

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO COM ADITIVO PRÓ-OXIDANTE, EM ATERRO SANITÁRIO

Ana M.C. Grisa*, Vinicius Pistor, Taysnara Simioni, Valissa B. Prux, Jalma M. Klein, Rosmary N. Brandalise, Mara Zeni

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, RS (Brazil). Correo electrónico: amcgrisa@ucs.br

RESUMEN

Filmes polietileno (PE) utilizados em embalagens ocupam espaço e respondem pelos elevados percentuais, em aterros sanitários, após descarte. O aterro sanitário é um sistema biológico anaeróbico, com interação de diferentes espécies microbianas responsáveis pela degradação da matéria orgânica e de materiais poliméricos passíveis de degradação. Filmes de PE contendo agentes pró-oxidantes foram introduzidos no mercado mundial de embalagens como um material passível de oxibiodegradação, após descarte. Os aditivos pró-oxidantes, que são complexos de metais de transição, são capazes de induzir o processo de oxidação de filmes de PE, acelerado após exposição à luz e/ou calor. Neste trabalho são apresentados os resultados de caracterização morfológica (MEV), estrutural (FT-IR) e térmica (DSC) de filmes de polietileno azul (mistura de HDPE e LDPE reciclado) com aditivo pró-oxidante, codificados como Oxibio, dispostos no aterro sanitário de *Farroupilha, RS/Brasil*, na profundidade de 2 m, por 12 meses. Após doze meses de exposição no aterro sanitário, os filmes Oxibio 1 ano apresentaram mudanças estruturais, adesão de microrganismos na superfície polimérica e diminuição da energia de ativação, determinada pelo método de *Freeman e Carroll*.

Palabras clave: polietileno, aditivo pró-oxidante, aterro sanitário, energia de ativação, biodegradação.

ABSTRACT

Polyethylene (PE) films used in packages occupy space and are responsible for high percentages, in landfills, after discard. The landfill is an anaerobe biological system, with interaction of different microbial species responsible for degradation of organic matter and of polymeric materials subject to degradation. PE films containing pro-oxidant agents were introduced in the world market of packages as a material subject to oxo-biodegradation after discard. The pro-oxidant additives, complexes of transition metals, are able to induce the oxidation process of the PE films, accelerated after exposure to light and/or heat. In this work we present the results of morphological (MEV), structural (FT-IR) and thermal (DSC) characterization of blue polyethylene films (mixture of HDPE and LDPE recycled) with pro-oxidant additive, encoded as Oxibio, exposed in *Farroupilha landfill, RS/Brazil*, with 2 m of depth, for 12 months. After twelve months of exposure in the landfill the films (Oxibio 1 ano) showed structural changes, adhesion of microorganisms on the polymeric surface and decrease on the activation energy, evaluated by the *Freeman and Carroll* method.

Key words: polyethylene, oxidant additives, landfill, activation energy, biodegradation

1. INTRODUÇÃO

Filmes de polietileno (PE), considerados de lenta degradação, pelo amplo emprego na produção de embalagens, ocupam espaço e respondem pelos elevados percentuais, em aterros sanitários, após descarte [1] e a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente corresponde à cerca de 20% do volume total coletado [2]. Cerca de 14 milhões de toneladas de resíduos plásticos/ano são descartados em aterros sanitários e mais de 100.000 t/ano são responsáveis pela poluição oceânica [3].

A degradação dos resíduos poliméricos no aterro sanitário pode ocorrer mediante a oxidação

térmica, fotodegradação e pela ação dos microrganismos [4].

O aterro sanitário é um sistema biológico onde há a predominância do processo aeróbio, a interação de diferentes espécies microbianas (fungos, bactérias e suas enzimas) que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica [5]. Os microrganismos, em aterro sanitário, liberam estruturas protéicas responsáveis pelo metabolismo, e pela transformação/quebra de substâncias lá presentes.

O ataque de microrganismos nas superfícies poliméricas propiciam a formação de colônias, na forma de biofilmes, causando modificações na estrutura dos mesmos, podendo causar fissuras, erosão, descoloração e separação das fases [6,7]. Esses fenômenos podem ser influenciados por fatores dos polímeros como: umidade, impurezas, presença de co-monômeros entre outros [8].

Vilaplana et al. (2006) sugeriu avaliar a degradação biológica dos polímeros pelas alterações nas propriedades químicas, físicas e/ou pela observação do crescimento microbiano na superfície do polímero [9].

Através de interações bioquímicas de diferentes espécies microbianas, processos físicos e biológicos se processam promovendo a decomposição da matéria orgânica e a conversão dos materiais poliméricos em monômeros e oligômeros [8].

Filmes de PE contendo agentes pró-oxidantes foram introduzidos no mercado mundial de embalagens como um material passível de oxi-biodegradação após descarte [10], visando reduzir o acúmulo de resíduos destes no meio ambiente. Os aditivos pró-oxidantes, íons metálicos de transição, agem acelerando a formação de hidroperóxidos [11], induzindo o processo de oxidação de filmes de PE, podendo ter seus processos acelerados após exposição à luz e/ou calor. Como consequência promovem a cisão de cadeia, conseqüente redução da massa molar, tornando-os suscetíveis a biodegradação [12].

Neste trabalho foram apresentados os resultados da caracterização morfológica, estrutural e térmica de filmes de polietileno, na cor azul, produzidos pela mistura de HDPE e LDPE reciclado, contendo aditivo pró-oxidante, dispostos em aterro sanitário, por um 12 meses.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais. Os filmes de polietilenos deste estudo foram fornecidos pela *METALLYNE Indústria Metalúrgica LTDA, RS (Brasil)*, e foram produzidos pela mistura de polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade reciclado (LDPE), contendo aditivo pró-oxidante (Tabela 1). O filme desenvolvido tem coloração azul, e a codificação adotada para os mesmos, neste estudo, foi de Oxibio puro e Oxibio 1 ano, para antes e após exposição ao aterro sanitário, respectivamente.

Os filmes foram processados por processo de extrusão por sopro, em uma extrusora mono-rosca industrial, duplo filete, com a relação L/D de 1,30, diâmetro da rosca de 45 mm, e com perfil de temperatura de 134, 185, 185, 183 e 160°C.

Tabela 1. Formulação dos filmes de PE azul.

<i>Amostra</i>	<i>HDPE (%m)</i>	<i>LDPE reciclado (%m)</i>	<i>Pigmento (% m)</i>	<i>Pró-oxidante (%m)</i>
Oxibio	10	90	2	1

2.2. Métodos. Os filmes Oxibio puro foram colocados no interior de telas de polietileno, de 13 mesh (20 x 20 cm) Figura 1a) e, posteriormente, inseridos no aterro sanitário de *Farroupilha, RS/Brasil* à profundidade de 2 m (Figura 1b).



Figura 1. Representação da disposição das amostras no aterro sanitário.

Após 12 meses de disposição das amostras no aterro sanitário, as mesmas foram coletadas e lavadas com água destilada e solução de etanol 70%, de acordo com a norma ASTM D6288-98 adaptada [13]. As análises estruturais dos filmes foram realizadas, por transmissão, em um espectrômetro infravermelho com Transformada de *Fourier* (FT-IR), marca *Nicolet*, modelo iS10, da *Thermo Scientific*.

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento modelo DSC-60, da marca *Shimadzu*, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, fluxo de 50 mL/min de N₂. As amostras foram aquecidas de -30 até 200°C (1ª corrida), isoterma de 1 min, e resfriadas até -30°C.

A energia de ativação (E_a) das amostras foi calculada de acordo com o método de *Freeman e Carroll*. Nesse método, a taxa de aquecimento/resfriamento é tomada com a variação em um fenômeno (neste estudo a cristalização) em função do tempo, e é considerada dependente da temperatura e do tipo de estrutura envolvida. A partir dos dados de cristalização foi possível determinar a conversão (α) que posteriormente foi utilizada para os cálculos cinéticos e obtenção de parâmetros como, por exemplo, a energia de ativação (E_a) referente à cristalização [14].

A equação (1) apresenta a relação integral necessária para obtenção dos valores de (α):

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \int_0^t \frac{d(\Delta H_t)}{dt} dt \quad (1)$$

Onde, ΔH_{tot} é o calor total gerado na reação e ΔH_t é o calor medido a cada instante de tempo t .

A Equação (2) foi desenvolvida por *Freeman e Carroll* em estudo de cinética de degradação [15,16]:

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha / dt)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \right) \quad (2)$$

Onde, E_a é a energia de ativação, n é a ordem de reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em *Kelvin* (K).

Pelo método de *Freeman e Carroll* é possível observar uma relação linear entre os termos $[\Delta \ln(d\alpha/dt)/\Delta \ln(1-\alpha)]$ vs. $[\Delta(1/T)/(\Delta \ln(1-\alpha))]$. Através desta relação linear é possível obter os valores de E_a e n pelo coeficiente angular e linear respectivamente [14].

A morfologia das amostras, antes e após a exposição em aterro sanitário, foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550 *Superscan*, da marca *Shimadzu*, com 15 kV de tensão de aceleração, após deposição de uma pequena camada de ouro na superfície das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises de espectroscopia de infravermelho com Transforma de *Fourier* (FTIR). Na análise estrutural por FT-IR de amostras de Oxibio 1 ano em aterro sanitário (Figura 2), foi possível verificar o aparecimento de novas bandas. Em 1740 cm^{-1} a presença de grupamentos carbonílicos (C=O), atribuídos a vibrações de estiramento em aldeídos e/ou ésteres; em 908 cm^{-1} a presença de duplas ligações terminais, atribuídas a deformação angular ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$) [17-19]. A banda em 1036 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular do grupamento (C-O) [19-21].

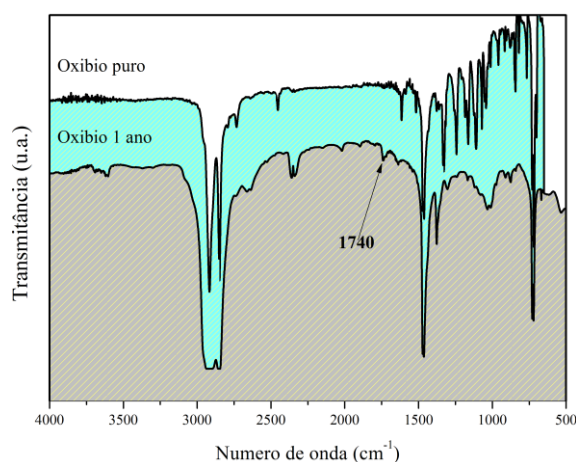


Figura 2. Espectro de FTIR das amostras antes e após 12 meses de exposição em aterro sanitário.

3.2. Análises por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A Figura 3 apresenta os termogramas de cristalização das amostras estudadas. Foi constatado um fenômeno de cristalização para o Oxibio puro em torno de 110 – 30°C. Esta larga faixa de cristalização caracterizou-se por dois picos de cristalização e foi atribuída, pela literatura, pela larga distribuição de peso molecular do LDPE, devido as suas ramificações e obviamente pela distribuição e variação dos tamanhos de cristais, assim como a mistura entre polietilenos de diferentes pesos moleculares e densidades de ramificações [22].

Pode ser observado através dos fenômenos de cristalização que a amostra submetida há um ano em aterro sofreu um deslocamento da temperatura de cristalização (T_c) para temperaturas em torno de 120°C. As entalpias de cristalização (ΔH_c) medidas na área abaixo das curvas de cristalização foram de 83 e 47 J.g⁻¹ para o Oxibio puro e para Oxibio 1 ano respectivamente. Tanto a redução da temperatura, quanto a redução significativa no calor (exotérmico) de cristalização são indícios de uma estrutura alterada morfologicamente em função da ação ao meio anaeróbio, visto que a redução do ΔH_c pode representar, possivelmente, uma maior concentração de vazios entre os cristais favorecendo na transferência de calor ao longo do material submetido a análise.

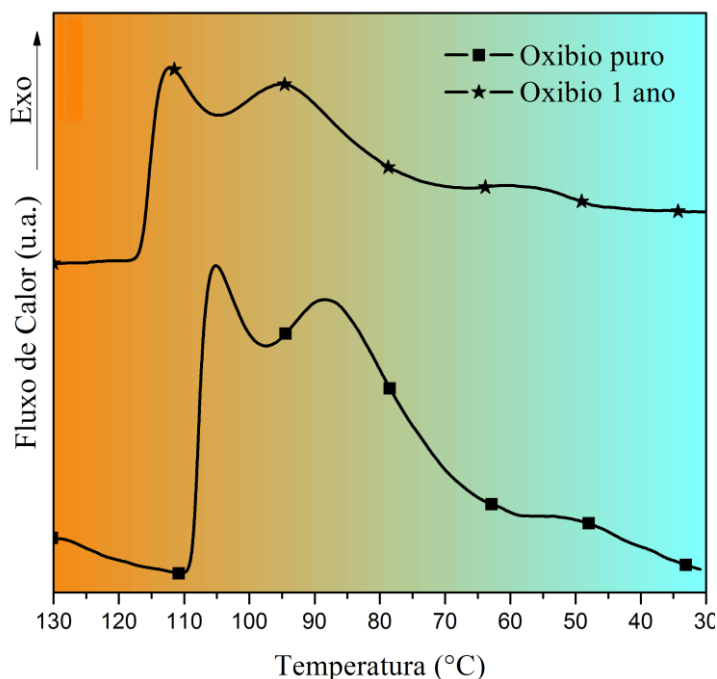


Figura 3. Termogramas de resfriamento ilustrando a cristalização para as amostras em taxa de aquecimento de 10 grado.min⁻¹.

A partir dos dados de cristalização foi possível determinar a conversão (α), (Figura 4), que posteriormente foi utilizada para cálculos cinéticos e obtenção do parâmetro como a energia de ativação (E_a).

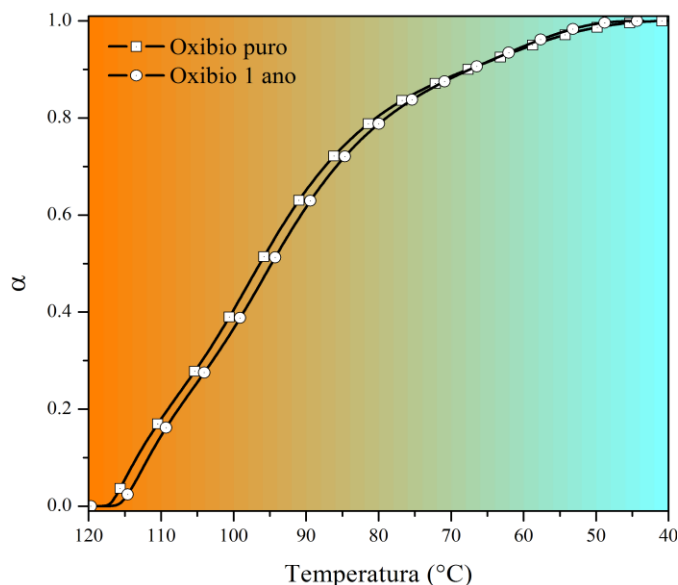


Figura 4. Valores de conversão obtidos pela integração dos termogramas de cristalização.

A Figura 5 apresenta os ajustes traçados pelo método de *Freeman e Carroll*.

Através dos parâmetros cinéticos obtidos foi constatado que a energia de ativação (E_a), na cristalização, diminuiu significativamente com o tempo de exposição ao solo, sendo 17,26 e 12,31 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Oxibio puro e Oxibio 1 ano, respectivamente.

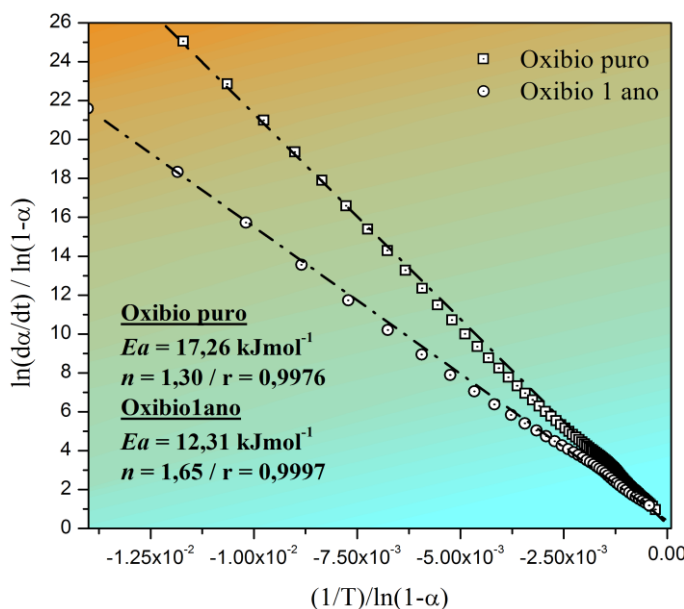


Figura 5. Ajustes e valores de energia de ativação na cristalização obtidos pelo método de *Freeman-Carroll*.

Os valores de ordem de reação (n), por sua vez, foram de 1,30 para o Oxibio puro e 1,65 para Oxibio 1 ano de aterro.

Os valores de E_a corroboram a redução do calor de reação, assim como o deslocamento do pico de cristalização para temperaturas menores, após o tempo da amostra no aterro. Estes resultados são um forte indicio de que a amostra sofre modificações impostas na estrutura, provavelmente pelos efeitos da degradação, principalmente em ramificações dos segmentos de etileno, que podem assim fragilizar a região amorfa, tornando facilitada a cristalização [23].

Waldman e De Paoli [24] em estudo da degradação termo-mecânica de polipropileno (PP), LDPE e uma blenda de PP/LDPE, processadas em reômetro de torque a 230°C, observaram que o processamento destes materiais acarreta na degradação e formação de ligações cruzadas. Demonstraram que a formação de grupamentos alquilas provenientes da cisão homolítica de ligações C-H podem reagir com oxigênio (O_2) e a reticulação torna-se possível pela formação de ligações peroxídicas entre as cadeias do polímero. Além disso, os valores de n demonstraram que a ordem de reação segue a cristalização característica em uma dimensão na forma de lamelas e com o tempo de exposição o expoente representa um aumento na heterogeneidade dos cristais do PE.

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 6 ilustra a morfologia de filmes de Oxibio antes e após 12 meses de disposição no aterro sanitário. Pode ser observado que o Oxibio 1 ano apresentou características superficiais distintas do Oxibio puro com colonização de microrganismos na superfície.

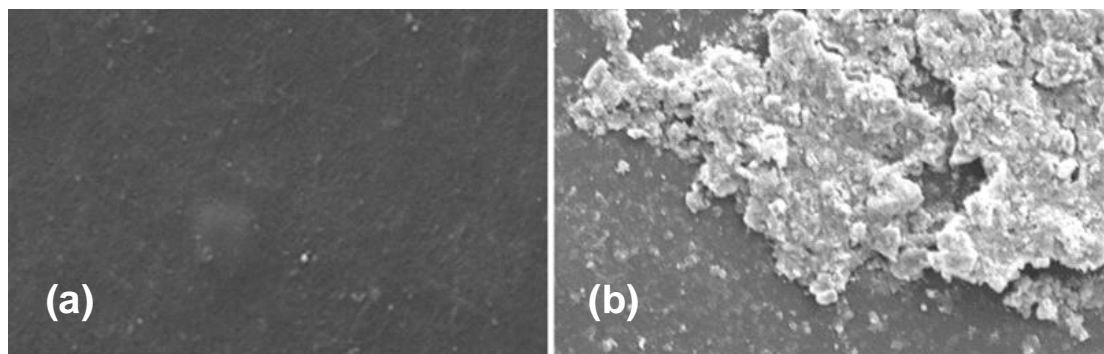


Figura 6. Micrografias de MEV de Oxibio puro (a) e Oxibio 1 ano (b), após 12 meses de disposição no aterro sanitário (1500X).

A colonização e o crescimento dos microrganismos na superfície dos filmes poliméricos pode estar associado ao consumo de compostos de baixo peso molecular gerados na oxidação abiótica [25], e ou consumo de aditivos utilizados na preparação da mistura ou dos pró-oxidantes, presentes em pequenas quantidades no material [8,11, 26, 27].

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões da caracterização estrutural, térmica e morfológica de filmes de

polietilenos, contendo aditivo pró-oxidante, dispostos em aterro sanitário, por um período de 12 meses são a seguir apresentadas.

Considerando o aspecto estrutural das amostras, novas bandas, que caracterizam processos de degradação por oxidação dos polímeros, foram observadas, principalmente relacionadas à presença de grupamentos carbonílicos e de duplas ligações terminais. Pelo meio, aterro sanitário, ter-se a predominância de um ambiente anaeróbico, a oxidação das cadeias pode ter sido facilitada pela presença do agente pró-oxidante.

Em relação às características térmicas da amostra aterrada, indícios de alterações morfológicas, em função da ação do meio anaeróbico foram confirmadas pelo deslocamento da temperatura de cristalização, e a redução significativa no calor (exotérmico) de cristalização, de 83 e 47 J.g⁻¹ para o Oxibio puro e para Oxibio 1 ano, respectivamente.

Através dos parâmetros cinéticos avaliados foi constatado que a energia de ativação na cristalização, diminui com o tempo de exposição ao solo, sendo 17,26 e 12,31 kJ.mol⁻¹ para Oxibio puro e Oxibio 1 ano, respectivamente, corroborando o comportamento observado para a ΔH_c .

Após doze meses de exposição no aterro sanitário, os filmes apresentaram adesão de microrganismos na superfície polimérica podendo esses estarem associados a fatores como consumo de compostos de baixo peso molecular gerados na oxidação, ou consumo de aditivos utilizados na preparação da mistura ou até mesmo a presença dos pró-oxidantes, presentes em pequenas quantidades no material.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao CNPq e a Universidade de *Caxias do Sul* pelo apoio recebido.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jakubowicz I, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 39 (2003)
- [2] Huang SJ, Edelman PG, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, Scott G, Gilead D (Editores) Chapman & Hall: London (1995)
- [3] Reddy CSK, Ghai R, Rashimi X, Kalia VC, *Bioresource Technology*, **87**, 137 (2003)
- [4] Albertsson A, Karlsson S, *International Biodeterioration and Biodegradation*, **31**, 161 (1993)
- [5] Chandra R, Rustgi R, *Progress in polymer science*, **23**, 1302 (1998)
- [6] Kaczmarek H, Swiatek M, Kaminska A, *Polymer Degradation and Stability*, **83**, 35 (2004)
- [7] Fleming HC, *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 309 (1998)
- [8] Gu JD, Ford T, Thorp K, Michell R, *International Biodeterioration and Biodegradation*, **37**, 197 (1996)
- [9] Vilaplana F, Ribes-Greus A, Karlsson S, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 21 (2006)
- [10] Scott G, Wiles DM, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1581 (2006)
- [11] Koutny M, Lemaire J, Delort A.-M, *Chemosphere*, **64**, 1243 (2006)
- [12] Koutny M, Sanceleme M, Dabin C, Pichon N, Delort A, Lemaire, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1495 (2006)
- [13] American Society for Testing Materials, ASTM D – 6288-98, “Standard Practice for Separation Washing of Recycled Plastics Prior Testing” (1998).
- [14] Zetterlund PB, Johnson AF, *Thermochimica Acta*, **289**, 209 (1996)
- [15] Li X, Huang M, Guan G, Sun T, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 463 (1999)

- [16] Paik P, Kar KK, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 953 (2009)
- [17] Chiellini E, Corti A, Antone SD, Bacuin R, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2739 (2006)
- [18] Corti A, Muniyasamy S, Vitali M, Imam SH, Chiellini E, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1106 (2010)
- [19] Albertsson AC, Erlandsson B, Hakkarainen M, Karlsson S, *Polymer Degradation and Stability*, **6**, 187 (1998)
- [20] Khabbaz F, Albertsson AC, Karlsson S, *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 127 (1998)
- [21] Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L, *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 385 (2002)
- [22] Peacock AJ “*Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*”, Marcel Dekker, New York, 2000
- [23] Roy PK, Surekha P, Rajagopal C, Choudhary V, *J. Appl. Polymer Sci.*, **108**, 2726 (2008)
- [24] Waldman WR, De Paoli MA, *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 301(1998)
- [25] Albertsson AC, Erlandsson B, Hakkarainen M, Karlsson S, *Polymer Degradation and Stability*, **6**, 187 (1998)
- [26] Orr IG, Hadar Y, Sivan A, *Applied Microbiology and Biotechnology* **65**, 97 (2004)
- [27] Grisa AMC, Zeni M, *Recent Advances in Research on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites*, 3 Nova Science Publishers (2008)