPE FILMS PROCESSED BY BLOW EXTRUSION

ABSTRACT

Polyethylene (PE) is one of the most used polymers in the world, mainly in the production of disposable packaging, such as bags. The low cost and the ease of processing the different types of polyethylene favor your choice. On the other hand, as it is a polyolefinic polymer, it presents low degradability, resulting in its accumulation, together with other plastic materials, in the environment, which is a concern of governments and environmentalists. As a way of reducing the problem, pro-degrading additives have been added to polyethylene, during its processing, to facilitate its abiotic degradation. It is known that the polymer and the additive are exposed to high temperatures and mechanical shear in the presence of air during the extrusion process, which could initiate its oxidative thermomechanical degradation. In this sense, the objective of the present work is to evaluate some of the properties that can be changed when a mixture of polyethylene is extruded with the incorporation of pro-degrading additives. The materials used were: high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), and the commercial additive d2wTM and benzoin were used as pro-degrading. The properties evaluated in this work were: surface (contact angle), optical (color and transparency) and thermal (DSC). Results of this study indicate that benzoin accelerates

the process of abiotic degradation of PE and that this chemical compound may be a possible pro-degrading agent of organic nature to be used in the future for bags.

Keywords: polyolefinic films, d2wTM, benzoin.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros constituem uma importante classe de materiais e, na atualidade, é difícil se imaginar a vida humana sem a sua presença. Cada vez mais versáteis, têm participação importante nos mais diversos tipos de indústrias, tais como têxtil, automobilística, aeronáutica e alimentícia, na qual se fazem importantes na produção de embalagens para acondicionamento e transporte dos alimentos (DE PAOLI, 2009). Assim, são utilizados na produção de itens duráveis, como na produção de para-choques de automóveis, revestimentos internos de aeronaves, roupas e demais tecidos, bem como na produção de itens não duráveis, de uso único, tais como sacos e sacolas descartáveis.

No entanto, o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente, principalmente embalagens descartáveis, tais como sacolas e demais sacos, tem sido motivo de preocupação de muitos governos e ambientalistas. Em muitos lugares ao redor do mundo, o uso de sacolas plásticas, por exemplo, foi proibido ou restringido (SELKE et al., 2015). Restrições semelhantes também são observadas em algumas cidades do Brasil. A partir de 1970 tornou-se muito evidente o quão danosas as embalagens plásticas são à vida animal (SCOTT, 2010).

Um dos polímeros mais utilizados na fabricação de embalagens plásticas, inclusive sacolas descartáveis, é o polietileno. Filmes dos diferentes tipos de polietileno possuem boas propriedades mecânicas (MARTÍNEZ-ROMO et al., 2015), são fáceis de serem processados e apresentam baixo custo (SIRACUSA et al., 2008). Por se tratar de um polímero poliolefínico, cuja composição se baseia em átomos de carbono e hidrogênio, são considerados materiais pouco reativos e, por este motivo, de baixa degradabilidade. Estima-se que os resíduos plásticos se acumulem no meio ambiente a uma taxa de 25 mil toneladas por ano (VÁZQUEZ-MORILLAS et al., 2016) e as sacolas possuem importante percentual nessa contaminação ambiental.

Uma das propostas para redução da problemática trazida pelo acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente tem sido a utilização de embalagens produzidas a partir de polímeros biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis são aqueles que, quando descartados de maneira e em ambiente adequados, são utilizados como nutrientes por microrganismos, tais como bactérias, fungos ou algas, com consequente produção de CO₂, H₂O, CH₄ e biomassa (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Porém, polímeros biodegradáveis possuem maior custo, maior dificuldade para processamento e obtenção.

Outra saída tem sido a utilização de aditivos conhecidos como pró-degradantes. Comumente incorporados às poliolefinas durante o seu processamento, tais como polipropileno e polietileno, são substâncias químicas que favorecem a degradação oxidativa do polímero, com quebra de cadeia e oxidação dessas porções menores que, em um segundo momento, poderiam ser utilizadas como fonte de nutrientes por microrganismos (ALDAS et al, 2018). A degradação oxidativa do polietileno contendo pró-degradante pode ser acelerada por radiação ultravioleta, denominada fotodegradação, ou submissão a temperaturas mais elevadas, em processo chamado de termooxidação. Posterior ao processo abiótico, já com cadeias menores e oxidadas, o polímero poderia ser assimilado por microrganismos, no processo biótico. Por esse motivo, esse polietileno pode ser classificado como oxi-biodegradável (GOMES et al., 2014).

Adicionados com percentual em massa entre 1 e 5%, os aditivos pró-degradantes são, em geral, produzidos usando-se sais orgânicos metálicos de ferro, magnésio, níquel e cobalto (ALDAS et al, 2018). Um exemplo deste tipo de aditivo é o d2wTM, cuja caracterização demonstrou ser composto, principalmente, por sais orgânicos de manganês (MONTAGNA, 2014). Uma preocupação com relação a esses aditivos é a possibilidade de contaminação do meio ambiente com os metais em questão. Atualmente, algumas empresas já disponibilizam aditivos livres dos mesmos, totalmente orgânicos, para comercialização. Por ter propriedades que a fazem se comportar como aditivo pró-degradante, a benzoina tem sido alvo de investigação em grupo de pesquisa do LAPOL/UFRGS na aditivação de plásticos.

Sendo assim, é possível que filmes de PEAD (Polietileno de alta densidade) com PEBD (Polietileno de baixa densidade) processados por extrusão-sopro, tais como os usados na fabricação de sacolas, tenham suas propriedades alteradas, uma vez que o processamento se dá em altas temperaturas, na presença de oxigênio do ar e cisalhamento mecânico. Resistência mecânica, propriedades óticas, térmicas e de superfície, são alguns exemplos importantes dessas propriedades. É importante conhecer quais e o quanto as propriedades do filme são alteradas quando o processamento se dá na presença de aditivos pró-degradantes.

2. OBJETIVO

Avaliar como a incorporação do pró-degradante d2w™ ou benzoína influenciam nas propriedades de superfície (ângulo de contato), óticas (coloração e transparência) e térmica (DSC) de filmes tubulares de misturas PEAD/PEBD (90/10) processados por extrusão-sopro.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Para realização deste trabalho, foram utilizados:

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD), de *grade* HE 150, produzido pela Braskem, doado pelo IF/RS – Campus Farroupilha,
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), de *grade* EB 853/72, produzido pela Braskem, doado pelo IF/RS – Campus Farroupilha,
- Aditivo d2w™, em *masterbatch*, doado pela empresa ERPLASTI Indústria e Comércio de Plásticos EIRELI,
- Benzoína, da Merck KGaG, com grau de pureza superior a 99%.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos polímeros usados na obtenção dos filmes com e sem os aditivos.

Tabela 1 – Propriedades dos polímeros utilizados

Tipo de Polietileno	Grade comercial (Braskem SA)	Índice de fluidez (g/10min)	Densidade (g/cm ³)
PEAD	HE 150	1,0 (190°C/2,16kg)	0,948
PEBD	EB 853/72	2,7 (190°C/2,16kg)	0,923

O presente trabalho foi realizado em duas fases: na primeira foi feito o processamento dos filmes de PEAD/PEBD e na segunda a caracterização dos filmes sem e com pró-degradantes.

3.2. Processamentos dos filmes de PEAD/PEBD

Foram produzidos três filmes de PEAD/PEBD, com proporção mássica de 90/10. O primeiro, constituído apenas por PEAD e PEBD, foi nomeado como PEAD/PEBD_Puro. O segundo, aditivado com 1% de benzoína, foi nomeado como PEAD/PEBD+Benzoína e o terceiro, aditivado com 1% do aditivo comercial d2w™, foi nomeado como PEAD/PEBD+d2w™.

O processamento foi realizado em uma extrusora monorosca da marca SEIBT, modelo ES 35-FR, com cinco zonas de aquecimento, 40 mm de diâmetro de matriz e 35 mm de diâmetro de rosca. Os três filmes foram processados com os mesmos parâmetros de temperatura, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Temperaturas de processamento

Zona	Temperaturas (°C)
1	120
2	150
3	175
4	185
5 (Cabeçote) / Matriz	210

A razão de sopro foi mantida constante durante todo o processamento dos três filmes, que foi feito seguindo a ordem: primeiro, o filme PEAD/PEBD_Puro; segundo, o filme PEAD/PEBD+d2wTM e em terceiro, o filme PEAD/PEBD+Benzoína. A razão de sopro foi ajustada com a injeção de ar no balão.

As velocidades da rosca, dos rolos puxadores e do bobinador foram ajustadas sobre o percentual de suas respectivas potências, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Rotações dos motores da extrusora

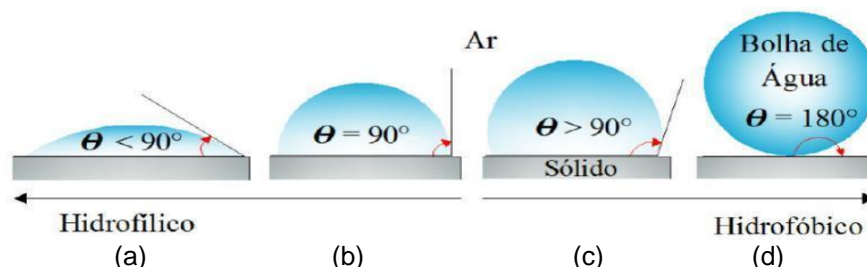
Motor	Percentual de potência utilizado (%)	Potência (kW)
Rosca	42,16	5,516
Puxadores	55,70	0,37
Bobinador	14,80	0,37

3.2. Ensaio de caracterização

3.2.1. Ângulo de contato

O ensaio de ângulo de contato foi realizado usando-se como líquido a água deionizada. A análise permite a determinação da hidrofília ou hidrofobia do substrato (filme). Para cada filme foram realizadas 10 repetições, na quais as gotas de água foram colocadas sobre a superfície. As imagens foram obtidas a partir de um microscópio da marca Knup, modelo Kp-8012 e os ângulos de contato determinados a partir do *software SurfTens 4.3*. A Figura 1 mostra as possibilidades de do formato das gotas e dos ângulos de contato em função das características da superfície do substrato (hidrofílico ou hidrofóbico).

Figura 1 - Ângulos de contato da água em sólidos hidrofílicos e hidrofóbicos: (a) $\theta < 90^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta > 90^\circ$, (d) $\theta = 180^\circ$, (a) $\theta = 90^\circ$, (VERAS, 2010).



Quando este se situar entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (Figura 1 a), diz-se que o líquido molha a superfície do sólido (superfície hidrofílica); entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (Figura 1c), considera-se que o líquido não molha o sólido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$, e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases (o líquido não apresenta molhabilidade, característica de superfície hidrofóbica).

3.2.2. Colorimetria

A análise colorimétrica foi realizada a partir do Sistema Lab, tendo sido, também, determinado o brilho dos filmes. Foi utilizado um instrumento de marca BYK - Gardner, modelo *Spectro-guide 45/0 gloss/ Spectro-guide sphere gloss*. Por se tratar de filmes extremamente finos, as medidas foram feitas em 6 pontos aleatórios na superfície dos mesmos dispostos nos rolos nos quais estavam acondicionados.

No sistema de coordenadas Lab, tem-se que:

L: é o eixo da luminância, que se refere à percepção humana da luminosidade. Numa escala de 0 a 100, sendo 0 o preto absoluto e 100 o branco.

a: é o eixo que vai do verde até o vermelho, sendo valores negativos tendendo ao máximo de verde e positivos ao máximo de vermelho;

b: é o eixo que vai do azul até o amarelo, sendo os valores negativos tendendo ao azul e positivos tendendo ao amarelo.

3.2.3. Transparência

Para a determinação da transparência dos filmes foram consideradas amostras com espessuras aproximadas de 30 µm. A propriedade foi determinada de maneira visual, através da facilidade de leitura de textos através dos filmes analisados. As amostras foram classificadas da mais transparente para a menos transparente.

3.2.4. DSC - Calorimetria exploratória diferencial

A análise térmica por DSC foi realizada em instrumento da marca Perkin Elmer, modelo DSC 6000 – *Differential Scanning Calorimeter*, sob taxa de aquecimento/resfriamento de 20°C/min e fluxo de nitrogênio a 50 mL/min, na faixa de temperatura entre 30°C e 180°C. Foi realizado um primeiro aquecimento para que fosse apagado o histórico térmico dos filmes poliméricos. Após, foi realizado um resfriamento, no qual foi observada a cristalização e, em seguida, um segundo aquecimento para determinação da temperatura de fusão (T_m) e da entalpia de fusão (ΔH_f).

Os dados foram extraídos dos gráficos plotados pelo software do instrumento e, a partir da Equação 1, foi determinado o índice de cristalinidade dos filmes.

$$X_c = [\Delta H_f / \Delta H_f^0] / 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

na qual:

X_c = índice de cristalinidade (em %)

ΔH_f = calor de fusão da amostra

ΔH_f^0 = calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino

Para o calor de fusão (ΔH_f^0) do polímero 100% cristalino, considerando o filme sendo constituído de 90% de PEAD, foi utilizado o valor de 293J/g, valor mais frequentemente utilizado na literatura (CANEVALORO, 2003).

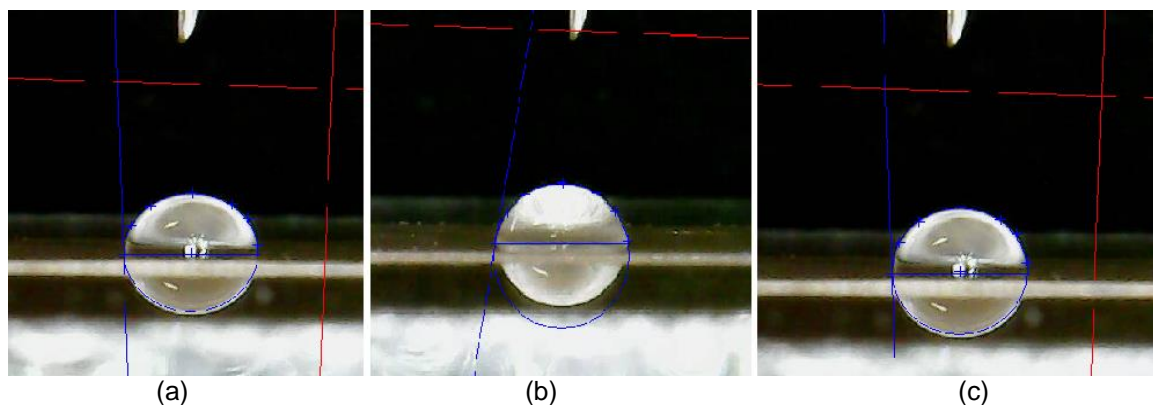
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em seguida ao processamento por extrusão-sopro, foram realizados os ensaios de caracterização dos filmes, cujos resultados são apresentados a seguir.

4.1. Ângulo de contato:

A Figura 2 mostra as imagens das gotas de água na superfície dos filmes, na qual é possível visualizar as diferenças entre os contornos das gotas e os ângulos de contato para cada um dos filmes. Observa-se que a gota com o filme PEAD/PEBD+Benzoína (Fig. 2b) se encontra mais espalhada na superfície do que as outras, indicando que sua superfície é mais hidrofílica.

Figura 2 – Imagens de gotas de água deionizada dispostas sobre os filmes analisados: (a) PEAD/PEBD_Puro (b) PEAD/PEBD+Benzoína (c) PEAD/PEBD+d2W™.



Os resultados da medição do ângulo de contato com a superfície dos filmes são descritos na Tabela 4.

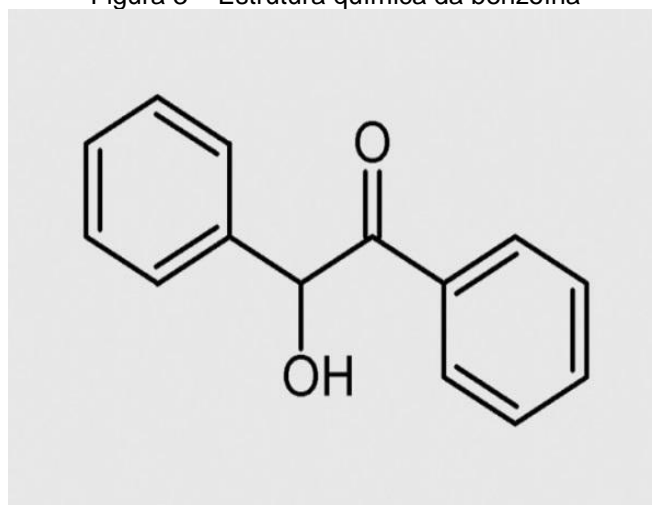
Tabela 4 – Ângulos de contato da superfície dos filmes avaliados

Amostra	Ângulo de contato (°)
PEAD/PEBD_Puro	92,54 ± 2,08
PEAD/PEBD+Benzoína	79,33 ± 1,58
PEAD/PEBD+d2w TM	92,64 ± 3,10

Observa-se que os valores médios dos ângulos de contato da superfície dos filmes PEAD/PEBD_Puro e PEAD/PEBD+d2wTM são superiores a 90° e o filme de PEAD/PEBD+Benzoína foi o único que apresentou uma diminuição no valor do ângulo de contato, sendo este de 79,33°.

Avaliando este resultado, é possível perceber que, quando o PE é aditivado com o pró-degradante d2wTM, a hidrofobicidade do filme é pouco alterada. Entretanto, quando o filme é aditivado com benzoína, observa-se que o ângulo de contato é inferior a 80°, sendo este mais hidrofílico em relação aos outros dois filmes. Isso indica uma possível influência da benzoína na interação do filme com a água deionizada. A molécula de benzoína, presente no filme PEAD/PEBD+Benzoína, possui um grupo carbonila e um grupo hidroxila, capazes de estabelecer ligações secundárias de hidrogênio com as moléculas de água, o que pode justificar a molhabilidade do filme. A estrutura química da benzoína é demonstrada na figura 3.

Figura 3 – Estrutura química da benzoína



4.2. Colorimetria:

Por se tratar de filmes extremamente finos, com espessuras próximas a 30 µm, as leituras de suas colorações foram feitas diretamente sobre os rolos de filmes. Os resultados obtidos para a coloração no sistema Lab, bem como o brilho, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Coloração do sistema Lab das amostras avaliadas

Amostra	a	b	L	Brilho
PEAD/PEBD_Puro	-0,29 ± 0,06	-1,35 ± 0,10	89,54 ± 0,11	31,9 ± 5,2
PEAD/PEBD+Benzoína	-1,17 ± 0,15	3,07 ± 0,31	92,65 ± 0,66	19,2 ± 4,2
PEAD/PEBD+d2w TM	-0,41 ± 0,03	-0,45 ± 0,06	89,12 ± 0,52	32,1 ± 5,9

Na colorimetria, será considerada a análise dos parâmetros “a”, “b” e o brilho, já que o parâmetro “L” não apresentou mudanças significativas. As amostras PEAD/PEBD_Puro e

PEAD/PEBD+d2w apresentaram o parâmetro “b” com valores negativos, o que demonstra uma tendência à cor azulada. Há uma pequena variação entre eles, indicando que o filme PEAD/PEBD+d2w pode ter sofrido alguma degradação no processamento, porém irrelevante, sem observação da tendência ao amarelo. Para o filme PEAD/PEBD+Benzoína, a diferença do parâmetro “b” para o filme PEAD/PEBD_Puro é bastante considerável, indicando coloração amarelada, visível a olho nu. Este amarelamento pode ser observado, também, na análise do parâmetro “a”, já que o filme PEAD/PEBD+Benzoína se aproxima mais do verde em relação aos outros dois filmes, e sabe-se que a mistura do azul e amarelo resulta no verde. Conforme RABELLO (2000), qualquer mudança indesejável das propriedades de um sistema polimérico indica a sua degradação. As consequências da degradação podem ser variadas, mas inclui a alteração de aspectos físicos, tal como o amarelamento. É possível que a benzoína tenha influenciado a quebra de cadeias do polietileno durante o processamento e já iniciado o processo de degradação do polímero.

Com relação ao brilho, a aditivção com d2wTM não acarreta alteração, diferentemente do que se verifica em filme aditivado com benzoína que, além de amarelo, se apresentou mais fosco (com 30% de perda de brilho quando comparado ao filme sem aditivo). Dependendo da finalidade do filme, essa variação de brilho faria com que o filme fosse desaprovado para uso.

4.3. Transparência:

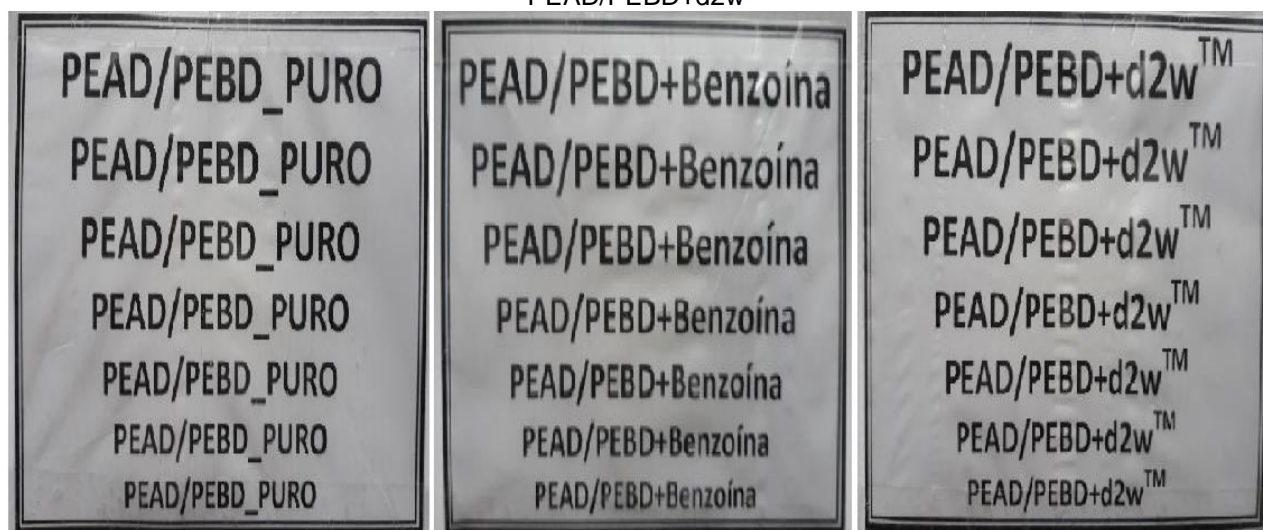
Os filmes foram classificados em ordem de transparência, sendo o primeiro o mais transparente e o terceiro o menos transparente. A classificação é descrita na Tabela 6.

Tabela 6 – Classificação dos filmes quanto à transparência

Amostra	Ordem de transparência
PEAD/PEBD_Puro	Primeiro
PEAD/PEBD+Benzoína	Terceiro
PEAD/PEBD+d2w TM	Segundo

A figura 4 apresenta as fotografias dos filmes sobre a superfície de papel impresso, para demonstrar como a análise foi realizada. Ressalta-se que a diferença de transparência se demonstrou bastante discreta, mas possível de ser visualizada.

Figura 4 – Transparência dos filmes PEAD/PEBD - (a) PEAD/PEBD_PURO, (b) PEAD/PEBD+Benzoína, (c) PEAD/PEBD+d2wTM



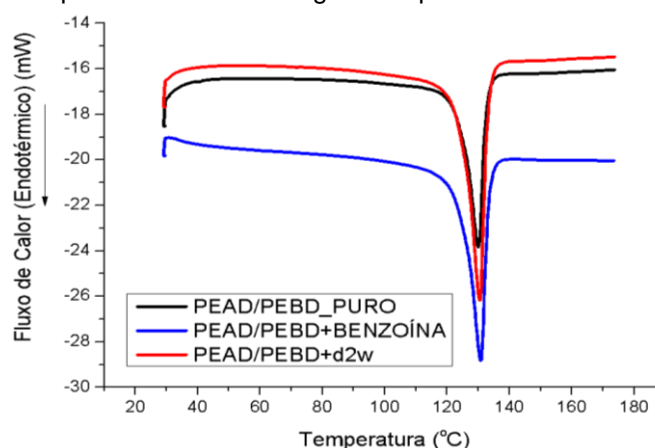
O filme PEAD/PEBD_Puro foi o mais transparente, mesmo que de maneira discreta com relação ao filme de PEAD/PEBD+d2wTM, o segundo mais transparente. O *data sheet* do PEAD utilizado indica que o filme produzido a partir dos *pellets* do polímero geraria um filme de alta transparência, tal como foi observado.

Já para o filme PEAD/PEBD+Benzoína, a transparência foi um pouco prejudicada pela presença do composto químico benzoína. Uma possível explicação pode ser o aumento do índice de cristalinidade, como pode ser observado na análise de DSC, e consequente diminuição da fase amorfa, o que explica redução da transparência.

4.4. DSC – Calorimetria exploratória diferencial:

Os resultados da análise por DSC das amostras avaliadas são apresentados na Figura 5, em gráfico do fluxo de energia em função da temperatura.

Figura 5 – Curvas sobrepostas de DSC no segundo aquecimento das amostras de PEAD/PEBD



A partir das curvas endotérmicas da figura 5, foram extraídas as temperaturas e entalpias de fusão. Em seguida, foi determinado o índice de cristalinidade (X_c) de cada um dos filmes, a partir da Equação 1. Tais informações são apresentadas na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Valores obtidos a partir da análise de DSC do segundo aquecimento

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PEAD/PEBD_Puro	130,0	125,22	42,74
PEAD/PEBD+Benzoína	131,0	140,46	47,94
PEAD/PEBD+d2w TM	130,6	119,03	40,62

Os filmes de PEAD/PEBD+d2wTM e PEAD/PEBD_Puro apresentaram poucas diferenças nas características térmicas, indicando que as propriedades dos filmes foram pouco alteradas pelo processamento por extrusão de filme tubular na presença do aditivo d2wTM, confirmando os resultados anteriormente mostrados (ângulo de contato e propriedades ópticas).

Já para o filme PEAD/PEBD+Benzoína, é possível verificar um aumento da entalpia de fusão e do índice de cristalinidade quando comparado ao filme PEAD/PEBD_Puro. Possivelmente, pode ter ocorrido o início do processo de degradação termomecânica oxidativa do polietileno. Segundo CORTI (2010), a degradação de polímeros ocorre, principalmente, na sua fase amorfa, com oxidação e a redução do tamanho das cadeias. Quando os polímeros são submetidos a eventos que podem favorecer esse processo, tais como o processamento por extrusão e o primeiro aquecimento da análise de DSC, restam na matriz cadeias menores e com maior facilidade de cristalização, o que pode justificar o aumento do índice de cristalinidade do filme PEAD/PEBD+Benzoína quando comparado aos demais, uma vez que todos os filmes foram submetidos às mesmas condições. Esse resultado é corroborado, também, por estudos de OJEDA et al. (2009). Um aumento da cristalinidade e, conseqüentemente, redução da fase amorfa, reduz a

transparência do filme e aumenta a sua opacidade, tal como observado no ensaio de transparência desse filme.

5. CONCLUSÃO

Os pró-degradantes utilizados na produção de sacolas plásticas de polietileno ainda requerem muitos estudos, inclusive no que se refere aos impactos ambientais causados por sua própria utilização, uma vez que muitos deles são compostos por sais orgânicos de metais pesados que podem contaminar o solo e a água. Além disso, é necessário avaliar todas as propriedades dos filmes poliméricos que podem ser alteradas durante o seu processamento com esses aditivos.

A partir desse estudo foi possível observar que o aditivo comercial d2wTM altera muito pouco as propriedades avaliadas. O ângulo de contato, propriedades óticas (coloração e transparência) e índice de cristalinidade sofrem pouca alteração quando se compara o filme de PEAD/PEBD+d2wTM com o filme PEAD/PEBD_Puro.

Já o filme de PEAD/PEBD+Benzoína teve todas as propriedades analisadas alteradas de maneira considerável. O ângulo de contato, ao contrário do que foi observado para o filme PEAD/PEBD_Puro, demonstrou certa hidrofília, contrário ao que era esperado para um filme extrusado com o PEAD utilizado, indicando possível estabelecimento de ligações secundárias de hidrogênio entre a benzoína incorporada ao filme e as moléculas de água. A cor do filme processado com benzoína tende ao amarelo, indicando um possível início do processo de degradação, o que também alterou a sua transparência, tendo sido classificado como o menos transparente daqueles analisados. A análise de DSC indica, também, que o processo de degradação do filme pode ter se iniciado no processamento por extrusão, uma vez que o polímero apresenta maior índice de cristalinidade.

Outros estudos precisam, ainda, ser realizados para avaliar a real eficácia dos aditivos pró-degradantes. É necessário que estes compostos químicos promovam a efetiva formação de cadeias que sejam assimiláveis por microrganismos para que os filmes sejam classificados como oxibiodegradáveis. Do contrário, o processo de degradação abiótica favorecida pela presença de tais pró-degradantes pode estar apenas contribuindo para a fragmentação dos filmes e formação dos microplásticos.

● REFERÊNCIAS

ALDAS, M.; PALADINES, A.; VALLE, V.; PAZMIÑO, M.; QUIROZ, F. Effect of the Prodegradant-Additive Plastics Incorporated on the Polyethylene Recycling. *International Journal of Polymer Science*. V.2018, p.1–10, 2018.

CANEVAROLO, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003, 257 p.

CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; IMAM, S. H.; CHIPELLINI, E. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing prooxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, V. 95 (6), p. 1106–1104, 2010.

DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2008. p.13, 257.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quím. Nova*. V. 29, no. 4, p. 811-816, 2006.

GOMES, L.B.; KLEIN, J.M.; BRANDALISE, R.N.; ZENI, M.; ZOPPAS, B.C.; GRISA, A.M.C. Study of oxo-biodegradable polyethylene degradation in simulated soil. *Material research*. V. 17 (Supl. 1). p. 121 – 126, 2014.

MARTÍNEZ-ROMO, A.; GONZÁLEZ-MOTA, R.; SOTO-BERNAL, J.J.; ROSALES-CANDELAS, I. Investigating the degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO films under UV-B radiation. *Journal of Spectroscopy*, V. 2015, Article ID 586514, p. 1–6, 2015.

MONTAGNA, L.S. Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável. Porto Alegre, 84 p.86, 2014. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

OJEDA, T.F.M.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.C.; JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer degradation and Stability*. V. 94, p. 965-970, 2009.

RABELLO, M.S. Aditivação de polímeros. São Paulo. Artliber Editora, 2000. 31 p.

SCOTT, G. “Green” polymers. *Polymer Degradation and Stability*, V. 68, p. 1-7, 2010.

SELKE, S, AURAS, R., NGUYEN, T.A., AGUIRRE E.C., CHERUVATHUR, R. , LIU, Y., Evaluation of Biodegradation-Promoting Additives for Plastics. *Environmental Science&Technology*, V. 49, nº. 6, pp. 3769–3777, 2015.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P; ROMANI, S.; ROSA, M.D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science E Technology*. V.19, p. 634-643, 2008.

VÁZQUEZ-MORILLAS, A., BELTRAN-VILLAVICENCIO, M., ALVAREZ-ZEFERINO, J.C., OSADA-VELÁZQUEZ M.H.; MORENO, A.; MARTINEZ, L.; YAÑES, J.M., Biodegradation and Ecotoxicity of Polyethylene Films Containing Pro-Oxidant Additive. *Journal of Polymers and the Environment*, V. 24, no. 3, p. 221–229, 2016.

VERAS, M. M. Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação. Recife, 64 p., 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.