

## A INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS NA DEGRADAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA DO POLÍMERO BIODEGRADÁVEL ECOFLEX®

Patricia N. S. Poveda<sup>1\*</sup>, Hamilton M. Viana<sup>2</sup>, Leonardo G. A Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN – SP (patricianegrini@usp.br)

<sup>2</sup>Fundação de Santo André – FSA/FAENG - SP

**Resumo**– De modo geral, os materiais termoplásticos são sensíveis à radiação ultravioleta (UV), a qual acarreta mudanças em suas estruturas químicas, afetando propriedades mecânicas e características de aparência. A radiação ultravioleta (10-400nm), em especial na faixa entre 290-400nm, é extremamente agressiva aos materiais plásticos resultando na quebra de cadeias e/ou reticulação. Para aplicações agrícolas, são fatores críticos para envelhecimento: a radiação solar total, temperatura, umidade relativa do ar, esforço mecânico, presença de agroquímicos, poluição do ar e a combinação desses fatores. Os aditivos estabilizante de luz são adicionados aos plásticos para aumentar a durabilidade do produto final. Existem diversos sistemas estabilizantes de luz, desenvolvidos de acordo com a resina, aplicação final, tipo de cultura e outras características. Além dos estabilizantes convencionais, como benzofenona, benzotriazol e as moléculas tipo HALS, por exemplo, existem também aditivos inorgânicos baseados em nanotecnologia. Este estudo avalia diferentes sistemas de aditivos (HALS, NPCC, nZnO e nTiO<sub>2</sub>), aplicados a 0,25% em Ecoflex®.

**Palavras-chave:** Ecoflex, HALS, NPCC, nZnO, TiO<sub>2</sub>.

### Introdução

Envelhecimento é um termo usado em muitos ramos de ciência dos polímeros e engenharia, quando as propriedades do polímero mudam durante um período de tempo. As alterações podem ser observadas em propriedades de engenharia tais como resistência e dureza; características físicas como a densidade; ou em características químicas como reatividade a produtos químicos agressivos. As origens dessas alterações podem ser química ou resultado da interação com o ambiente, como quando a oxidação leva a cisão da cadeia. Às vezes uma série de fenômenos relacionados ao envelhecimento ocorre de forma simultânea e/ou interativa [1].

Salem e colaboradores [2] estudaram filmes de polietileno de baixa densidade não estabilizado frente a formulações contendo estabilizante tipo HALS após exposição à radiação ultravioleta. As alterações físico-químicas durante o processo de foto-oxidação foram investigadas por meio de ensaios de tração, espectrofotometria por infravermelho (FT-IR) e análise térmica (DSC). Os resultados mostraram que o uso de estabilizante tipo HALS foi efetivo para a manutenção das propriedades mecânicas dos filmes de PEBD após a exposição UV. Também foi observado que a taxa de formação de grupos carbonila é dependente do tempo de exposição UV, assim como a cristalinidade do polímero é fortemente influenciada pela radiação UV e presença de HALS [3].

Deschmane, Yuan e Misra [4] investigaram o efeito do carbonato de cálcio nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). A característica reforçante foi evidenciada por meio dos resultados de resistência ao impacto onde as características de fratura foram atribuídas predominantemente ao efeito nucleante promovido pela presença do carbonato de cálcio, diminuindo o tamanho dos esferulitos [5]. Não foram relatados estudos do efeito do nano carbonato de cálcio nas propriedades pós envelhecimento (natural ou artificial).

A fotodegradação do PEBD contendo nano partículas de ZnO foi analisada por Yang et al [6] por meio da técnica de FT-IR para monitorar o desenvolvimento de produtos de oxidação no filme. Embora a absorção de comprimentos de ondas abaixo de 350nm efetuada pelo ZnO proteja o polímero da degradação fotoquímica, pode induzir oxidação fotocatalítica heterogênea do polímero. O comportamento de degradação do filme de PEBD foi comparado a compósitos contendo 0,25% e 0,75% de ZnO e estes resultados foram comparados a filmes similares obtidos a partir de nano partículas de TiO<sub>2</sub>. Quando submetidos à radiação UV, os filmes aditivados com ZnO aceleraram a formação de grupos carbonila e a produção de CO<sub>2</sub>, entretanto, os filmes com TiO<sub>2</sub> tiveram uma evolução ainda mais rápida na formação de grupos carbonila. Aparentemente, a redução de propriedades mecânicas está mais relacionada aos grupos carbonila que a geração de CO<sub>2</sub> [7].

Yang e colaboradores [8] estudaram o efeito da radiação UV em filmes de PEBD contendo diferentes concentrações de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Os filmes apresentaram absorvância de comprimentos de onda UV até aproximadamente 350nm, restando boa transmissão na faixa visível e claridade óptica. Quando expostos em equipamento para teste de intemperismo acelerado do tipo QUV, os filmes resistiram a 400h, embora a presença de TiO<sub>2</sub> tenha promovido a redução de tempo de exposição para 50% na resistência mecânica em razão da formação de grupos carbonila.

Filmes preparados com compósitos PE/TiO<sub>2</sub> foram investigados por Zhao e colaboradores [9], com a finalidade de verificar a degradação fotocatalítica após exposição à luz ultravioleta e luz solar. Os resultados indicaram que o processo de degradação fotocatalítica dos filmes PE/TiO<sub>2</sub> foi muito mais rápido e mais completo que a fotólise simples do filme de PE puro sob irradiação UV e luz solar. Os principais produtos da degradação dos filmes PE/TiO<sub>2</sub> são CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Diferentes teores de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> promovem taxas de degradação diferenciadas.

## Parte Experimental

### Materials

O copoliéster alifático-aromático do fornecedor BASF, denominado Ecoflex<sup>®</sup> F BX7011, é um poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), produzido por meio da polimerização randômica de oligômeros de diésteres de ácido adípico e ácido tereftálico/butanodiol, com índice de fluidez 2,7 a 4,9 g/10min e densidade 1,25 a 1,27 g/cm<sup>3</sup>.

O Tinuvin 783 é uma mistura 1:1 de HALS de baixa massa molar (Chimassorb 944), e alta massa molar (Tinuvin 622). Este aditivo é fornecido pela BASF e utilizado como aditivo estabilizador UV de referência, cuja forma física é representada por grânulos ou pastilhas levemente amareladas, com densidade 514 g/l e faixa de fusão de 55°C a 140°C.

O nano carbonato de cálcio foi fornecido por NanoMaterials Technology Pte Ltd., representada no Brasil pela empresa Lagos, denominado NPCC-201, com densidade específica de 2,5 g/cm<sup>3</sup>, área superficial de 40,0 m<sup>2</sup>/g e tamanho de partícula médio de 40nm.

O nano dióxido de titânio foi fornecido por Croda, denominado Atmer 7354, cujo produto é um concentrado de aditivo com 20% de teor ativo de óxido metálico, veiculado em polímero compatível com poliolefinas.

O nano óxido de zinco foi fornecido por Croda, denominado Atmer 7355, cujo produto é um concentrado de aditivo com 30% de teor ativo de óxido metálico, veiculado em polímero compatível com poliolefinas.

### Preparação de corpos de prova

Para o estudo das propriedades dos nanocompósitos, foram propostas as formulações apresentadas na **Tabela 1** abaixo, cujas composições são expressas em porcentagem, em massa.

Tabela 1 - Formulações propostas (% , em massa)

Formulação	Descrição	ECOFLEX	Nano CaCO <sub>3</sub>	Nano TiO <sub>2</sub>	Nano ZnO	Aditivo UV
ECO100	Ecoflex	100,00	0	0	0	0
ECOCa25	Compósito NPCC	99,75	0,25	0	0	0
ECOTi25	Compósito TiO <sub>2</sub>	99,75	0	0,25	0	0
ECOZn25	Compósito nZnO	99,75	0	0	0,25	0
ECOUV25	Aditivação HALS	99,75	0	0	0	0,25

As formulações que contiveram nano carbonato de cálcio e aditivação estabilizante ultravioleta padrão, foram preparadas inicialmente por meio de mistura em homogeneizador de alta rotação para melhor dispersão dos componentes, formando um concentrado (*masterbatch*). Em seguida, foi realizada a extrusão de grânulos para posterior injeção de corpos de prova. As amostras de nano dióxido de titânio e nano óxido de zinco foram fornecidas como concentrados veiculados em polietileno, por isso, serão apenas aplicadas à resina termoplástica na proporção adequada para estudo, para posterior obtenção de corpos de prova injetados.

Os componentes das formulações foram pesados em balança marca Marte, modelo AS 5500, com capacidade de 5000g.

As formulações foram preparadas em misturador de alta rotação, marca MH Equipamentos, modelo MH-600, com capacidade de carga para 500g a 800g. Os componentes das formulações foram introduzidos simultaneamente no equipamento e a mistura ocorreu por cisalhamento, utilizando velocidade de 3600 rotações por minuto (rpm).

O material fundido foi moído em moinho marca BGM, para obtenção de pedaços reduzidos e facilitação da dosagem destes em extrusora mono rosca.

As formulações foram produzidas em extrusora mono rosca, marca BGM e modelo EL-25, com diâmetro de rosca de 25mm e relação L/D 30, rosca com desenho para homogeneização e ponta granada. O perfil de temperatura utilizado foi 110/120/130°C para as zonas de alimentação, compressão ou fusão e dosagem, respectivamente, e 140°C no cabeçote. Utilizou-se rotação de rosca de 50rpm.

Para a preparação dos corpos de prova injetados, foi utilizada injetora, marca Arburg e modelo Allrounder 270 S 400-100, utilizando perfil de temperatura de 120/130/150/155/160°C, do funil ao cabeçote.

### Métodos analíticos

O envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara de teste de radiação UV/condensação (QUV) para simular os efeitos de degradação na superfície dos corpos de prova, normalmente gerados pela exposição à luz solar, chuva e orvalho. Os corpos de prova foram expostos à radiação gerada por lâmpada UVB-310, com ciclo UV de 8 horas a 70°C e ciclo de condensação de 4 horas a 50°C, repetindo-se por 172 horas, simulando exposição natural de 06 meses.

Os ensaios mecânicos foram realizados para avaliar a resistência dos nanocompósitos por meio das propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo secante a 1%. As análises foram executadas conforme ASTM D-638, em máquina de ensaio universal marca Zwick e modelo Z030, com velocidade de 50 mm/min e tratamento de dados por meio de Software Test Xpert Machine V.6.01.

Análises de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas para verificação da oxidação do polímero por meio do índice de carbonila, de acordo com a norma ASTM D 5576, em espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrun One, acoplado com dispositivo Universal ATR (“Sampling Accessory”), no intervalo de 400 a 10000 $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 2 $\text{cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

Os resultados das medições de tração para as amostras das diferentes composições estudadas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de tração após envelhecimento em câmara QUV-B

Amostra	Módulo E (MPa)	Resistência Escoamento (MPa)	Deformação Escoamento (%)	Resistência Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)
ECO100 STD*	48,00 ± 3,00	9,22 ± 0,41	491,46 ± 36,13	8,70 ± 0,11	462,68 ± 5,33
ECO Ca25**	67,80 ± 8,79	11,72 ± 0,32	517,53 ± 30,00	-	-
ECOTi25**	39,80 ± 3,56	8,83 ± 0,19	513,66 ± 6,11	-	-
ECO Zn25**	65,60 ± 2,61	10,37 ± 0,40	517,63 ± 2,53	-	-
ECO UV25**	76,60 ± 10,48	13,52 ± 0,22	514,90 ± 5,18	-	-

\* amostra de referência, material padrão, não envelhecido.

\*\* amostra pós envelhecimento em câmara QUV-B.

- não houve ruptura da amostra.

O índice de carbonila é calculado como a razão entre a intensidade da banda de carbonila (1710-1730  $\text{cm}^{-1}$ ) no espectro de FTIR e a intensidade da banda de referência escolhida no material analisado [10, 11]: no caso dos filmes de Ecoflex, a banda escolhida foi a de estiramento do grupo C-O (em 1300  $\text{cm}^{-1}$ ). A Tabela 3 mostra os valores obtidos e indica que o índice de carbonila sofre redução após envelhecimento para todas as amostras. O aditivo mais efetivo na redução do índice de carbonila é o nZnO, seguido do HALS e do nCaCO<sub>3</sub>. O nTiO<sub>2</sub> avaliado não apresentou desempenho que justificasse essa aplicação, pois o Ecoflex puro apresentou desempenho superior que o respectivo polímero com o nTiO<sub>2</sub>.

Tabela 3 - Alturas das bandas de estiramento de carbonila e de estiramento de C-O, utilizadas para o cálculo do índice de carbonila.

Amostra	$h_{\text{C=O}}$ (1715 $\text{cm}^{-1}$ )	$h_{\text{C-O}}$ (1300 $\text{cm}^{-1}$ )	Índice de carbonila ( $h_{\text{C=O}} / h_{\text{C-O}}$ )	IC <sub>quv</sub> / IC <sub>std</sub>
ECO Ca25 qUV	53,072	3,030	17,516	867,3%
ECO Ca25 STD	59,598	32,913	1,811	
ECO Ti25 qUV	53,000	2,158	24,560	1336,7%
ECO Ti25 STD	61,037	35,705	1,709	
ECO UV25 qUV	53,918	4,028	13,386	621,8%
ECO UV25 STD	65,970	35,573	1,854	
ECO Zn25 qUV	39,666	5,574	7,116	36,2%
ECO Zn25 STD	61,699	11,809	5,225	
ECO 100 qUV	57,026	1,271	44,867	905,9%
ECO 100 STD	65,620	14,712	4,460	

## Conclusão

Observa-se, de forma geral, que todos os sistemas de aditivação estabilizante de luz (exceto nTiO<sub>2</sub>) tiveram um efeito positivo sobre o material copoliéster alifático aromático (Ecoflex<sup>®</sup>), com diferentes desempenhos, de acordo com as análises.

A amostra com aditivação do tipo HALS apresentou o melhor balanço entre as propriedades mecânicas analisadas, contudo, o resultado apresentou maior variação entre todas as formulações.

## 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

As amostras a base de NPCC ( $n\text{CaCO}_3$ ) e  $n\text{ZnO}$  apresentaram aumento no módulo de elasticidade de 41,36% e 36,67%, respectivamente, quando comparadas ao padrão. Não houve variação relevante na deformação no escoamento, contudo, verifica-se um aumento de 27,12% e 12,47% na resistência no escoamento dessas amostras.

A amostra a base de  $n\text{TiO}_2$  foi a que apresentou desempenho inferior ao padrão em módulo de elasticidade e resistência no escoamento. Esse resultado pode ser explicado pela maior formação de grupos carbonila após o envelhecimento da composição.

Não houve ruptura das composições aditivadas.

Os resultados de índice de carbonila reforçaram os resultados de ensaios mecânicos, conferindo ao  $n\text{ZnO}$  o melhor resultado em aditivação estabilizante de luz, dentre os sistemas estudados.

### Agradecimentos

Agradecemos aos fornecedores BASF, Croda e Lagos Química, pelas matérias primas cedidas para o estudo; à empresa Colorfix pela preparação das formulações; à Embrapa Instrumentação pela obtenção de corpos de prova; à empresa Akzo Nobel por disponibilizar a câmara de envelhecimento acelerado; à empresa Macroplast pela realização dos ensaios de tração; ao IPEN/CNEN e FSA/FAENG pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

### Referências

1. J. R. White C. R. *Chimie* 2006, 9, 1396–1408.
2. M. A. Salem; H. Faouk; I. Kashif *Macromolecular Research*, 2002, 10(3), 168-173.
3. M. Osman; A. Atallah *Polymer*, 2006, 47(7), 2357-2368.
4. C. Deshmane; Q. Yuan; R. Misra *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 452, 592-601.
5. S. C. Li; Y. N. Li *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(5), 2965-2969.
6. R. Yang, ET AL. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9), 1533-1541.
7. E. B. Zeynalov; N.S. Allen *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(1), 115-120.
8. R. Yang, ET AL. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(3), 1330-1338.
9. X. Zhao, ET AL. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 268(1-2), 101-106.
10. G., Ahlblad ET AL. *Polymer Degradation and Stability*, 1997. 55(3), 287-293.
11. N. S. Allen, ET AL. *Polymer Degradation and Stability*, 1994. 46(1), 85-91.