

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

Andréia Neumann Pelegrino¹
Marcelo Augusto Gonçalves Bardi²

RESUMO

A lenta degradação dos materiais plásticos depositados no meio ambiente gera acumulação desses materiais ao longo de centenas de anos. A preocupação com o impacto ambiental gerado com isso despertou o interesse e a necessidade do desenvolvimento de polímeros degradáveis. O estudo da degradação de polímeros é uma importante ferramenta para o desenvolvimento e utilização de polímeros com pró-degradantes e biodegradáveis em escala comercial. Utilizando-se das normas internacionais ASTM, este trabalho teve por objetivo estudar o comportamento de materiais poliméricos de diferentes composições, sendo eles: PEBD – Polietileno de baixa densidade comum; PEBD MnSt – Polietileno com adição de pró-degradante Estearato de manganês; Ecobrás – Blenda de polietileno com amido, quando submetidos ao envelhecimento acelerado por radiação UV. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas e apresentaram diferenças significativas em suas propriedades, o que comprovou sua degradação.

Palavras-chave: Polímeros. Degradação. Meio Ambiente. Polietileno.

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

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.

O plástico é um material de uso corriqueiro, que ocupa um volume de 15 a 20% no Resíduo Sólido Urbano (RSU) e seu consumo *per capita* no Brasil gira em torno de 35 kg/hab, o que ainda é bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que têm consumo *per capita* próximo a 100kg/hab (ABIPLAST, 2014).

As maiores áreas consumidoras de plástico no Brasil são a construção civil e a indústria alimentícia, que juntas consomem em torno de 32% do total. Na construção civil, os produtos plásticos em PVC são muito utilizados para a fabricação de tubos, conexões e esquadrias de janelas, mangueiras diversas etc. Na indústria alimentícia, os plásticos permitem maior tempo de prateleira devido às suas propriedades de barreira física.

A degradação de muitos plásticos sintéticos na natureza é um processo muito lento que envolve fatores ambientais, seguidos da ação de micro-organismos (ALBERTSSON et al., 1997). Devido a essa dificuldade de degradação, os materiais plásticos geram impactos ambientais de grandes proporções, mesmo se destinados de forma adequada.

Por esse motivo, é de suma importância o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis ou com aditivos de pró-degradantes para que este processo seja acelerado ou facilitado.

Assim, este trabalho teve 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 de infravermelho e microscopia.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os polímeros representam uma imensa contribuição da Química para o desenvolvimento industrial do século XX. Polímeros (*polymers*) são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (MANO, 2004).

O Polietileno de baixa densidade (PEBD) é um material termoplástico com boas propriedades mecânicas que graças à sua grande resistência química, principalmente a

solventes, e 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 um termo entendido como um processo envolvendo uma vasta gama de reações, que levam a alterações químicas e mecânicas irreversíveis estruturais no polímero. A degradação de polímeros se manifesta macroscopicamente pela deterioração das propriedades mecânicas, rachaduras, descoloração ou fragilização.

De acordo com Muthukumar, Aravinthan e Mukesh (2010), polímeros sintéticos de alta massa molar contêm extensas cadeias de carbono que são geralmente resistentes à biodegradação, porque as enzimas microbianas não são acessíveis a eles devido à sua natureza hidrofóbica.

Os polímeros sintéticos, como as poliolefinas industriais, mostram elevada 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 (ARVANITJANNIS, 1999; ROGOVINA, 2011).

A adição do amido ao 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). Porém, a matriz do polímero não biodegradável se mantém com a presença de buracos (RAMIS et al., 2004).

Os materiais, obtidos a partir dessas misturas de polímeros, podem ser usados como materiais de embalagem para alimentos, películas produtos e artigos para uso a curto prazo, uma vez que são “ambientalmente amigáveis”, ao contrário dos polímeros sintéticos (LOMAKIN et al., 2011).

De acordo com Ramis (2004) e Bikiaris (1997), algumas estratégias para facilitar a desintegração de polímeros podem ser obtidas pela incorporação direta de grupos carbonílicos com a adição de pró-oxidantes por meio de *masterbatches*, ou pela irradiação ultravioleta (UV), entre outros. A radiação pelo UV ou pela ação da luz solar também reduz o tamanho das cadeias poliméricas e forma grupos oxidantes, tais como carbonílicos, carboxílicos e hidroxílicos, sendo este pré-tratamento uma estratégia menos dispendiosa e que simula o ambiente real durante a exposição do polímero no meio ambiente (EL-REHIM, 2004; ARKATKA, 2009).

Moranco et al. (2006) avaliaram o efeito da radiação UV na biodegradação de misturas de PP/amido em solo. Os resultados da biodegradação das amostras foto-oxidadas foram comparados com as amostras não foto-oxidadas. Foram observadas

mudanças na cristalinidade das amostras e na cinética de cristalização. A foto-oxidação reduziu a cristalinidade das misturas, aumentou a degradação no solo e tendeu a reduzir a estabilidade térmica das misturas, embora tenha tornado o amido ligeiramente mais estável.

Camargo et al. e Jang et al. (apud BARDI, 2014) mencionam que compostos contendo metais de transição, como *Mn*, *Mo*, *Fe*, *Co*, *Cu*, *Zn* e *Ni* são catalisadores de reações oxidativas para diversos polímeros durante a degradação térmica, pois esses aditivos pró-oxidantes produzem radicais livres que podem atacar as cadeias poliméricas e gerar produtos de baixa massa molar. Assim, Yashchuk, Portillo e Hermida (2012) afirmam que, após a oxidação inicial dos polímeros, os compostos de baixo peso molecular poderiam ser mais facilmente assimilados pelos micro-organismos presentes no ecossistema onde os filmes foram eliminados.

Para El-Rehim (2004), a combinação de diferentes fatores ambientais tais como oxigênio, temperatura, luz solar, água, organismos vivos presentes e poluentes, que são responsáveis pela degradação dos polímeros, podem resultar em efeitos sinérgicos na sua taxa de degradação.

Albertsson et al. (1995) concluíram que uma redução na espessura lamelar foi demonstrada para as amostras PEBD + 20% (amido + pró-oxidante) bioticamente degradadas, enquanto nas amostras envelhecidas abioticamente não foi observado este comportamento. A partir de resultados experimentais, observou-se que películas de polietileno com o aditivo oxi-degradável d2w[®] mostrou mais danos mecânicos do que aqueles sem aditivos, especialmente quando irradiadas com UV (YASHCHUK; PORTILLO; HERMIDA, 2012).

Muthukumar, Aravinthan e Mukesh (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 (*Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation*).

2.1 MATERIAIS

Foram utilizados neste trabalho: Polietileno de baixa densidade comum, Polietileno de baixa densidade com adição de pró-oxidante estearato de manganês d2 w[®] e blenda de Polietileno com amido de milho, identificados neste trabalho respectivamente como PEBD, PEBD-MnSt e Ecobrás[®].

2.2 TÉCNICA DE ENVELHECIMENTO

Os materiais foram envelhecidos artificialmente de forma acelerada por radiação ultravioleta em câmara UV de acordo com a norma ASTM D5208 (*Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics*).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Antes e após seu envelhecimento, os materiais passaram por alguns ensaios, os quais foram listados a seguir:

2.3.1 Colorimetria

Os materiais tiveram suas cores “medidas” de forma quantitativa por um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide[®] Sphere Gloss (BYK – Gardner GMBH, Geretsried, Alemanha), de acordo com a norma ASTM D2244-11 (*Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates*).

A escala conhecida como **CIE 1976 L*a*b*** foi empregada. Por meio dela, a cor é definida com base em coordenadas retangulares, representadas por L*a*e b*, e plotadas em um plano tridimensional. A coordenada L* representa o eixo branco-preto (luminosidade), a*, o eixo vermelho-verde, e b*, o eixo amarelo-azul (FAZENDA, 2009).

2.3.2 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 seis pontos aleatórios por amostra.

Estes ensaios permitiram acompanhar modificações químicas nos materiais poliméricos e identificar os seus produtos de degradação.

2.3.3 Microscopia

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

2.4 ANÁLISE DE DADOS

Após coletados experimentalmente, os dados primários foram tabulados, tratados e analisados estatisticamente pelo *software* Excel 2007.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COLORIMETRIA

A TAB. 1 e a 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 em 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	$89,40 \pm 0,27$	$0,17 \pm 0,01$	$2,02 \pm 0,12$	$103,85 \pm 9,6$
PEBD MnSt	$89,36 \pm 0,17$	$0,12 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,06$	$121,64 \pm 17,65$
Ecobras	$91,82 \pm 0,12$	$0,03 \pm 0,0$	$2,22 \pm 0,13$	$7,00 \pm 0,44$

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	$87,65 \pm 1,4$	$-0,23 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,03$	$47,41 \pm 15,19$
PEBD MnSt	$88,14 \pm 0,30$	$-0,18 \pm 0,03$	$2,71 \pm 0,14$	$60,80 \pm 7,02$
Ecobras	$86,04 \pm 0,06$	$-1,62 \pm 0,07$	$15,95 \pm 0,27$	$4,64 \pm 0,15$

FONTE: 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 Ecobrás demonstraram-se estatisticamente diferentes dos outros dois materiais. Seu salto de 2,22 para 15,95 demonstram que o material ficou mais amarelado pela exposição à radiação. O amarelecimento pode estar relacionado ao aumento dos grupos carbonila no material, 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, p. 167), a “redução no índice de brilho, é um indício de degradação do sistema pela alta absorção de fótons”.

3.2 INFRAVERMELHO

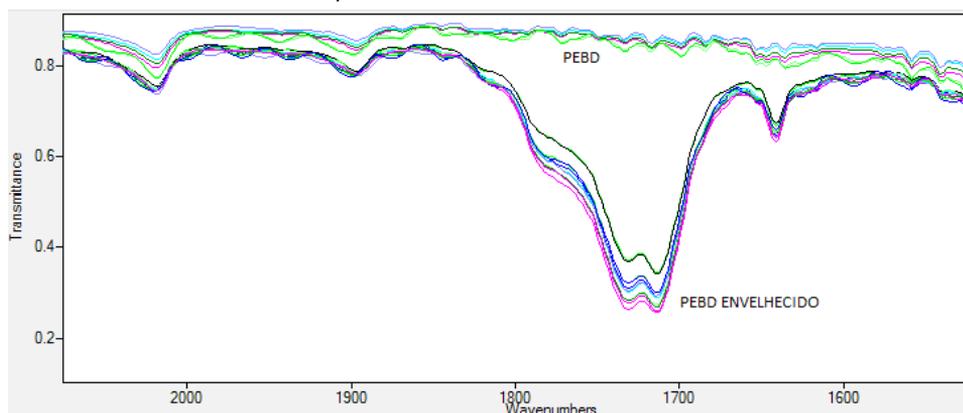
A TAB. 3 apresenta os valores de transmitância para ambos os lados das amostras em estado de não envelhecimento e envelhecimento para duas das composições estudadas. A composição Ecobrás não está retratada por não apresentar diferenças significativas para a sensibilidade deste artigo.

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

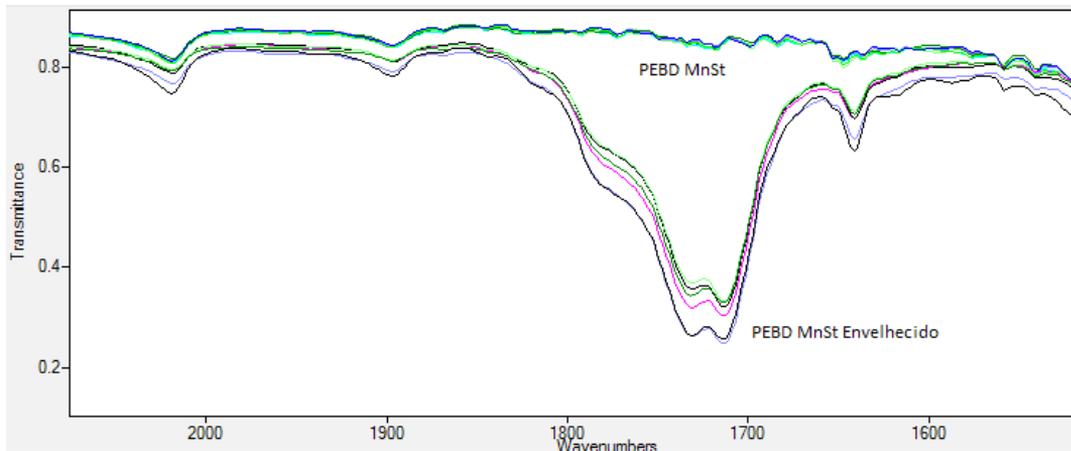
FONTE: Os autores (2016)

GRÁFICO 1 – Espectros gerados pelos valores de transmitância e comprimentos de onda na região do infravermelho para o material PEBD com não envelhecido e envelhecido



FONTE: Os autores (2016)

GRÁFICO 2 – Espectros gerados pelos valores de transmitância e comprimentos de onda na região do infravermelho para o material PEBD MnSt não envelhecido e envelhecido



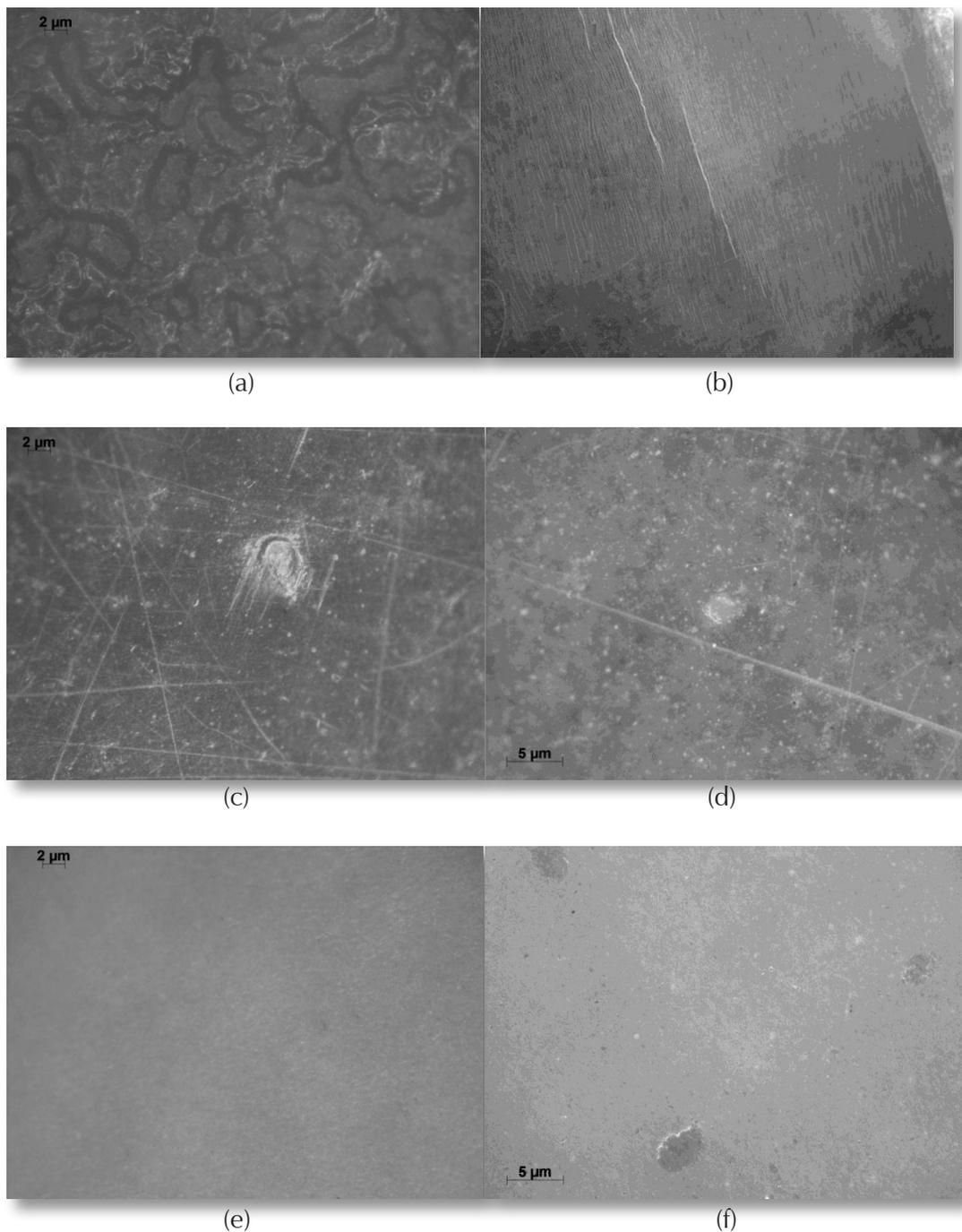
FONTE: Os autores (2016)

Segundo Wan et al. (apud BARDI, 2014), o processo de fotodegradação gera subprodutos 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}). O GRÁF. 1 e o GRÁF. 2 mostram os espectros na região do infravermelho dos materiais PEBD e PEBD MnSt envelhecidos e não envelhecidos. Observa-se que, para os materiais envelhecidos, os valores de transmitância sofrem grandes picos de queda na região referente a esses grupos. Tomando-se por referência a transmitância observada nesta região, observa-se na TAB. 3 que os valores diminuíram e a ANOVA realizada para este conjunto de dados revelou diferenças significativas, indicando, de fato, que 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-se 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; (f) EcoBrás envelhecido.

FONTE: Os autores (2016)

Comparando as imagens (a) e (b), observa-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 pode-se ver através dele devido à quantidade de pequenas rachaduras. Do mesmo modo, na imagem (c), observa-se o material PEBD MnSt sem envelhecimento e em (d) 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.

Analisando 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 material envelhecido, o que condiz com o encontrado por Ramis et al. (2004).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos permitem 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 observar 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. 3.075-3.083, 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.