

DESENVOLVIMENTO DE UM PLÁSTICO OXOBIODEGRADÁVEL USANDO POLIOLEFINAS RECICLADAS

Gilberto Gomes Freire Junior*, Daniele da Silva Oliveira, Alexandra Boaventura de Oliveira,
Luiz Di Souza, Anne Gabrielle Dias dos Santos, Adriana Paula Batista dos Santos

Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi fabricar um plástico oxobiodegradável, reciclado via adição de aditivos que atuam como catalisadores. Foram preparados três corpos de prova, um com aditivo comercial (d2w®), outro com aditivo sintetizado no laboratório (MCM-41) e um apenas o plástico. Estes corpos foram submetidos a aquecimento controlado de 50° C. Acompanharam-se as mudanças do material via análises visuais, gravimétricas e térmicas. Os resultados das análises gravimétricas indicam que não ocorre perda de massa detectável. As análises térmicas indicam alterações nas estruturas dos materiais que alteram suas temperaturas de fusão, degradação e indicam o aparecimento de materiais de menor massa molar.

Palavras chave: plástico oxobiodegradável, gravimetria e análise térmica.

* E-mail: gilberto-gomes200@hotmail.com

DEVELOPMENT OF A PLASTIC OXOBIODEGRADÁVEL USING RECYCLED POLIOLEFINAS

ABSTRACT

The objective of this research was to manufacture a plastic oxo-biodegradable recycled via addition of additives that act as catalysts. Were prepared three specimens, one with commercial additive (d2w[®]), another with additive synthesized in the laboratory (MCM-41) and only the plastic. These bodies were subjected to controlled heating at 50 ° C. Followed up the changes of the material through visual analysis, and thermal gravimetric. The results of the gravimetric analysis indicate no detectable loss occurs. Thermal analyzes indicate changes in the structures of materials which alter their melting temperatures and degradation and show the appearance of lower molecular weight materials.

Keywords: Oxobiodegradável plastic, gravimetric, and thermal analysis.

INTRODUÇÃO

O arranque da produção comercial do polietileno de alta densidade foi em 1954. O monômero, etileno, foi originalmente obtido do açúcar por fermentação e desidratação. Hoje em dia, o etileno é um derivado do petróleo que demora aproximadamente 500 anos para se decompor. A polimerização do monômero produz a quebra da dupla ligação e a formação da unidade repetitiva do polietileno que é constituída por 2 carbonos e 4 hidrogênios ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$)_n, onde n é o número de unidades repetitivas.¹

Os sacos plásticos são obtidos pela combinação dos processos de extrusão e sopro. Dentre as inúmeras aplicações deste material, destaca-se a produção dos sacos plásticos, sendo que o Brasil produz cerca de 14 bilhões de sacolas plásticas por ano, ou seja, mais de 1 bilhão de sacolas são distribuídas todo mês pelos supermercados, calculando-se que cerca de 80% delas viram sacos de lixo doméstico e vão parar em aterros sanitários.¹

As sacolas plásticas poluem o ambiente por dois motivos essenciais: o elevado número de sacos produzidos por ano e a natureza não biodegradável do plástico com que são

produzidas. Quase todos os sacos plásticos não acondicionados em aterros sanitários acabam, mais cedo ou mais tarde, por chegar aos rios e aos oceanos.²

Para tentar minimizar esse impacto, têm surgido no mercado campanhas com o objetivo de reduzir o uso das sacolas de plástico ou substituí-las por material oxobiodegradável, biodegradável e retornável. Os plásticos oxobiodegradáveis (OBP), que são plásticos carregados com aditivos que, segundo seus fabricantes e alguns pesquisadores, facilitam e aceleram a degradação tornando-os compostáveis. No entanto, existe escassez de informações referente à oxobiodegradabilidade e informações contraditórias sobre a degradabilidade destes materiais são encontradas na literatura.³

De acordo com informações da literatura o d2w[®] é um aditivo que transforma as poliolefinas tradicionais em oxibiodegradáveis e não contém metais pesados. Ele é seguro para contato direto com alimentos de acordo com a diretiva para contato direto com alimentos.⁴ No Brasil, todos os componentes dos aditivos d2w[®] estão contemplados pela Resolução da ANVISA.^{5,6}

Para serem eficientes os aditivos precisam ser muito bem incorporados a massa polimérica, desta forma está sendo estudado o uso de peneiras moleculares como alternativas de aditivo que catalise a degradação destes materiais.¹⁴ As peneiras são materiais que têm despertado interesse em muitos grupos de pesquisa, sendo que várias delas têm sido estudadas e tem obtido êxito na pirólise de materiais poliméricos a altas temperaturas.⁸⁻¹⁰ A peneira molecular MCM-41, é um silicato obtido através do mecanismo de suporte de cristal líquido. O sistema poroso obtido após a calcinação apresenta canais com tamanho e forma bem definidos (~15 a 100 Å), área superficial de até 700 m²/g, elevada estabilidade hidrotérmica e arranjo hexagonal de mesoporos de tamanho uniforme.¹⁰

Diante dessa situação, o objetivo deste trabalho foi produzir um plástico oxobiodegradável usando resíduos plásticos recicláveis via adição de aditivos sintetizados no laboratório.

METODOLOGIA

O trabalho foi realizado em dois momentos, primeiramente, o polietileno de alta densidade (PEAD), reciclado na forma de *pellets* e o catalisador industrial foi fornecido pela

empresa Pereira & Enéas LTDA em Mossoró/RN. Esta forneceu também filmes plásticos com catalisador industrial já inserido, denominados 2 % A e 2 % B. E um filme somente com o PEAD (virgem), preparadas usando a técnica de extrusão e sopro. As amostras foram levadas para o laboratório de catálise, ambientes e materiais (LACAM) da UERN. Os filmes foram cortados e submetidos à temperatura controlada de 50 °C numa estufa da marca Quimis modelo Q317M-53 acompanhando-se a degradação por análise visual, gravimétrica, e térmicas.

No segundo momento, com PEAD, o catalisador industrial e o MCM-41 sintetizado no LACAM foram produzidas três amostras: puro (somente PEAD), um com 2 % do catalisador industrial, e um com 2 % com MCM-41. Para o catalisador industrial não há nenhuma informação sobre sua composição, uma vez que, este é um produto patenteadado.

Para a preparação das amostras utilizou-se um a mufla modelo 402 D e um cadinho de porcelana. A mistura polímero/catalisador (industrial ou MCM-41) foi aquecida até a fusão do polímero e então agitada com um bastão de vidro para a incorporação do catalisador e amassado sobre uma placa de vidro para se obter uma placa fina após o resfriamento. A placa obtida foi cortada em pequenos pedaços e o procedimento acima repetido três vezes, a fim de se obter melhor homogeneização dos catalisadores nas amostras. As amostras cortadas foram submetidas à temperatura controlada de 50 °C numa estufa.

As análises gravimétricas foram efetuadas com o uso de uma balança semi-analítica marca AX200 da Shimadzu. As análises térmicas (TG/DTG e DSC) foram feitas num TGA 50 e num DSC 50 da Shimadzu. Para as análises térmicas, aproximadamente 5 mg das amostras, previamente cortadas, foram colocadas nos portas amostras e para as análises de TG foi feito o aquecimento das amostras da temperatura ambiente a 700 °C em um cadinho de platina, com razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio em uma vazão de 25 mL/min. Para as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usado uma panelinha alumínio a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 550 °C, em atmosfera de nitrogênio com a vazão de 25 mL/min.

Para verificar se houve degradação acompanhou-se as variações da massa e da energia do material em função do tempo de aquecimento na temperatura de 50 °C, em dias e fez-se observações visuais do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises visuais mostraram que ocorre uma ligeira alteração da cor verde inicial para um verde mais branco e ao mesmo tempo, percebe-se que as amostras se envelham. Essas mudanças indicam que, provavelmente, ocorrem modificações na estrutura do material que causam as alterações observadas.

As medidas gravimétricas, no entanto, não detectaram nenhuma mudança significativa de massa até a segunda casa decimal. Estes resultados são coerentes com a literatura que diz que o material nessa fase da degradação (primeiro estágio) sofre apenas quebra de cadeias com a consequente diminuição da massa molar, mas nenhuma biodegradação do material ocorre.¹¹

A princípio, as análises térmicas são úteis para verificar transições de estado em materiais, assim a DSC é muito usada para verificar a fusão e a termogravimétrica para verificar a temperatura em que ocorre a degradação do material. De forma geral misturas de materiais mostram diferentes temperaturas de degradação.¹³

A Figura 1 (a e b) mostram os termogramas de DSC e de DTG das amostras na forma de filmes sem envelhecimento para o PEAD (virgem) e para a mistura polímero/catalisador industrial (2% A e 2% B) e indicam que os materiais iniciais apresentam diferenças significativas em função do catalisador adicionado. Este provoca um deslocamento da temperatura de fusão do material para temperaturas maiores, indicando que a fusão do material é mais difícil a temperatura ambiente na presença do catalisador. O fato da amostra A apresentar temperaturas de fusão diferente da amostra B indica que esse fenômeno depende da forma como o catalisador está incorporado na amostra.

Comportamento semelhante ao de fusão é observado no processo de degradação das amostras (Figura 1 b), só que neste caso ocorre comportamentos contrários com o catalisador na amostra 2 % B, facilitando ligeiramente a degradação (posição do pico é corrida para valores menores) e o catalisador na amostra 2 % A, dificultando ligeiramente a degradação da amostra (correndo o pico para valores ligeiramente maiores). Estes comportamentos de fusão e degradação podem estar ligados à forma como o catalisador está disperso na amostra.

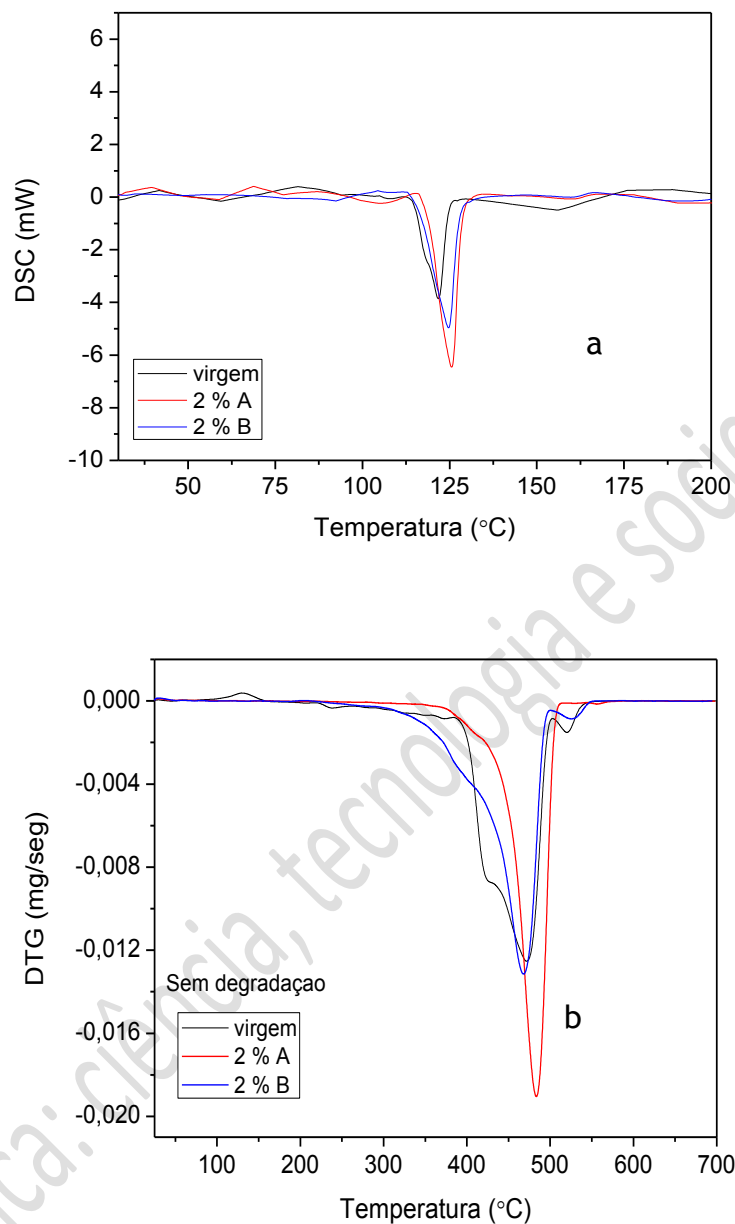


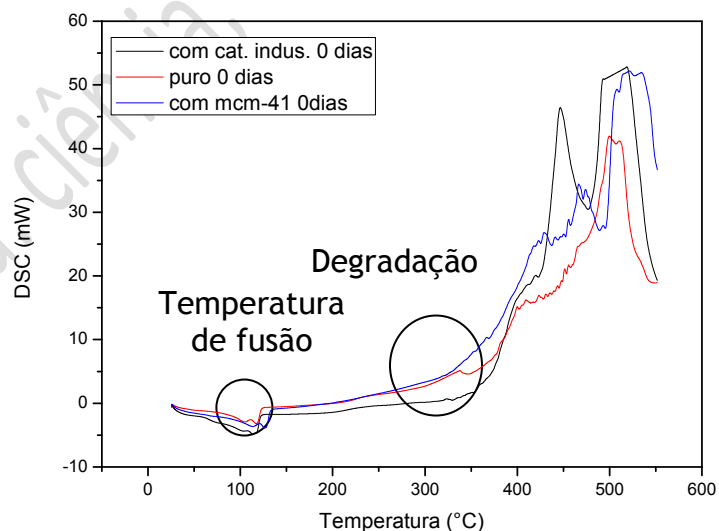
Figura 1. Termogramas de DSC (a) e DTG (b) para a amostra virgem e com os aditivos A e B.

A Tabela 1 mostra a variação na temperatura de fusão das amostras na forma de chapas preparadas no laboratório, para amostras sem catalisador (puro), com catalisador industrial e com MCM-41 em função do tempo de envelhecimento a 50 °C.

Tabela 1. Variação aproximada da posição final do pico máximo da temperatura de fusão em função do tempo de envelhecimento em dias sob temperatura de 50 °C para os 3 materiais.

Tempo (dias)	0	5	9	12	16	23	30	48
Puro	119,2	111,0	113,1	121,1	119,2	119,6	119,4	118,8
Polímero/cat. Indus.	118,5	119,5	117,9	120,7	123,2	115,6	116,5	116,4
Polímero/MCM- 41	129,3	110,8	121,6	107,5	104,1	122,0	110,4	111,8

Observa-se que e com o passar do tempo há corrimento do pico de fusão para temperaturas menores. A Figura 2 mostra o termograma de DSC das amostras sem catalisador, com catalisador industrial e com MCM-41 sem envelhecimento e com envelhecimento de 48 dias. Na fig. 2a Percebe-se o mesmo fenômeno que ocorreu com as amostras na forma de filmes, sendo que neste o catalisador industrial e o MCM-41 aumentam a temperatura de fusão (região de 110 a 130 °C), na fig. 2b nota-se que com o passar do tempo os catalisadores deslocam a posição dos picos de fusão para temperaturas menores quando comparado com o polímero puro, sendo o MCM-41 mais eficiente neste deslocamento.



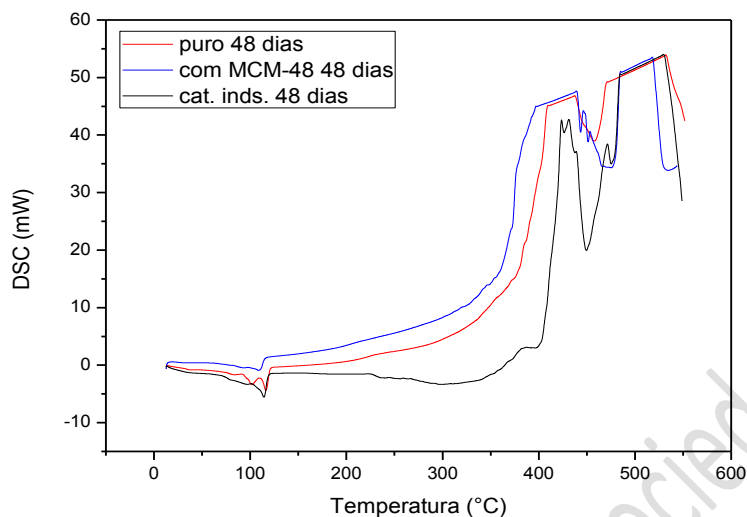


Figura 2. Termogramas de DSC para as amostras virgem, com catalisador industrial e com MCM-41 sem envelhecimento (a) e com envelhecimento de 48 dias (b).

O resto do termograma mostra o comportamento de degradação do material e percebe-se que todas as amostras apresentam, preponderantemente, uma região de degradação na temperatura de aproximadamente 520 °C. A inserção do catalisador industrial aumenta a intensidade da degradação a 530 °C e causa o aparecimento de um pico de degradação na região de 450 °C, a inserção do MCM-41 desloca a posição do pico de degradação para valores ligeiramente maiores e causa o aparecimento de um pico na região de 460 °C e outro na região de 440 °C.

Na região de degradação percebe-se que o início da temperatura de degradação do pico na região de 520 °C é pouco influenciado, mas o pico na região de 450 °C é corrido para próximo de 420 °C e enquanto a posição com o catalisador industrial é corrida para valores maiores que o puro a posição com o MCM-41 é corrida para valores menores que o polímero puro. Estes dados sinalizam que todas as amostras sofrem reações de degradação na temperatura de 50°C, e que com a inserção dos catalisadores está ocorrendo a produção de novos produtos que fundem e evaporam em temperaturas diferentes formados sem os catalisadores. Os resultados também indicam que o catalisador MCM-41 é mais eficiente em produzir materiais de massas molares menores quando comparado com o catalisador industrial. A Figura 3 mostra o termograma de TG da amostra sem aditivo envelhecida a 50 °C durante 0, 6, 7 e 11 dias. Percebe-se que ocorre um corrimento do pico de degradação

inicialmente para temperaturas maiores (6, e 7 dias) e depois para temperaturas menores (11 dias) em relação a amostra sem envelhecimento.

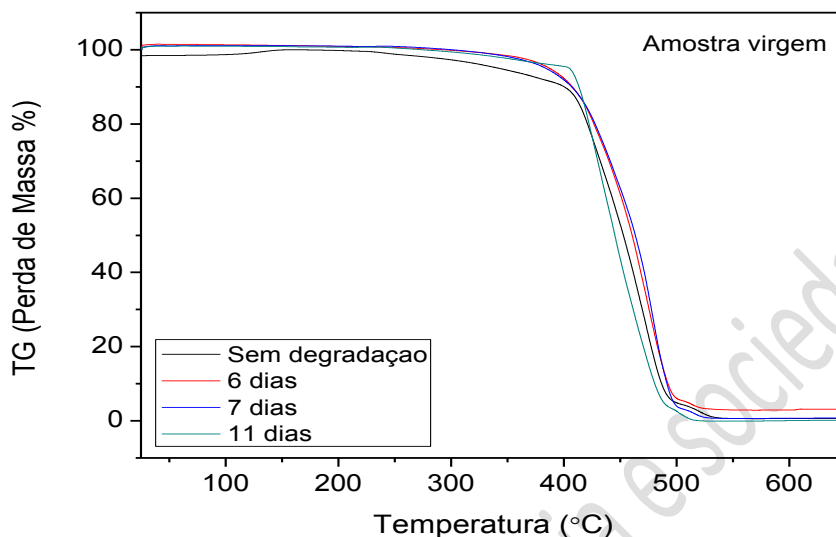


Figura 3. Termogramas de TGA para a amostra sem aditivos sem envelhecimento e envelhecida a 50 °C durante 6, 7 e 11 dias.

O resultado mostra as temperaturas de degradação principais vistas no DSC nas posições próximas de 450 e 520 °C, confirmando a formação preponderante de compostos com duas faixas de massa molar. O envelhecimento provocou inicialmente o deslocamento para temperaturas maiores, o que está relacionada a um aumento da massa molar dos compostos presentes no plástico, por rompimento de duplas ligações que em seguida se religam formando moléculas maiores que dificultam a degradação. Porém, com o passar do tempo ocorreu o corrimento para temperaturas menores, o que pode estar relacionado ao rompimento subsequente dessas moléculas grandes, ou seja, degradação do polímero em moléculas de menor massa molar, sem, no entanto, causar perda significativa de material para fora do polímero como mostrado na Figura 1. Este comportamento tem sido encontrado em outros materiais com cadeias carbônicas como, por exemplo, em ácidos graxos e ésteres metílicos (biodiesel),¹² e se repete com intensidade diferente nas amostras com aditivos, como mostra a Tabela 1 para o fenômeno da fusão do material.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que existem indícios visuais de alteração do material observado no seu embranquecimento, enrolamento e adesão de parte do polímero ao vidro do suporte onde o mesmo foi envelhecido. As análises gravimétricas não indicam perda de material indicando que os fenômenos observados fazem parte do primeiro estágio de degradação. As análises térmicas indicam que ocorreu degradação do material, que se subdivide em moléculas de menor massa molecular e também que estas moléculas podem reagir novamente com outras moléculas formando moléculas de maior massa molar. O uso do aditivo favorece a degradação do material nas condições estudadas. A forma de incorporação do aditivo causa alterações e modifica a eficiência do mesmo em facilitar o primeiro estágio de degradação. O MCM-41 é mais eficiente que o catalisador industrial na produção de moléculas de menor massa molecular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE PAOLI, M. A. 2ª versão *on-line* (revisada). 2008.
- [2] BARROS, R. P., HENRIQUEZ, R., MENDONCA, R. A Estabilidade inaceitável: Desigualdade e pobreza no Brasil. Rio de Janeiro, 2001.
- [3] RES Brasil. Plásticos Oxi-biodegradáveis. Agosto, 2007.
- [4] COMISSÃO EUROPEIA. Descarte de embalagens art 11, nº 92/64/EC anexo II, parágrafos 1, 2 e 3 (a), (b) e (d).
- [5] ANVISA. Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com Alimentos. Resolução nº 105, de 19 de Maio de 1999.
- [6] ANVISA. Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. Resolução RDC nº 17, de 17 de Março de 2008
- [7] Serrano, D. P. *et al.* Environmental, 106 (3-4), 405-415 (2011).
- [8] Serrano, D. P. *et al.* published on-line (2012).
- [9] Serrano, D. P. *et al.* Energy & Fuels, 26, 3187-3195 (2012).
- [10] ALVES, M., PASTORE, H. O. Mesopor. Mat., Vol.47. pp. 397. 2001.

- [11] Mazurl, L. P., Amaral, F., *et. al.* Resumo dos anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009
- [12] Pinto, V. L., Di Souza, L., Santos, A. G. D. *et. al.* VII SIC da UERN e VIII CBRATEC, 2012.
- [13] CALDEIRA, V. P. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.
- [14] BARBOSA, M. N. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2009.