



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE REVESTIDOS COM VERNIZ FOTO-CURÁVEL E CONTENDO AGENTES PRÓ-DEGRADANTES EM AMBIENTE NATURAL DE COMPOSTAGEM

Marcelo A. G. Bardi^{1,2*}, Rafael Auras² e Luci D. B. Machado¹

1 – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP/IPEN, São Paulo – SP,

marcelo.bardi@usp.br

2 – Michigan State University – MSU, School of Packaging, East Lansing – MI – EUA

Resumo: No resíduo sólido urbano (RSU), encontra-se uma quantidade significativa de materiais poliméricos sintéticos, tais como o polietileno de baixa densidade (PEBD), o qual apresenta difícil degradabilidade em depósitos e aterros. Com isso, o impacto ambiental proveniente do descarte de resíduos poliméricos tem se agravado, causando preocupação por parte da comunidade científico-acadêmica. Alguns metais de transição vêm sendo usados como pró-oxidantes, ou seja, como catalisadores da degradação destes plásticos. Este trabalho tem por objetivo avaliar a compostabilidade de filmes de PEBD contendo estearatos de cério, cobalto ou manganês, e revestidas com verniz fotocurável em ambiente natural de compostagem. Observou-se que as formulações contendo estearato de cobalto possuem maior perda de massa e variações mais significativas no índice de carbonila.

Palavras-chave: *compostagem; aditivos pró-degradantes; poliolefina; verniz fotocurável; tecnologia UV/EB.*

Study of low density polyethylene film containing pro-degrading agents and coated with photo-curable varnish under composting

Abstract: In municipal solid waste (MSW), a significant amount of synthetic polymeric materials can be found, such as low density polyethylene (LDPE), which presents difficult degradability in landfill and deposits. Thus, the environmental impact from the polymeric waste disposal has worsened, causing concern by the scientific and academic community. Some transition metals have been used as pro-oxidant systems as catalysts components. This study aims to evaluate the biodegradation of LDPE films containing stearates cerium, cobalt or manganese, and coated with photo-curable varnish in natural composting environment. It was observed that formulations containing cobalt stearate have higher weight loss and significant variations in the carbonyl index.

Keywords: *composting; pro-degrading additive; polyolefin; photo-curable varnish; UV/EB technology.*

Introdução

No resíduo sólido urbano (RSU), encontra-se uma quantidade significativa de materiais poliméricos, os quais apresentam difícil degradabilidade em depósitos, aterros sanitários e “lixões”. Nos últimos anos, a quantidade destes produtos poluentes aumentou significativamente, tendo-se em vista a larga aplicação dos polímeros em geral na forma de embalagens plásticas de artigos de baixa vida útil (*short lifetime products*) como produtos alimentícios, produtos de higiene pessoal e cosméticos, produtos de limpeza, dentre outros, o que vem gerando um sério problema ambiental, visto que ainda é pouco expressiva a reciclagem destas embalagens [1,2,3].

Além disso, as tintas de impressão UV/EB aplicadas em embalagens plásticas de produtos de baixa vida útil atuam como um revestimento protetor do substrato plástico contra intempéries diversas. O descarte inadequado destes produtos no meio ambiente resulta numa agravante ainda maior, haja vista que muitas das embalagens plásticas disponíveis comercialmente são revestidas por tintas de impressão curadas por radiação [2].

Entretanto, apesar de ser uma tecnologia limpa e ambientalmente correta, a sua aplicação em substratos poliméricos, tais como embalagens, dificulta ainda mais o reprocessamento e a

degradação do plástico, tendo-se em vista que os revestimentos curados são termofixos, apresentando um alto grau de ligações químicas cruzadas (*cross-linking*) que os torna insolúveis e infusíveis. Devido a estas características, as tintas fotocuradas tornam-se impurezas que contaminam o polímero termoplástico fundido durante o reprocessamento [2,3].

Neste contexto, a pesquisa de embalagens contendo componentes que favoreçam a sua degradação natural no meio ambiente é um desafio e um dilema para estes setores, pois envolve itens que se contrapõem à função primordial da embalagem, isto é, a proteção e manutenção da estabilidade dos produtos nela contidos [3,4].

Assim, o objetivo deste trabalho é acompanhar a compostabilidade em ambiente natural de compostagem de filmes de PEBD, contendo agentes pró-degradantes e revestidos por verniz fotocurável, por meio de variação de massa, de massa molar e de alterações morfológicas.

Experimental

Materiais

- Polietileno de baixa densidade EB-853/72 (lote RSAB2A096E) (Braskem S.A., São Paulo, SP).
- Verniz foto-curável, contendo resina epóxi-acrilada (EBECRYL® 3720-TM20, Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ, EUA), monômero tri-acrilado (TMPTA-N, Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ, EUA) e blenda de fotoiniciadores (ESACURE KIP 150, Lamberti S.p.A., Gallarate, Itália; IRGACURE 184, BASF SE, Ludwigshafen, Alemanha; e IRGACURE 369, BASF SE, Ludwigshafen, Alemanha);
- Estearato de cobalto (Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA, EUA);
- Estearato de cério (Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA, EUA);
- Aditivo d2w® (Simphony Environmental Technologies plc, Borehamwood, Inglaterra).

Preparação das amostras

Filmes de PEDB foram preparados por extrusão tipo sopro, modelo Chillroll Lab 16, com uma relação L/D de 26 (AX Plásticos Ltda., Diadema, SP, Brasil). As temperaturas utilizadas para as zonas 1, 2 e 3 foram 178, 185 e 190°C, respectivamente, e a velocidade da rosca foi de 80 rpm. O micrômetro TMI 549M (Testing Machines, Inc., Amityville, NY, EUA) foi utilizado na medição da espessura dos filmes obtidos, com valor médio de $21 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Aditivos pró-degradantes baseados em Ce, Co e Mn foram incorporados à mistura, com concentração nominal de 2%, em massa do filme final. Foi preparado, inicialmente, masterbatch 70/30, em massa, de PEBD/aditivo pró-degradante.

O verniz foi aplicado como filmes de camada delgada, da ordem de $4 \mu\text{m}$, com extensores do tipo Quick Peek®, os quais são apropriados para tintas pastosas, vernizes e lacas gráficas. Os filmes pastosos foram convertidos em filmes secos por reações de cura induzidas por radiação ultravioleta, empregando-se um túnel UV modelo LabCura (Germetec Ultraviolet and Infrared Technology Ltda., Rio de Janeiro, RJ), constituído de uma lâmpada de mercúrio de média pressão, refletores do tipo elíptico e uma esteira transportadora, com o equipamento operando à velocidade de 9 m s^{-1} , lâmpada UV, à potência de 300 W pol^{-1} , e dose aproximada de 519 mJ cm^{-2} , com irradiância de 1035 mW cm^{-2} , por passada da amostra sob o feixe de luz.

Envelhecimento acelerado por radiação UV

O envelhecimento acelerado das amostras foi realizado utilizando-se câmara de intemperismo modelo EQUV (Equilam Ind. e Com.. Ltda., Diadema, SP). Foram utilizadas lâmpadas fluorescentes com emissão principal na região UVA em 340 nm, com irradiância de $0,89 \text{ W (m}^2 \text{ nm)}^{-1}$. As amostras foram condicionadas na câmara de modo que os feixes de raios UV incidissem a 90° sobre a superfície revestida. A irradiação foi mantida constante à temperatura de $50 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 250 h.

Degradação em ambiente natural de compostagem

Uma pilha de composto orgânico, constituída de estrume de vaca, lascas de madeira e resíduos de alimentação de bovinos foi preparada nas instalações da Composting Facility da Michigan State University (East Lansing, MI, EUA) e utilizada para avaliar a biodegradabilidade das amostras de substratos poliméricos revestidos com tintas de impressão durante 6 meses. A pilha tinha dimensões máximas de $3,0 \times 12 \times 3,7$ m, a qual foi posicionada sobre piso de asfalto. As amostras foram colocadas em caixas de madeira, com dimensões de $0,6 \times 0,3$ m, sendo a parte inferior feita com tela de fibra de vidro, com 0,3 mm de abertura, de modo a reter e facilmente identificar as amostras e o composto circundante para análise posterior. Ainda, parâmetros atmosféricos externos que podem afetar o desempenho do processo de compostagem, como temperatura, umidade relativa, precipitação e dose de radiação solar, foram registrados por meio do *Michigan Automated Weather Network* (East Lansing, MI) para todo o período do estudo.

Mede-se a massa individual de cada amostra antes e após o tratamento, representados por m_0 e m , respectivamente. O índice de massa retida Δm pode ser definido de acordo com a Eq. 1.

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Resultados e Discussão

A Fig. 1 representa os dados médios de variação de massa associados ao processo de compostagem em ambiente real durante o período de seis meses. Pode-se constatar que, dentre as variáveis consideradas no experimento – pigmento, substrato e aditivo pró-degradante –, somente as duas últimas afetam diretamente a perda de massa do material previamente envelhecido por UV. Provavelmente, isto está associado à baixa interação que a camada de revestimento possui com o substrato, ademais da capacidade de absorver fótons durante o envelhecimento.

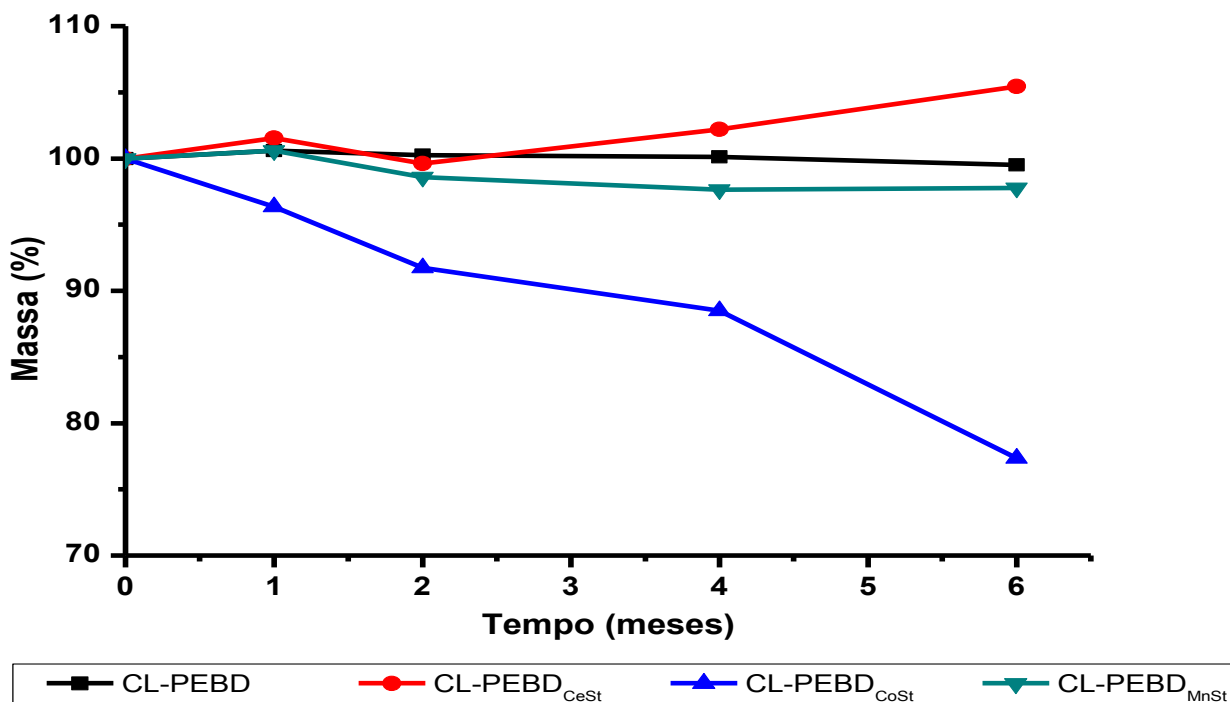


Figura 1 – Variação de massa percentual devido ao processo de compostagem em ambiente real das amostras.

Como a camada de substrato é muito maior que a de tinta, e apenas uma face do substrato é recoberta, espera-se que não haja variação de perda de massa entre as diferentes composições. Assim, o substrato deve ser o principal ator no processo degradante das formulações estudadas.

O PEBD possui massa molar extremamente alta e é formado simplesmente por unidades monoméricas do tipo $-CH_2-$. Com isso, não há centros ativos que permitam ataques nucleofílicos ou eletrofílicos, o que limita o número de reações químicas radiculares necessárias para um processo de degradação eficiente. Ademais, em PEBD sólido, as moléculas estão densamente alinhadas, formando estruturas semicristalinas, o que fornece uma superfície hidrofóbica, reduzindo capacidade de difusão de água e, por conseguintes, inibindo reações hidrolíticas [4].

Em casos onde há redução de massa nas amostras estudadas, deve-se a inclusão de “defeitos” à estrutura do polímero, como aditivos estabilizantes ou até aditivos pró-degradantes. Se observarmos os dados da Fig. 1, pode-se notar claramente que a presença de aditivos pró-degradantes ao substrato polimérico PEBD propiciou uma variação de massa maior, seja ela positiva, indicando ganho de massa por absorção de água do ambiente ou por reações oxidativas, ou negativa, pela mineralização e bio-conversão dos componentes poliméricos durante a compostagem. Este fator pode estar associado a alterações na estrutura do material devido ao envelhecimento acelerado ou à simples presença do aditivo pró-degradante, causando redução da massa molar do polímero. Neste caso, se o aditivo for baseado em metais de transição, as seguintes reações sequenciais são observadas: peroxidação térmica e compostabilidade dos produtos de massa molar baixa.

Os aditivos mais eficientes para catalisar a compostabilidade dos materiais poliolefinicos são capazes de liberar dois íons metálicos com estabilidade iônica similar, porém com números de oxidação distintos, como é o caso de Co, Ce e Mn. Assim, a taxa de degradação dependerá da concentração do aditivo, da classe de polímero empregada e da forma de catálise da reação. Especificamente à Fig. 1, observa-se que as amostras contendo estearato de cobalto são as que possuem maiores variações negativas de massa, sugerindo que as reações induzidas pelo envelhecimento UV foram capazes de deixar o substrato polimérico mais susceptível ao processo de degradação em ambiente de compostagem.

A Fig. 2 apresenta os índices de carbonila para amostras antes do envelhecimento acelerado por luz UV, após envelhecimento, e após o processo de compostagem em ambiente real submetidas ao ensaio de compostagem em ambiente real, calculados de acordo com a Eq. 1.

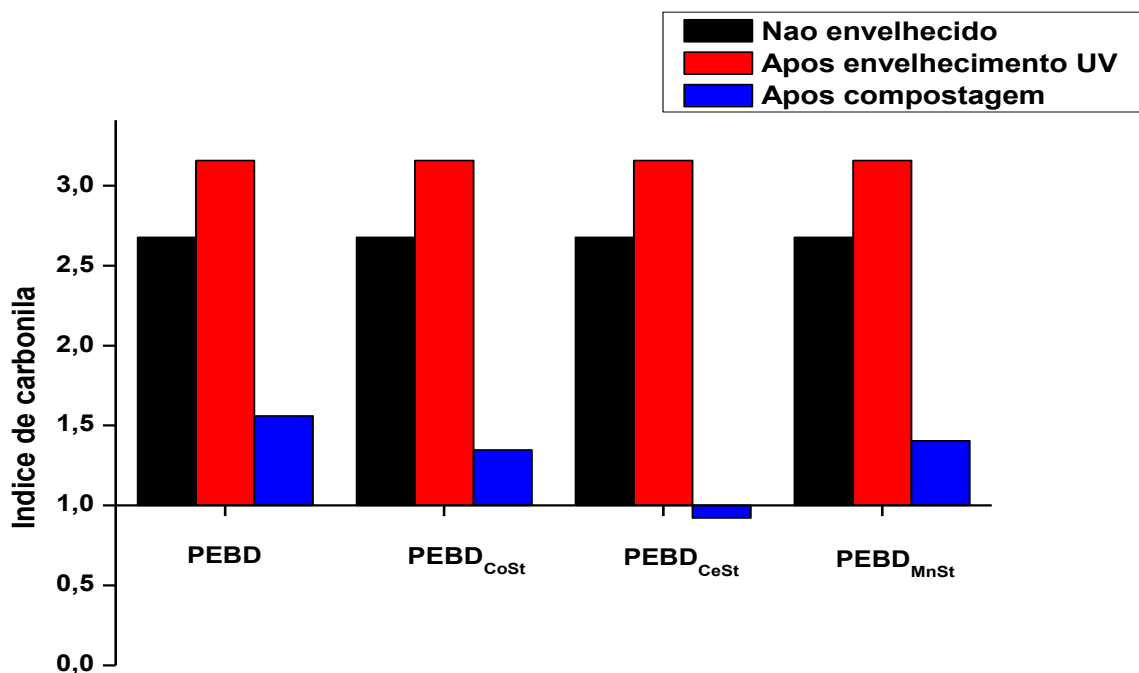


Figura 2 – Índice de carbonila medidos em diferentes estágios do tempo de vida das amostras.

A presença de grupos carbonila nos materiais poliméricos está geralmente associada aos produtos de sua degradação termooxidativa. Assim, variações na sua concentração podem ser usadas no monitoramento do processo de degradação destes materiais, sendo mais comumente expressas como índice de carbonila (IC). Os compostos possíveis de serem gerados neste processo acelerado de degradação são cetonas, ésteres e ácidos. O alto tempo de exposição aos fatores degradantes na câmara de envelhecimento acelerado, tais como a radiação UV, a temperatura relativamente elevada e o oxigênio molecular atmosférico, catalisam a formação de grupos carbonila no material.

Assim, por meio da Fig. 2, pode-se observar que o processo de envelhecimento acelerado por UV causa, em geral, aumento nos valores médios de IC. Este aumento vem demonstrar a efetividade do processo de envelhecimento acelerado, causando alterações superficiais certamente atribuídas às reações de degradação.

Uma questão interessante, inclusive, é o aumento da concentração dos grupos carbonila nas formulações contendo CoSt e CeSt. Isto pode ser atribuído a uma catálise no processo de degradação das amostras contendo agentes pró-degradantes, independente do substrato presente, indicando que, de fato, a simples presença destas moléculas na camada de revestimento já é capaz de ocasionar aumento da concentração de grupos carbonila na superfície da mesma [2].

Com relação à variação do IC após seis meses de compostagem em ambiente natural, observa-se que houve uma redução geral nos valores médios para todas as formulações estudadas. A redução do IC para amostras submetidas a processos biológicos já é esperada, uma vez que estes compostos são utilizados por consórcios de bactérias e fungos como fonte de energia [1].

Nota-se que o revestimento e a presença de agente pró-degradante afetam significativamente o processo de redução de IC. Conforme já discutido, o substrato polimérico é fundamental no processo de compostagem, uma vez que representa o maior volume de material. Já a presença de aditivo pró-degradante, num primeiro momento, favoreceu o processo de compostagem pelo consumo das espécies carbonilas. Observou-se que o aditivo CoSt foi mais eficiente, causando redução nos valores de IC das amostras após o processo compostagem, da ordem de 50% superior, em média, às amostras contendo CeSt. Esta observação indica uma relação sinérgica entre os efeitos da foto-oxidação e da compostagem de materiais poliméricos. Assim, quanto maior a redução no índice de carbonila das amostras, maior foi sua perda de massa, conforme ilustrado nas Fig. 2. Mecanismos do tipo Norrish ou de formação de ésteres podem atuar simultaneamente na bioconversão de subprodutos da degradação abiótica.

Conclusões

Com relação ao processo de compostagem, observou-se redução na mineralização das amostras revestidas, principalmente para os substratos biodegradáveis, em comparação com os filmes não-revestidos. Este fato comprova a premissa inicial deste estudo de que a camada de revestimento atua como protetor do substrato polimérico, aumentando sua durabilidade quando exposto a intempéries diversas. Com relação ao substrato, nota-se que os aditivos pró-degradantes tiveram maior compatibilidade com o material poliolefínico. Observou-se que a presença do sal de cobalto acelerou alterações superficiais nos filmes estudados, facilitando a aderência de colônias microbianas.

Referências Bibliográficas

1. E. Rudnik in *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: properties, processing and applications*, S. Ebnesajjad, Ed.; Elsevier, New York, 2012, 213-64.
2. M. A. G. Bardi; M. M. L. Munhoz; R. A. Auras; L. D. B. Machado *Ind. Crops. Prod.* 2014, 60, 326.
3. T. Ojeda in *Polymer Science*, F. Yilmaz, Ed.; InTech, 2013, 1-34.
4. S. K. Sen; S. Raut *J. Env. Chem. Eng.* 2015, 3, 462.