

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE POLÍMERO COMMODITIE POLIPROPILENO (PP) EM ATERRO SANITÁRIO

Ana M. C. Grisa y Mára Zeni*

Universidade de Caxias do Sul, Departamento de Física e Química Francisco Getúlio Vargas, 1130,
Bloco G, B. Petrópolis, CEP 95070-560-Caxias do Sul-RS-Brazil.
Correo electrónico: anagrisa@terra.com.br

Recibido: Julio 2007; Aceptado: Noviembre 2007

RESUMEN

Los análisis de la degradación/biodegradación del polipropileno (PP) son muy importantes en los estudios sobre los factores bióticos y abióticos que actúan en el ecosistema del relleno sanitario *São Giacomo de Caxias do Sul*, Brasil. Las muestras del PP fueron obtenidas a través de las perforaciones en diversos puntos del relleno (cuatro sitios) y profundidades diferentes (8 y 18 m). Los materiales poliméricos retirados del relleno fueron lavados de acuerdo con la norma ASTM D 6288-98 y se realizaron análisis espectroscópicos, termogravimétricos y morfológicas de los materiales. Los datos obtenidos de las análisis termogravimétricos (TG y DTG) fueron analizados, aplicándose el método de *Freeman-Carroll*, para la obtención de los parámetros cinéticos referentes a la degradación del material polimérico. En este método, la energía de activación (E_a) de las muestras fueron menores que la de los polímeros vírgenes. Las muestras en diversas células del relleno presentaron una disminución de la energía de activación con el aumento del tiempo de permanencia en relleno en algunas células. En los polipropilenos, las reacciones implican en la descomposición intermolecular de las secuencias de los hidroperóxidos característicos para este polímero. Las películas de los polipropilenos biodegradados se caracterizan por ser películas con descamación y fisuras en la superficie polimérica.

Palabras claves: biodegradación; polipropileno; relleno.

ABSTRACT

In this work we have studied degradation/biodegradation of the polymeric commodity polypropylene (PP), in biotic/abiotic conditions of the landfill *São Giacomo in Caxias do Sul*, Brazil. The polypropylene was collected in the municipal waste through perforations in

different points (four samples sites) and depths (8 to 18 m) and after the material was washed to according ASTM D 6288-98 norm to take the thermogravimetric, structural and morphologic determinations of these degraded materials in solid waste. It is characterize and we identify the thermogravimetrics modifications (TG and DTG), in films form was analyzed using the *Freeman-Carrol* method. In this method, activation energy (E_a) of samples were smaller than those E_a virgin polymer. The samples in different cells of the waste presented a decrease in E_a with the increase of the time dump in some cells. In polypropylene the reactions involve intermolecular decomposition of hydroperoxides sequences typical for this polymer. PP's films biodegradated showed flaking and with fissures in surface oxidized and in random with one activation energy (E_a)

Keywords: biodegradation, polypropilene, landfill.

INTRODUÇÃO

O aterro sanitário é um ecossistema complexo, onde através de interações bioquímicas de diferentes espécies microbianas ocorre processos físicos, biológicos, com a decomposição de matéria orgânica e a conversão dos materiais em monômeros e oligômeros [1].

A geração diária de *Caxias do Sul* é da ordem de 275 toneladas de resíduos e segundo estudos de *Zattera et al.*, a fração de material polimérico no resíduo sólido domiciliar corresponde a 14,6% do total [2], sendo 5% de polipropileno (PP).

A deterioração/degradação do material polimérico é função de sua estrutura, presença de população microbiana e de condições ambientais para o desenvolvimento do crescimento microbiano [1,3].

A degradação de resíduo polimérico no aterro sanitário pode ocorrer por termoxidação, fotodegradação e ou ação microbiana. O PP utilizado para este trabalho foi coletado através de perfurações nas células do aterro sanitário *São Giacomo*, em pontos diferentes e nas profundidades de 8 a 18 m. O trabalho apresenta resultados de caracterização do material polimérico por análises termogravimétricas, utilizando o método de *Freeman-Carroll*, método diferencial empregado no reconhecimento do comportamento térmico de polímeros [4]. Métodos analíticos por espectroscopia de infravermelho (IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) são utilizados no estabelecimento do grau de degradação e deterioração do material polimérico [5].

PARTE EXPERIMENTAL

Nas amostras foram realizadas análises espectroscópicas de infra-vermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR), com espectrofotômetro, modelo Impact 400, marca *Nicolet*, com filmes lavados, conforme norma ASTM D 6288-98 – “*Standard Practice for Separation and Washing of Recycled Plastics Prior to Testing*” e inchados em diclorometano sobre KBr. As espessuras dos filmes de PP preparados foram aproximadamente de 30-50 μm .

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas na termobalança, TGA-50, marca *Shimadzu*, com panelas de Pt, fluxo de N_2 de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 25 a 900°C e com massas aproximadamente de 10 mg. Os dados obtidos foram analisados, aplicando-se o método de *Freeman-Carroll*, para a obtenção dos parâmetros cinéticos referentes à degradação do material polimérico, o qual requer o cálculo de diversas derivadas, as quais foram obtidas graficamente com o de programas computacionais (software) [6].

Os estudos de morfologia com os filmes poliméricos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados em um microscópio eletrônico marca JEOL, modelo JSM-5800, com metalização das amostras com Au.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de energia de ativação (E_a) para o PP aplicando-se o método de *Freeman-Carroll*, considerando as região de degradação e a taxa de aquecimento a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e o coeficiente de correlação, a partir da DTG, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Análise termogravimétrica do PP ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ em N_2).

Polímero	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	% perda de massa	E_a (kJ/mol)	r
PP virgem	460,41	98,17	133,91	0,9979
			280,49	0,9986
PP - C9 -11m	467,35	97,65	156,92	0,9955
			286,19	0,9998
PP - C4 -18m	465,35	97,68	299,21	0,9997
PP - C3 - 8m	458,00	97,60	213,61	0,9993
PP - C3 -9m	462,00	98,13	199,01	0,9980

Os valores de E_a obtidos a partir da curva termogravimétrica na temperatura máxima de degradação estão próximos da literatura, cujos valores para E_a segundo Chan y Balke [7] é de 279-256 J/mol.

Na aplicação do método de *Freeman-Carroll* foram obtidas duas energias de ativação relativas aos picos de degradação a 460,41 e 467,35°C, respectivamente para as amostras de PP virgem e PP C9-11m. Nas demais amostras retiradas do aterro sanitário com maior tempo de aterramento em relação as primeiras obteve-se apenas uma energia de ativação.

No PP as regiões amorfas inicialmente são as mais sensíveis à degradação oxidativa e as impurezas presentes no material polimérico atuam como iniciadores da fotodegradação. A cristalinidade muda irregularmente e a deterioração da força térmica ocorre nos estágios iniciais de degradação devido a cisão e β [8]. A amostra de PP C4-18m possui maior energia de ativação diferente das demais amostras que pode ser devido a taticidade do PP e a cisão randômica.

A análise estrutural utilizando filmes de PP virgem e de filme retirado da célula C3-9m é apresentada na Figura 1.

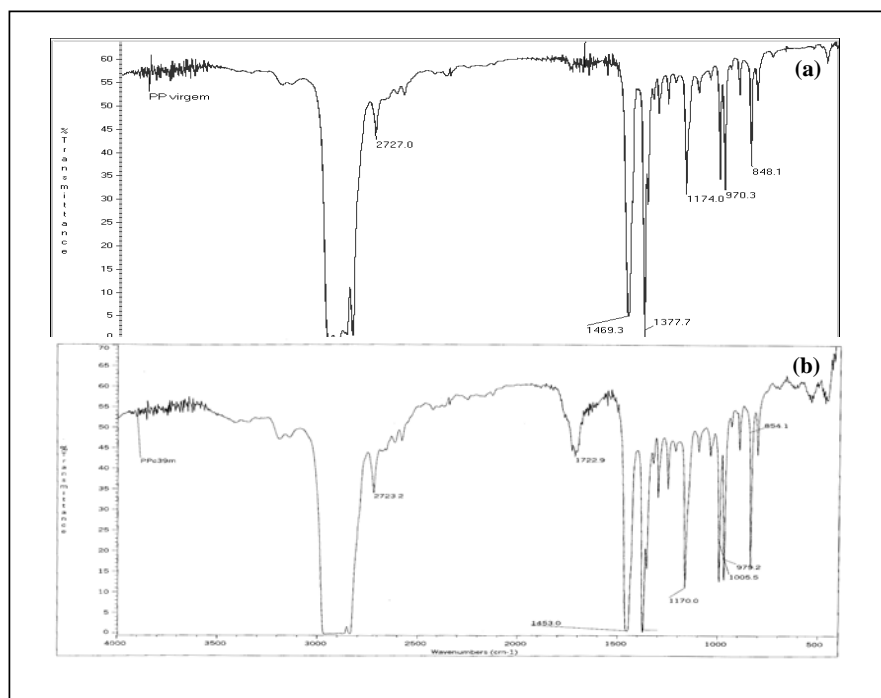


Figura 1. Espectro do infravermelho (FT-IR) de filme (a) PP virgem e (b) C3-9m.

A análise de IV (FTIR) para o PP demonstra que há interferentes, evidências de um mecanismo termoxidativo e mudanças significativas na cristalinidade do PP aterrado considerando a região entre 900 e 800 cm^{-1} devido a cisão da cadeia e/ou reticulação na

cadeia polimérica. A presença de grupos hidroperóxidos e carbonila a 3.350 e 1.722 cm^{-1} respectivamente podem estar associados aos mecanismos de degradação, mais evidentes no C3-9m.

Através do estudo da microscopia eletrônica (MEV) dos materiais poliméricos é possível visualizar diferenças nas amostras com aproximadamente 10 e 3 anos de aterramento, as quais apresentam escamas e fissuras (Figura 2)[9].

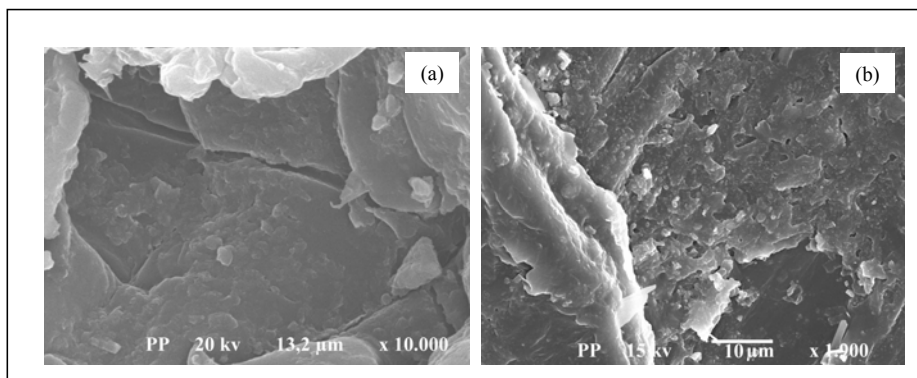


Figura 2. Micrografias (MEV) de filmes de PP coletados do aterro sanitário (a) C4-18m e (b) C3-9m.

CONCLUSÕES

O PP apresenta evidências de degradação no aterramento com o possível mecanismo de co-participação de radicais cromóforos, mudanças de conformação e taticidade de acordo com o tempo de aterramento. O método estatístico de *Freeman-Carroll* sobre as cinéticas de termoanálise evidencia mudanças de cristalinidade e reações na cadeia polimérica (cisão e reticulações). O mecanismo proposto para a degradação do PP no aterro é de uma degradação oxidativa com escamação e fissuras na superfície polimérica..

Agradecimentos. Os autores agradecem ao LAPol/UCS pelas análises térmicas e ao LABM/ UFRGS pelas análise de MEV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gu J, *Biodeterioration & Biodegradation*, **52**, 69 (2003)
- [2] Zattera A. Bianchi, Peresin D, Schneider V, Brandalise R, Zeni M, 7° Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte –MG-Brasil, 2003

- [3] Albertsson A, Karlsson S, *International Biodeterioration e Biodegradation*, Barking, **31**, 161 (1993)
- [4] Lucas EF, Soares BG, Monteiro E, *E-papers*, Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, p.366 (2001)
- [5] Janik H, *Macromol. Symp.*, **130**, 179 (1998)
- [6] Grisa AM, Zeni M, *Macromol. Symp.*, **245-246**, 607 (2006)
- [7] Chang JH, Balkes T, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 135 (1997)
- [8] Severine F, Gallo R, Ipsale S, *Polym. Degrad. and Stabil.* , **22**, 185 (1998)
- [9] Chiellini E, Corti E, D'Antonie S, Bacin R, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2739 (2006)