

**ÁREA TEMÁTICA: GESTÃO AMBIENTAL (Resíduos Sólidos Urbanos)**

## **AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS COMPONENTES DE SACOLAS OXIBIODEGRADAVEL**

*Raul Gomes (raul.gomes@ufrgs.br), Natália Fernandes Piovezan  
(natalia.piovezan@hotmail.com), Ruth Santana (ruth.santana@ufrgs.br)*

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS*

### **RESUMO**

As sacolas de supermercado são extremamente importantes para a sociedade porque são leves, resistentes e baratas, cumprindo muito bem sua função. No entanto, seu uso é considerado “rápido” e por isso ocupam um grande volume no resíduo doméstico, causando problemas nos esgotos, solos e água, quando disposto incorretamente, além de gerar esgotamento em aterros sanitários, apesar de seu grande potencial para a reciclagem. Uma alternativa para diminuir o tempo deste material no meio ambiente é o uso de aditivos pró-degradantes, que aceleram o processo de degradação de polímeros expostos a intempéries. Este estudo avaliou as propriedades térmicas, reológicas, degradativas e de cor de amostras de polietileno de alta densidade (PEAD) e de polietileno com aditivo pró-degradante d2w®, utilizado na produção de sacolas oxibiodegradáveis. Os resultados obtidos, principalmente Temperatura de Fusão e Tempo de Oxidação Induzida, mostraram que o masterbatch avaliado é uma mistura de pró-degradante, PELBD e antioxidantes. Essa composição o torna compatível com polietilenos e sua alta carga de antioxidantes é capaz de proteger e evitar início da degradação térmica durante o processamento das sacolas. O mecanismo de degradação térmica, a qual as amostras foram submetidas, não retratou o mecanismo induzido pelo pró-degradante.

**Palavras-chave:** PEAD; Pró-degradante; Degradação térmica.

## **COMPARATIVE EVALUATION OF OXYBIODEGRADABLE GROCERY BAGS' COMPONENTS**

### **ABSTRACT**

Grocery bags are extremely important to society due its lightness, resistance, cheapness, and efficiency. However, it has a short cycle of use and, therefore, occupies a large volume in domestic waste, causing sewer problems, soils and water contamination and, when improperly disposed, and generates landfill depletion, despite having a high recycling potential. An alternative to reduce its time in the environment is the use of pro-degradant additives, which accelerate the degradation's process of polymers exposed to the weather. This study evaluated thermal, rheology, degradation properties and colorimetry of HDPE and Polyethylene with pro-degrading additive used in the production of oxy-biodegradable bags. The acquired results, mainly Melt Temperature and Oxidation Induced Time, showed that the evaluated masterbatch is a mixture of pro-degradant, LLDPE and antioxidants. This composition makes it compatible with polyethylene and its high load of antioxidants can protect and prevent the initiation of thermal degradation during the manufacturing of bags. The mechanism of thermal degradation, to which the samples were submitted, did not portray the mechanism induced by the pro-degradant.

**Keywords:** HDPE; Pro-degradant; Thermal Degradation.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso diário dos plásticos pela população tem ocasionado problemas e prejuízos ao meio ambiente e à saúde pública. Entre os plásticos cujo descarte é nocivo, encontra-se as sacolas de supermercado, que são normalmente fabricadas com polietileno de alta densidade (PEAD), sendo considerado um dos maiores problemas na poluição ao meio ambiente. Mesmo sendo reciclável, o PEAD possui a característica de não ser facilmente decomposto e, quando descartado, resulta em esgotamento de aterros sanitários, entupimento de esgotos pluviais, causando enchentes e impacto no ecossistema marinho (RES BRASIL, 2016). Isso ocorre devido ao PEAD ser um dos polímeros cujas macromoléculas constituintes são de difícil cisão e, portanto, produtos fabricados a partir dele são inertes ao ataque de microrganismos, podendo levar cerca de um século para sofrer degradação (PROVINCIAATTO; JACOB, 2012).

Diversas abordagens têm sido testadas de forma a substituir plásticos convencionais por outros tipos de materiais, como plásticos biodegradáveis ou oxibiodegradáveis. Por definição, plásticos biodegradáveis são aqueles que, ao contrário dos convencionais, podem sofrer degradação através de microrganismos (bactérias, algas, fungos) ou através da luz solar. Já os plásticos oxibiodegradáveis têm aditivos pró-degradantes adicionados durante o processo de fabricação normal, o que ajuda a acelerar a degradação desses plásticos quando descartados no meio ambiente, convertendo mais rapidamente em água, dióxido de carbono e pequenas quantidades de biomassa quando combinado com luz, calor e estresse (FOLLMANN et al., 2016).

Os pró-degradantes são sais de metais de transição que atuam através da decomposição de hidroperóxidos em espécies mais instáveis e suscetíveis aos microrganismos, o que gera a aceleração do processo oxidativo (ANTUNES et al., 2017). Entre os diferentes tipos de pró-degradantes, encontra-se o masterbach polimérico d2w®, utilizado na aditivação de plásticos para promover a degradação do material. O fabricante do aditivo informa que os artigos com ele produzidos se tornam 100% biodegradáveis e diminuem o impacto do material na natureza, reduzindo a poluição e morte de vida selvagem (RES BRASIL, 2016).

De forma a analisar as propriedades reológicas e forma de degradação termomecânica oxidativa após processo de transformação desses materiais (PEAD e masterbach), é comum se utilizar de técnicas instrumentais. Entre elas, encontra-se a Análise Termogravimétrica (TGA), a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e o Tempo de Oxidação Induzida (OIT), que são informam a maneira que esses polímeros sofrem degradação. Além disso, costuma-se utilizar também a análise de Índice de Fluidez do Fundido (MFI) de forma a se avaliar as propriedades reológicas desses materiais.

Outro tipo de teste que pode ser utilizado é o de Colorimetria, para determinação e controle de estabilidade e mudanças de cor nos materiais testados ao longo do tempo, de forma a perceber determinadas alterações (envelhecimento e degradação, por exemplo).

Com base nesta problemática, este trabalho visa analisar comparativamente as propriedades e degradação dos componentes de sacolas plásticas biodegradáveis através de análises térmicas, reológicas e colorimétricas.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste é caracterizar o PEAD e o d2W® e entender o processo de degradação desses componentes de sacolas oxibiodegradáveis através de análises térmicas instrumentais como a Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e o Tempo de Oxidação Induzida (OIT), além de análise de Índice de Fluidez do Fundido (MFI) e Colorimetria.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Amostras

A amostra de PEAD do grade GM9450F (Braskem) trata-se de um produto específico para produção de filmes com alta tenacidade e resistência ao impacto e cujas aplicações são sacolas, bobinas

picotadas, reembalagens, mantas geodésicas e sacos em geral e é geralmente processada por Extrusão Sopros (BRASKEM, 2014).

A amostra de pró-degradante, conhecido como d2w®, é um masterbatch polimérico que contém sais de Manganês, antioxidantes e polietileno de baixa densidade (PEBD), produzido pela RES Brasil. Tem função de acelerar o processo de oxidação do polímero em que é aplicado. O fabricante informa que não altera as condições de processamento, é utilizado na concentração de 1% e é compatível com PE, PP e PS (RES BRASIL, 2016). Ele será tratado ao longo do trabalho como PE-Pro.

### 3.2 Análises térmicas

#### 3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

A caracterização por TGA foi realizada nas duas amostras em um analisador termogravimétrico TA Instruments modelo Q50, com rampa de aquecimento de 20°C/min, com rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 800°C em atmosfera inerte de Nitrogênio. Os dados obtidos foram tratados pelo Software Universal Analysis 2000 da TA Instruments. Os eventos de decomposição térmica e a composição dos componentes das amostras foram identificados e quantificados.

#### 3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Tempo de Oxidação Induzida (OIT)

As Análises de DSC foram realizadas em Calorímetro da TA Instruments modelo Q50. Foi utilizada panela de Alumínio e a programação disponível na Tabela 1. O programa possibilitou a determinação da Temperatura de Fusão ( $T_m$ ) e Grau de Cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras, calculado através da Equação (1). O último ciclo é o ensaio de Tempo de Oxidação Induzida (OIT).

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0} \quad (1)$$

Tabela 1. Programação do Calorímetro para Análise Térmica

Ciclo	Tempo	Programação de temperatura	Atmosfera / fluxo
Equilibrar	-	25°C	N <sub>2</sub> 50mL/min
Rampa de Aquecimento	-	T <sub>ambiente</sub> até 200°C	N <sub>2</sub> 50mL/min
Isoterma	5min	200°C	N <sub>2</sub> 50mL/min
OIT <sup>1</sup>	100min	200°C	Ar 50mL/min

<sup>1</sup>Ao fim da isoterma, o gás foi trocado e a contagem do tempo foi zerada.

### 3.3 Índice de Fluidez do Fundido (MFI)

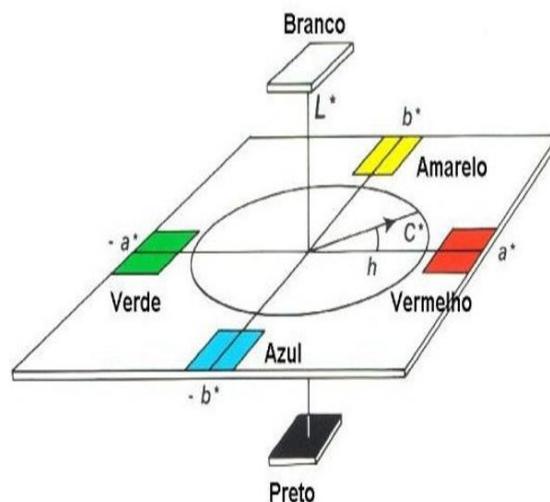
O ensaio foi realizado no equipamento CEAST Modular MeltFlow, modelo 7026.000 e foi baseado na norma oficial ASTM D1238 (ASTM INTERNATIONAL, 2013). O diâmetro do capilar é 2mm. O Ensaio foi executado a 190°C com tempo de residência de 4 min. Os parâmetros de carga e tempo de corte foram diferentes devido comportamento dos materiais, 21,6kg e 60s de corte; e 2,16kg e 30s de corte para PEAD e PE-Pro respectivamente. O MFI foi calculado com base na Equação (2).

$$MFI \left( \frac{g}{10min} \right) = \frac{massa(g) \times 10}{tempo \text{ de corte (min)}} \quad (2)$$

### 3.4 Colorimetria

A análise de colorimetria das amostras foi realizada com o uso de um espectrofotômetro BYK-Gardner, modelo Spectroguide Sphere e os dados obtidos foram analisados através do sistema de coordenadas CIELAB, em que  $L^*$  é a luminosidade e  $a^*$  e  $b^*$  são as coordenadas cromáticas (TIANO, 2009).

Figura 1. Sistema de coordenadas CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ).



As amostras foram preparadas em uma prensa a 190°C, que fundiu os pellets de matéria prima em um filme e resfriadas em temperatura ambiente. As medidas dos filmes foram obtidas em fundo escuro e fundo claro. Depois disso, obteve-se as diferenças de cor entre o PEAD virgem e o PE-Pro através da equação (3), que se refere à diferença total de cor em coordenadas retangulares.

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (3)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises térmicas

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

A análise térmica resultou nas curvas TGA e DTG, disponíveis nas Figuras 2 e 3. A Tabela 2 faz um resumo dos dados obtidos no Ensaio.

**Tabela 2.** Temperaturas de decomposição e pico da DTG, perdas de massa e cinzas das amostras avaliadas.

Amostra	5% Perda (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T Pico 1 (°C)	Perda de massa (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T Pico 2 (°C)	Perda de massa (%)	Cinzas (%)
PEAD	432	428	480	100	-	-	-	Nd
PE-Pro	372	316	342	5,97	428	485	93,50	0,17

nd: não detectado

O PEAD apresenta só um evento de decomposição térmica. A T<sub>onset</sub>, que representa o início do evento de degradação térmica, e a temperatura do pico da DTG do PEAD são elevadas e compatíveis ao esperado para um polímero cuja cadeia é composta apenas por ligações de carbono (-CH<sub>2</sub>-), que são altamente estáveis. O pico de DTG, que representa a velocidade máxima de degradação, apresentou máxima em 480°C. O PEAD utilizado é um polímero puro e por isso foi observada a completa perda de massa ao fim do experimento, sem detecção de resíduos.

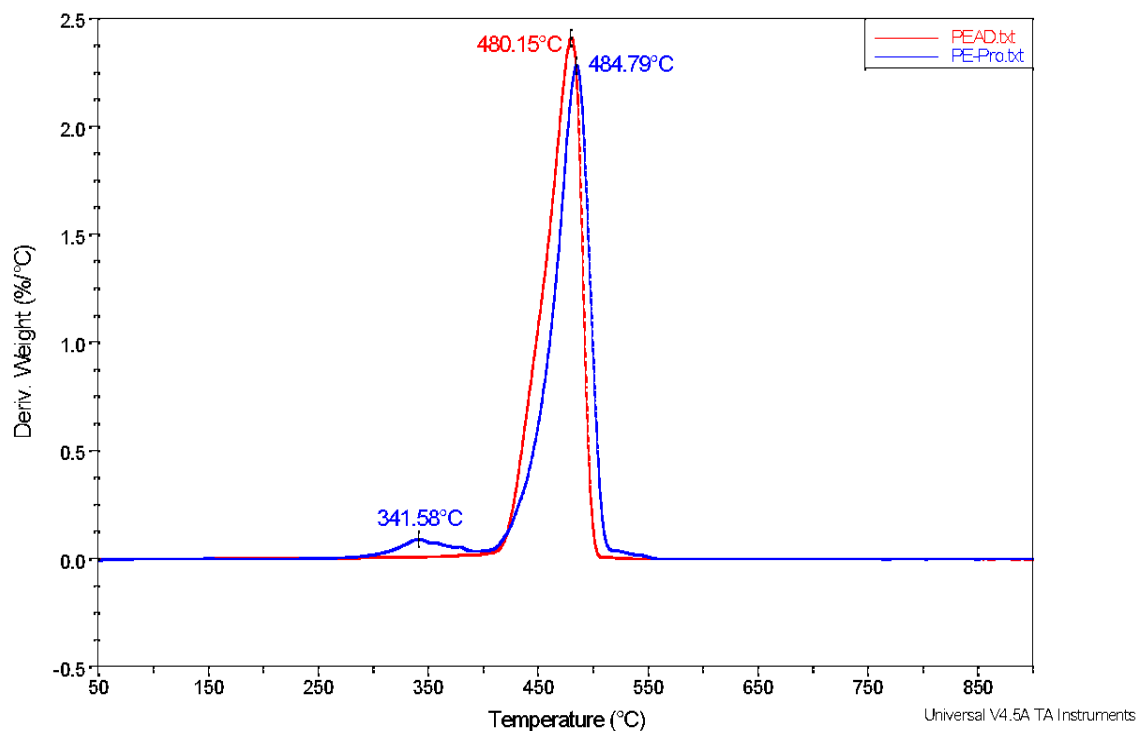
No PE-Pro, foram observados dois eventos de decomposição térmica, um deles associado à degradação do aditivo pró-degradante e outro referente à degradação do polímero. A análise demonstrou teor de 5,97% da decomposição da sal do aditivo degradante correspondente ao primeiro evento e o segundo evento detectado foi a degradação do polímero, com 93,50% de massa, que ocorreu com cinética semelhante ao PEAD, com velocidade máxima de degradação

em 485°C. Esse fato mostra que o Masterbach é baseado em polietileno, como informado pelo fabricante.

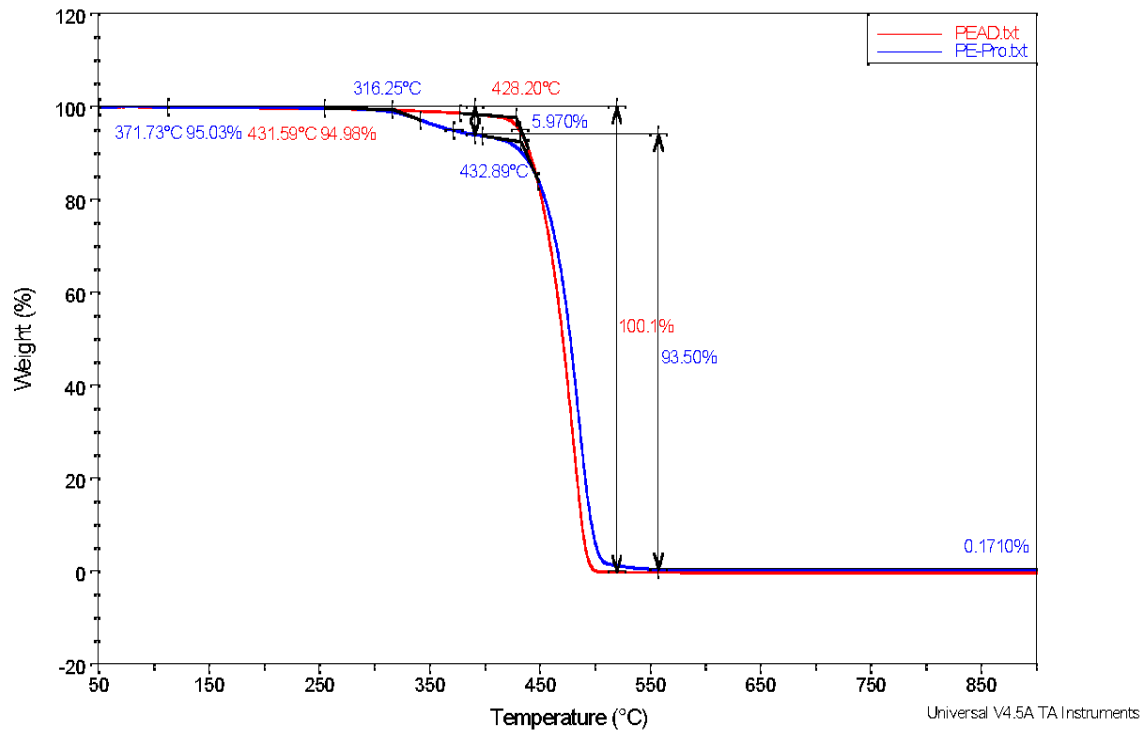
Os eventos observados estão destacados na Figura 2 e percebe-se que os picos de degradação estão bem separados, mostrando que o PE-Pro não tem influência na degradação térmica do polietileno. Em caso de influência, seria esperada alteração no pico de degradação do polímero, como uma diminuição da  $T_{onset}$  e  $T_{pico}$ .

Ao comparar as curvas na Figura 3 fica evidente que o PE-Pro tem menor resistência a degradação térmica, iniciada em temperatura muito inferior ao PEAD em virtude do pró-degradante metálico. A temperatura cuja perda de massa foi 5% para o 432°C e 372°C, para o PEAD e PE-Pro respectivamente.

**Figura 2.** Curvas DTG das amostras de PEAD (Vermelho) e PE-Pro (Azul)



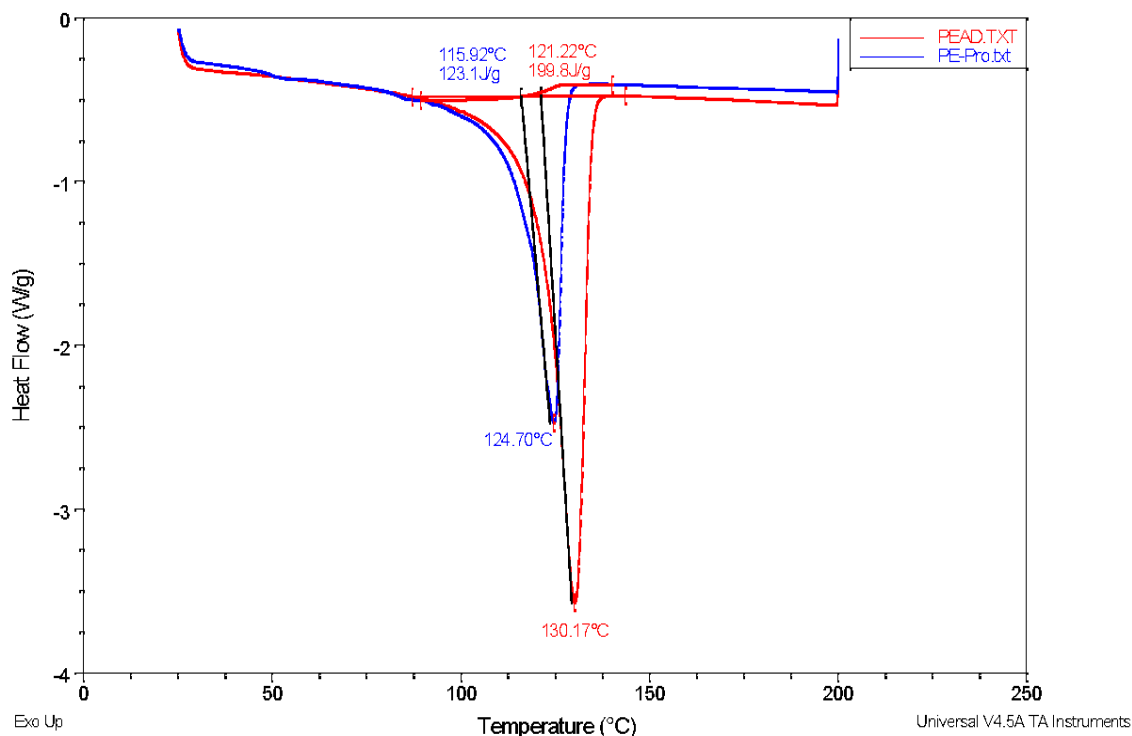
**Figura 3.** Curvas Termogravimétricas das amostras



#### 4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 4 mostra os picos endotérmicos de fusão das amostras. A partir desse dado é possível confirmar o polímero utilizado, visto que é possível identificá-lo através da temperatura de fusão ( $T_M$ ). Com base nos resultados encontrados, é confirmada a identidade do PEAD e PE-Pro. Os resultados estão dispostos na Tabela 3. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado através da equação (2). Os valores de referência para entalpia de fusão de polímero 100% cristalino foram  $293 \text{ J.g}^{-1}$  (SOUZA et al., 2014) para o PEAD e  $279 \text{ J.g}^{-1}$  (OLIVEIRA, 2014) para o PE-Pro.

Figura 4. Curva DSC das Amostras de PEAD (Vermelho) e PE-Pro (Azul)



**Tabela 3.** Propriedades térmicas obtidas por DSC das amostras avaliadas.

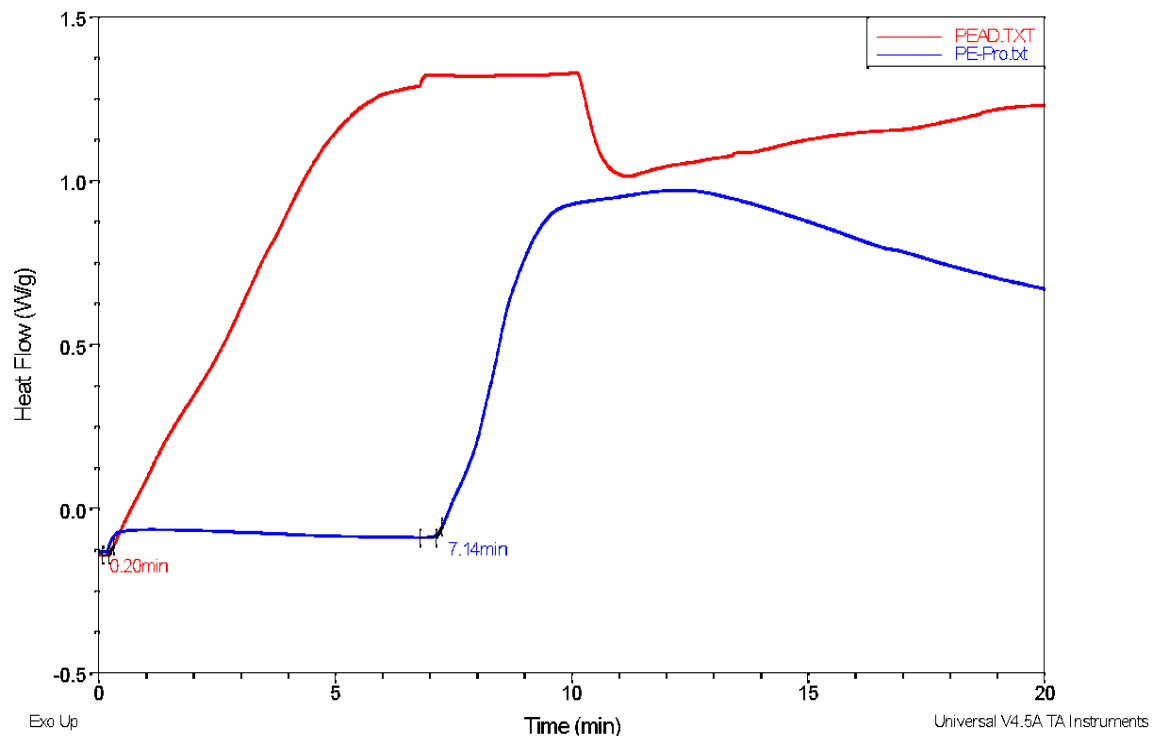
Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	x <sub>c</sub> (%)
PEAD	130	200	68,2
PE-Pro	125	123	44,1

O PEAD é relatado com T<sub>m</sub> de 137°C e entalpia de fusão (ΔH<sub>f</sub>) de 203 J/g (DA COSTA et al., 2016). Pela curva de DSC, o polímero base do d2w® (PE-Pro) é o PE e a TGA realizada apontou para o mesmo. A T<sub>m</sub> e ΔH<sub>f</sub> encontrados são similares ao relatado para Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), com valores de 123°C e 139 J/g (ARNDT et al., 2017). Os resultados de cristalinidade foram compatíveis com o relatado por outros autores. Espera-se que PEAD fique entre 55 e 77 e que o PELBD entre 22 e 55 em análise de cristalinidade por DSC (FREITAS, 2014).

#### 4.1.3 Tempo de Oxidação Induzida (OIT)

O OIT encontrado para as amostras de PEAD foi 0,23 min e para o PE-Pro foram detectados dois tempos: 0,20 min e 7,14 min. Ao avaliar o menor tempo de oxidação do PE-Pro, podemos associá-lo ao aditivo pró-degradante, que sofreu oxidação em tempo inferior ao PEAD. O outro tempo encontrado para o PE-Pro é explicado pela composição da amostra. O Masterbath é descrito pelo fabricante como uma mistura de PE, pró-degradante e antioxidantes e a grande concentração deste último pode ter muita influência. A Figura 5 Mostra os gráficos obtidos para o ensaio.

**Figura 5.** OIT das amostras de PEAD (Vermelho) e PE-Pro (Azul)

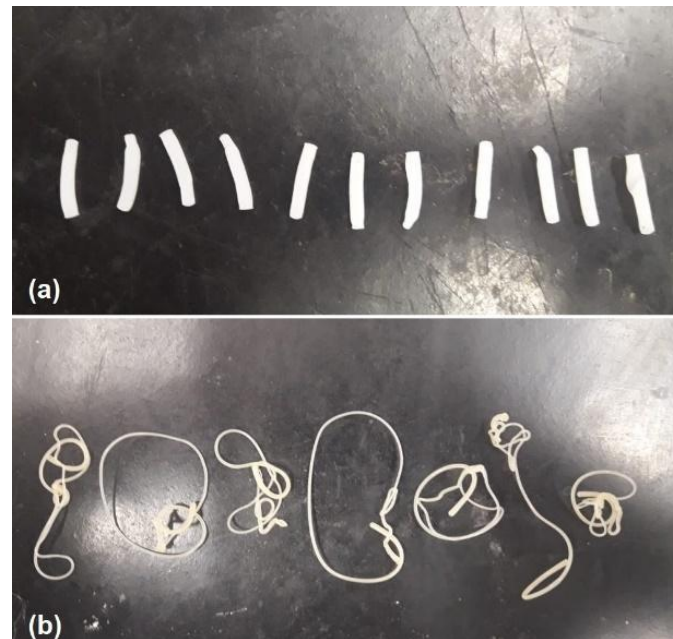


#### 4.2 Índice de Fluidez do Fundido (MFI)

O MFI encontrado para o PEAD,  $9,36 \pm 0,74$  g/10min demonstrou resultado coerente com sua Ficha Técnica, 9,36g/10min (BRASKEM, 2014). As condições do ensaio com a carga de 21,635 kg não permitiram a obtenção de repetições suficientes para obter menor erro.

O fornecedor do PE-Pro não dispõe dados referentes ao MFI, no entanto foi encontrado na literatura um valor de 41,8 g/10min nas condições 230°C/2,16kg (DE CARVALHO; SILVEIRA; DOS SANTOS ROSA, 2013). O resultado encontrado foi  $8,05 \pm 0,05$ g/10min. Apesar de não ter sido realizado ensaio nessa condição, houve tentativa de executar a análise em temperatura superior a 190°C e a fluidez foi altamente impactada, chegando a tornar difícil de realizar um bom corte. A Figura 6 é uma fotografia comparativa entre o corpo de prova obtido para o PEAD e para o PE-Pro e evidencia a diferença de viscosidade do fundido a 190°C, que com uma carga 10 vezes menor teve resultado muito próximo ao PEAD.

**Figura 6** – Amostras obtidas após corte no ensaio de MFI a 190°C: (a) PEAD – tempo de corte 60s; (b) PE-Pro – tempo de corte 30s



**4.3 Colorimetria** Ao comparar os dados obtidos pela análise de colorimetria, a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) ficou em 10,3 para fundo escuro e 1,53 em fundo claro. Quanto mais próximo de zero essa diferença, mais similares são as cores. O PEAD se mostrou mais claro e azulado, o que dá maior sensação de branco quando comparado ao PE-Pro, menos azul. A maior diferença no fundo escuro pode ser justificada pelo diferente grau de cristalinidade, que tem efeitos na interação da luz com a amostra.

**Tabela 4.** Dados obtidos por colorimetria

Amostra	L*		a*		b*		Fundo escuro	Fundo claro
	Escuro	Claro	Escuro	Claro	Escuro	Claro		
PEAD	49,98	89,74	-0,98	-0,07	-6,35	-3,05		
PE-Pro	40,72	88,86	-0,31	-0,07	-1,80	-1,80		

## 5. CONCLUSÃO

A decomposição do PEAD ocorreu como esperado, apresentando completa perda de massa e sem detecção de resíduos. Quanto ao PE-Pro, houve uma pequena perda de massa relacionada à degradação do sal do aditivo, seguida por uma grande perda de massa causada pela degradação do polímero. Baseado nisso, conclui-se que o pró-degradante não influenciou na degradação térmica do polietileno. A Análise de OIT mostrou que o masterbath d2w® possui grande quantidade de antioxidantes, pois o início a degradação ocorre sete minutos após o PEAD, com objetivo de proteger o material durante o processamento e impedir que o produto final tenha grupos degradantes durante o uso.

As análises em DSC confirmaram os polímeros utilizados através da temperatura de fusão, PEAD com  $T_M$  de 137°C e PE-Pro com  $T_M$  de 125°C, similar ao encontrado na literatura para Polietileno Linear de Baixa Densidade. Por colorimetria constata-se que, independente do fundo em que se obteve as medidas, a amostra de PEAD tem maior luminosidade que a de PE-Pro, além de ser, também, mais azulada.

O trabalho também conclui que a degradação térmica induzida pelos ensaios realizados não foi suficiente para corroborar com mecanismo proposto para a rota de degradação de polímeros aditivados com pró-degradante. Uma avaliação semelhante em uma amostra aditivada pode ser capaz de identificar esses indícios.

## 1. REFERÊNCIAS

ANTUNES, M. C. et al. Abiotic thermo-oxidative degradation of high density polyethylene: Effect of manganese stearate concentration. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 143, p. 95–103, 2017.

ARNDT, A. et al. Avaliação das propriedades físico-químicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e montmorilonita organofílica obtidos por extrusão. **Revista Materia**, [s. l.], v. 22, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**, ASTM International, 2013.

BRASKEM. **Polietileno de Alta Densidade GM9450F**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/cms/Principal/produto/download?id=QuFN9yY5CJs=&folhadados=true>>.

DA COSTA, H. M. et al. Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). **Polimeros**, [s. l.], v. 26, n. SPE, p. 75–81, 2016.

DE CARVALHO, C. L.; SILVEIRA, A. F.; DOS SANTOS ROSA, D. A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. **SpringerPlus**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1–11, 2013.

FOLLMANN, A. J. et al. DEGRADAÇÃO DE SACOLAS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS E OXIBIODEGRADÁVEIS. **Ciência e Natura**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 187, 2016.

FREITAS, R. L. M. **Efeito da Temperatura de Resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos**. 2014. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

OLIVEIRA, A. C. F. De. **Estudo dos Efeitos da Radiação Gama no Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) Injetado**. 2014. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ana Claudia Feitoza de Oliveira\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ana%20Claudia%20Feitoza%20de%20Oliveira_M.pdf)>. Acesso em: 1 mar. 2020.

PROVINCIIATTO, L. A.; JACOB, R. F. SACOLAS EM POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD): UM ESTUDO SOBRE SUA BIODEGRADAÇÃO. **RETEC - Revista de Tecnologias**, Ourinhos, v. 05, n. 01, p. 93–101, 2012. Disponível em: <<https://www.fatecourinhos.edu.br/retec/index.php/retec/article/viewFile/93/26>>. Acesso em: 1 mar. 2020.

RES BRASIL. **Plástico d2W® - RES BRASIL**, 2016. Disponível em: <<http://177.73.234.33/~resbrasil/wp-content/uploads/2016/11/d2w-RES-Brasil.pdf>>

SOUZA, R. R. et al. **Influência do teor de pead nas propriedades termomecânicas de blendas ternárias poliolefínicas**, 2014. Disponível em:

<<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/21CBECiMat.html>>. Acesso em: 1 mar. 2020.

TIANO, P. C. M. **Cor e Colorimetria**. São Paulo: CRQ IV, 2009.