

ESTUDO DO CICLO DE VIDA PÓS-CONSUMO DE MATERIAIS PLÁSTICOS DESCARTADOS NO MEIO AMBIENTE

Andréia Neumann Pelegrino¹
Marcelo Augusto Gonçalves Bardi²

INTRODUÇÃO

Por razões econômicas, sociais e ambientais, a reciclagem de materiais poliméricos é de fundamental importância, pois a resistência química e biológica dos polímeros faz com que sua distribuição em depósitos e aterros sanitários seja cada vez mais difícil.

A degradação de muitos plásticos sintéticos na natureza é um processo muito lento e envolve fatores ambientais, seguidos da ação de micro-organismos (ALBERTSSON et al., 1995). Por esse motivo, é importante o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis ou com aditivos de pró-degradantes para que este processo seja facilitado.

Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento de diferentes compostos poliméricos com envelhecimento acelerado por degradação foto-oxidativa. A caracterização dos componentes puros e as suas misturas com o pró-oxidante e amido de milho será realizada por meio de colorimetria, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia.

¹ Aluna do 4º período do curso de Engenharia Mecânica da FAE Centro Universitário. Bolsista do Programa de Apoio à Iniciação Científica (PAIC 2015-2016). *E-mail:* Andreianp92@gmail.com

² Doutor em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo. Professor da FAE Centro Universitário e da Universidade São Francisco. *E-mail:* marcelo.bardi@usf.edu.br

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um material termoplástico com boas propriedades mecânicas que graças a sua grande resistência química, principalmente a solventes, e ao baixo custo relativo possui aplicações diversificadas, como recipientes para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos, filmes para embalagens em geral, utensílios domésticos, brinquedos etc. (MANO, 2004).

Segundo Luzuriaga (2009), a degradação de polímeros é entendida como um processo que envolve uma vasta gama de reações que levam a alterações estruturais, químicas e mecânicas, irreversíveis no polímero. A degradação de polímeros se manifesta macroscopicamente pela deterioração das propriedades mecânicas, rachaduras, descoloração ou fragilização.

Os polímeros sintéticos, como as poliolefinas industriais, mostram elevadas resistência mecânica e características térmicas; além de serem estáveis contra a ação de micro-organismos e incapazes de biodegradação, ao passo que os polímeros naturais, caracterizados por biodegradabilidade, são pobres em propriedades mecânicas (ARVANITOYANNIS, 1999; ROGOVINA; ALEXANYAN; PRUT, 2011).

A adição do amido ao polietileno (PE) aumenta as reações de oxidação das cadeias do PE, pois o consumo do amido pelos micro-organismos cria poros, aumentando a área superficial do PE e as reações de oxigênio (EL-REHIM, 2004). No entanto, a matriz do polímero não biodegradável se mantém com a presença de buracos (RAMIS et al., 2004).

De acordo com Ramis et al. (2004) e Bikiaris et al. (1997), algumas estratégias para facilitar a desintegração de polímeros podem ser obtidas pela incorporação direta de grupos carbonilas com a adição de pró-oxidantes, ou pela irradiação ultravioleta (UV), dentre outros.

A radiação pelo UV ou pela ação da luz solar também reduz o tamanho das cadeias poliméricas e forma grupos oxidantes, tais como carbonilas, carboxilas e hidroxilas, sendo este pré-tratamento uma estratégia menos dispendiosa e que simula o ambiente real durante a exposição do polímero no meio ambiente (EL-REHIM et al., 2004; ARKATKAR et al., 2009).

Muthukumar et al. (2010) observaram maior taxa de degradação em PP com adição de amido (com perda de massa de 10% em 60 dias) se comparado à PEBD com adição de pró-oxidante quando expostos à radiação solar direta.

2 METODOLOGIA

As etapas contidas neste trabalho foram baseadas na norma ASTM D6954.

Materiais: Neste trabalho foram utilizados polietileno de baixa densidade comum; polietileno de baixa densidade com adição de pró-oxidante estearato de manganês d₂w®; e blenda de polietileno com amido de milho, identificados neste trabalho respectivamente como PEBD, PEBD-MnSt e Ecobrás®.

Técnica de envelhecimento: Os materiais foram envelhecidos artificialmente de forma acelerada por radiação ultravioleta em câmara UV, de acordo com a norma ASTM D5208.

Colorimetria: Os materiais tiveram suas cores “medidas” de forma quantitativa por um espectrofotômetro portátil, de acordo com a norma ASTM D2244-11.

Infravermelho: Os ensaios de infravermelho foram realizados em um Tensor 37 da Bruker por transmissão em infravermelho médio na resolução de 4cm⁻¹ e 16 scans em 6 pontos aleatórios por amostra. Estes ensaios permitiram acompanhar modificações químicas nos materiais poliméricos e identificar os seus produtos de degradação.

Microscopia: A microscopia teve caráter exploratório, portanto, foram buscadas trincas, bolhas ou fraturas geradas no material pela sua degradação. Foi realizado pelo microscópio Zeiss Stemi 2000-C Stereo antes e após o envelhecimento das amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COLORIMETRIA

As TAB. 1 e TAB. 2 apresentam as coordenadas L*a*b* da cor e o índice de brilho para todas as composições estudadas. A TAB. 1 expõe as coordenadas para os materiais sem envelhecimento acelerado e a TAB. 2 para os materiais submetidos à radiação UV durante sete dias.

TABELA 1 – Coordenadas L*a*b* de cor e índice de brilho para os diferentes materiais sem envelhecimento, e seus respectivos desvios-padrão

Material	L*	a*	b*	Para brilho
PEBD	89,40±0,27	0,17±0,01	2,02±0,12	103,85±9,6
PEBD MnSt	89,36±0,17	0,12±0,02	1,98±0,06	121,64±17,65
Ecobras	91,82±0,12	0,03±0,0	2,22±0,13	7,00±0,44

FONTE: Os autores (2016)

TABELA 2 – Coordenadas L*a*b* de cor e índice de brilho para os diferentes materiais submetidos a envelhecimento acelerado por UV por sete dias, e seus respectivos desvios-padrão

Material	L*	a*	b*	Para brilho
PEBD	87,65±1,4	-0,23±0,04	2,48±0,03	47,41±15,19
PEBD MnSt	88,14±0,30	-0,18±0,03	2,71±0,14	60,80±7,02
Ecobras	86,04±0,06	-1,62±0,07	15,95±0,27	4,64±0,15

FONTES: Os autores (2016)

Após análise estatística com ANOVA, constatou-se que para as coordenadas b*, que indicam variação entre azul e amarelo, as amostras do material Ecobras demonstraram-se estatisticamente diferentes dos outros dois materiais. Seu salto de 2,22 para 15,95 demonstra que o material ficou mais amarelado pela exposição à radiação. O amarelecimento pode estar relacionado ao aumento dos grupos carbonila, sendo este, um grupo cromóforo cuja presença é esperada em materiais em processo de degradação.

O brilho, por sua vez, foi reduzido em todas as composições após sua exposição à radiação UV, o que era esperado, pois, segundo Bardi (2014), a “redução no índice de brilho, é um indício de degradação do sistema pela alta absorção de fótons”.

3.2 INFRAVERMELHO

A TAB. 3 apresenta os valores de transmitância para as amostras em estado de não envelhecimento e envelhecimento para duas das composições estudadas. A composição Ecobras não está retratada na tabela por não possuir diferenças significativas para a sensibilidade deste ensaio.

TABELA 3 – Valores de transmitância para ambos os lados das amostras em estado de não envelhecimento e envelhecimento para duas das composições estudadas com seus respectivos desvios padrão

Material	Lado	Não Envelhecido	Envelhecido
PEBD	A	0,8557±0,0067	0,3225±0,026
PEBD	B	0,8465±0,013	0,3145±0,029
PEBD MnSt	A	0,8446±0,0046	0,2082±0,021
PEBD MnSt	B	0,8515±0,0036	0,2150±0,029

FONTES: Os autores (2016)

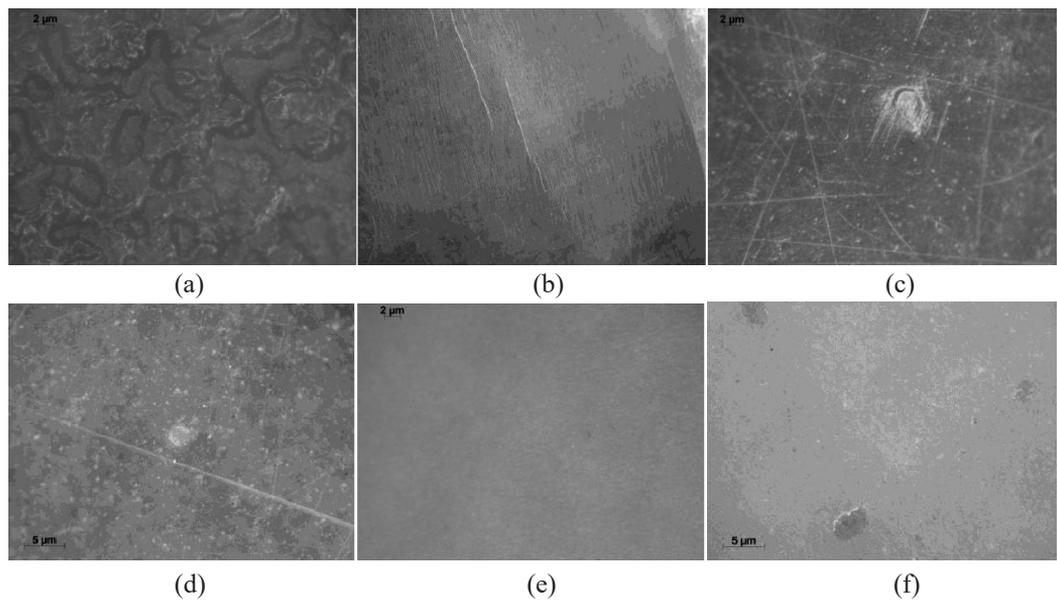
Segundo Wan et al. (2007 apud BARDI, 2014), o processo de fotodegradação gera sub-produtos de degradação e da própria oxidação, como compostos carbonílicos que aumentam os índices de carbonila da composição. O aumento desse índice está intimamente ligado à diminuição da transmitância das ondas na região referentes aos grupos carbonila (1650–1800 cm⁻¹). Tomando-se por referência a transmitância observada nesta região,

observa-se na TAB. 3, que os valores diminuíram e que a ANOVA realizada para este conjunto de dados revelou diferenças significativas. O que indica que, de fato, o material foi degradado.

3.3 MICROSCOPIA

Como resultado da microscopia, foram obtidas as imagens de *a* até *f*. Nelas, é possível observar alguns dos aspectos esperados para encontrar em materiais em processo de degradação.

FIGURA 1 – Imagens geradas por microscopia com aumento de 50x



(a) PEBD sem envelhecimento, (b) PEBD envelhecido, (c) PEBD MnSt sem envelhecimento, (d) PEBD MnSt envelhecido, (e) EcoBrás sem envelhecimento e (f) EcoBrás envelhecido.

FONTE: Os autores (2016)

Comparando as imagens *a* e *b*, observam-se as ranhuras e rachaduras causadas pelo processo de envelhecimento por UV no material PEBD. Enquanto em *a* observa-se a superfície translúcida do material, em *b* mal se pode ver através dele devido à quantidade de pequenas rachaduras. De mesmo modo, na imagem *c* observa-se o material PEBD MnSt sem envelhecimento e, ao lado, em *d* observa-se o mesmo material após o processo de envelhecimento. Neste caso, observa-se o aumento na opacidade do material, porém sem aumento significativo de rachaduras e ranhuras. Entretanto, analisando-se as últimas imagens, percebe-se que em *e* o material EcoBrás aparece homogêneo e sem deteriorações, enquanto em *f* notam-se buracos que foram encontrados ao longo

de toda a superfície do mesmo material envelhecido, o que condiz com o encontrado por Ramis et al. (2004).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos permitiram afirmar que os sete dias de envelhecimento acelerado em câmara UV geraram um estado significativo de degradação de acordo com todos os métodos de caracterização. Pode-se afirmar ainda, que houve diferenças significativas na degradação apresentada entre as diferentes composições estudadas. Pelo ensaio de colorimetria, pôde-se verificar que o material Ecobrás apresentou maior degradação em relação aos outros materiais no mesmo período de tempo de envelhecimento, seguido do material PEBD MnSt, cuja degradação foi apontada como maior em relação ao PEBD comum pelo ensaio de infravermelho. A microscopia confirmou que há diferenças morfológicas microscópicas entre os materiais envelhecidos e não envelhecidos.

Recomenda-se a continuação deste estudo com ensaios de biodegradação posterior ao processo de envelhecimento acelerado para avaliar o comportamento dos materiais em relação à degradação causada por micro-organismos, além do teste de germinação para avaliar a toxicidade do solo com adição dos materiais. Recomenda-se ainda a adição de outros métodos, como ensaios de tensão, para melhor caracterização dos compostos.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). **Perfil 2014**: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. São Paulo: ABIPLAST, 2014.
- ALBERTSSON, A-C. et al. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. **Polymer**, v. 36, n. 16, p. 3075-3083, Aug. 1995.
- ARKATKAR, A. et al. Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 63, p. 106-111, 2009.
- ARVANITOYANNIS, J. S. Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials. **Journal of Macromolecular Science**, New York, v. 39, n. 2, p. 205-271, May. 1999.
- ASTM D6954 – Standard guide for exposing and testing plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation. **ASTM International**, Apr. 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D6954.htm>>. Acesso em: 11 ago. 2016.
- ASTM D5208 – Standard practice for fluorescent ultraviolet (UV) exposure of photodegradable plastics. **ASTM International**. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5208-01.htm>>. Acesso em: 11 ago. 2016.
- ASTM D2244-11 – Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. **ASTM International**. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2244-11.htm>>. Acesso em: 11 ago. 2016.
- BARDI, M. A. G. **Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo**. 2014. 340f. Tese (Doutorado em Ciências na Área da Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.
- BIKIARIS, D. et al. Thermoanalytical study of the effect of EAA and starch on the thermo-oxidative degradation of LDPE. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 57, n. 3, p. 313-324, 1997.
- EL-REHIM, H. A. A. et al. Synergistic effect of combining UV e sun light e soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Lausanne, v. 163, n. 3, p. 547-556, May 2004.
- FAZENDA, J. M. R. (Org.). **Tintas: ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo: E. Blucher, 2009.
- LOMAKIN, S. M. et al. Thermal degradation of biodegradable blends of polyethylene with cellulose and ethylcellulose. **Thermochimica Acta**, v. 521, n. 1-2, p. 66-73, Jul. 2011.
- LUZURIAGA, S. **Utilization of compatibilization and restabilization methods in the Recycling of commingled Municipal plastic waste**. Dissertation Thesis (Specialization in Macromolecular Chemistry) – Faculty of Natural Sciences, Masaryk University, Brno, 2009.
- MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: E. Blucher, 2004.

MORANCHO, J. M. et al. Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 91, n. 1, p. 44-51, Jan. 2006.

MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 95, n. 10, p. 1988-1993, 2010.

RAMIS, X. et al. Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 86, n. 3, p. 483-491, Dec. 2004.

ROGOVINA, S. Z.; ALEXANYAN, C. V.; PRUT, E. V. Biodegradable blends based on chitin and chitosan: production, structure and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 3, p. 1850-1859, 2011.

YASHCHUK, O.; PORTILLO, F.; HERMIDA, E. Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 439-445, Dec. 2012.