

Fotodegradação de filmes de polietileno influenciada pela presença de colorantes

Photodegradation of polyethylene films influenced by the presence of colorants

Leticia F. Ramos¹
 Vinicius A. S. Balani²
 Clodoaldo Saron^{3*}

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave:

Polietileno
 Colorantes
 Envelhecimento
 acelerado
 Fotodegradação

Resumo

A incorporação de aditivos em materiais poliméricos é um procedimento muito importante para a modificação de propriedades de interesse do polímero. Entretanto, é comum que alguns aditivos utilizados para determinada finalidade também afete outras propriedades do material, como acontece com os aditivos colorantes, os quais são incorporados aos polímeros com o propósito de alterar a cor do material e frequentemente também afetam a estabilidade do polímero frente à degradação, tornando-o mais estável ou mais susceptível à degradação. Este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos de colorantes na degradação de filmes de polietileno utilizados em embalagens plásticas. Embalagens comerciais de polietileno na forma de filmes nas cores vermelha, amarela, verde e azul foram utilizadas para a preparação de corpos de prova e submetidos ao envelhecimento fotoquímico acelerado para posterior caracterização de propriedades mecânicas por ensaios de tração e oxidação por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O colorante azul mostrou um forte efeito na aceleração da degradação do polímero, enquanto que o colorante vermelho apresentou um efeito de estabilização. Efeitos menos intensos de aceleração da degradação e de estabilização também foram observados para os colorantes amarelo e verde, respectivamente. Os resultados obtidos podem servir como parâmetro para a preparação de materiais poliméricos com maior ou menor estabilidade frente à degradação, dependendo da finalidade desejada.

Abstract

The incorporation of additives in polymeric materials is a very important procedure for modification of polymer properties. However, often the additives used for specific applications influence others materials properties too, such as occurs with additives of colorants kind, which are incorporated to the polymers for the purpose to change the material coloration and almost always also affect the polymer stability to the degradation, making it more stable or more susceptible to the degradation. The aim of this work was evaluate the effects of the presence of colorants on the photodegradation of polyethylene films used in plastics packing. Commercial packing of polyethylene films in the colors red, yellow, green and blue were used for preparation of

Keywords:

*Polyethylene
 Colorants
 Accelerated aging
 Photodegradation*

¹ Discente do 6º período do Curso de Engenharia de Produção – UniFOA

² Discente do 10º período do Curso de Engenharia de Materiais – EEL/USP

³ Docente do Mestrado Profissional em Materiais / MEMAT – UniFOA e da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

specimens for strength strain tests and submitted to the photochemical aging to after characterization of mechanical properties by strength strain tests and oxidation by Fourier transformed infrared (FTIR). The blue colorant shows a strong effect on the acceleration of polymer degradation, while the red colorant presented a stabilization effect. Less intense acceleration and stabilization effects of the polymer degradation were also observed for polyethylene contained yellow and green colorants, respectively. These results can serve as parameter for preparation of polymeric materials with higher or lower stability to the degradation, depending of the required purpose.

1. Introdução

A produção mundial de polímeros tem alcançado o nível de 150 milhões de toneladas por ano, com um crescimento aproximado de 5% ao ano. Por outro lado, a reciclagem não atinge 30% do volume total que é produzido (PARK *et al.*, 2008). Rejeitos de materiais poliméricos oriundos da indústria automotiva, eletrônicos, embalagens, roupas, produtos de uso doméstico, entre outros, vem aumentando consideravelmente em quantidade nos últimos anos. A incineração e deposição em aterros sanitários destes materiais causam problemas ambientais e se tornam cada vez mais caros para as indústrias (KYRIKOU e BRIASSOULIS, 2007).

Cerca de 30% de todo o volume de polímeros produzidos são empregados para a fabricação de embalagens que possuem um período de utilização muito curto, vindo a se tornar resíduos com potencial poluidor (KISHIMOTO *et al.*, 2001).

A formação de rejeitos de materiais poliméricos é um desafio a sociedade atual, uma vez que possuem baixa densidade e ocupam volumes consideráveis nos aterros sanitários, quando não são depositados de maneira irregular no meio-ambiente, causando poluição e inúmeros problemas como assoreamento de rios, entupimento de galerias de esgotos, inundações, etc. A reciclagem mecânica, que tem como fundamento a conformação de polímeros pós-consumo e pós-industrial em novos produtos, é uma das alternativas mais importantes para reduzir a poluição causada por rejeitos de materiais poliméricos, uma vez que permite conciliar interesses econômicos com benefícios ambientais. Entretanto, nem todos os resíduos poliméricos são passíveis de reciclagem mecânica. A incorporação de impure-

zas variadas e a dificuldade de separação como ocorrem nos polímeros processados na forma de filmes, inviabiliza a reciclagem mecânica de muitos resíduos poliméricos. Para estes materiais, o ideal seria que após o descarte na natureza ocorresse a decomposição completa e de maneira rápida, sem gerar derivados com potencial poluidor. Porém, os polímeros empregados comercialmente, na grande maioria, não são biodegradáveis e quando enterrados na ausência de oxigênio e intempéries levam mais de 300 anos para se decomporem completamente (OHTAKE *et al.*, 1998).

Alguns esforços têm sido feitos no sentido de produzir filmes com polímeros intrinsecamente biodegradáveis, como é o caso do polihidróxido-butirato (PHB) e seus copolímeros. A incorporação de agentes pró-degradantes ao polietileno para a confecção de sacolas plásticas é também outra tentativa que tem alcançado aplicação comercial. Os agentes pró-degradantes atuam no sentido de sensibilizar a degradação dos polímeros por meio de mecanismos químicos ou fotoquímicos (FECHINI, 2010).

Polímeros comerciais são sempre empregados com aditivos incorporados durante as etapas de processamento termo-mecânico. Estes aditivos têm a função de modificar inúmeras propriedades do material como estabilidade frente à degradação, cor, plasticidade, resistência mecânica, etc. Frequentemente, a incorporação de aditivos com o objetivo de modificar alguma propriedade específica do material também pode levar a modificações de outras propriedades, como acontece com o emprego de colorantes (ALLEN *et al.*, 2000).

Colorantes são agentes empregados em sistemas poliméricos para conferir a cor desejada ao material e quase sempre influenciam a estabilidade do polímero frente à degradação,

podendo retardar o processo, agindo como um estabilizante ou então acelerando a degradação do polímero, atuando como um pró-degradante (SARON e FELISBERTI, 2006).

Estudos realizados com o polímero policarbonato mostraram que os efeitos dos colorantes na fotodegradação do polímero são muito variáveis, dependendo da cor e da classe química do colorante (SARON *et al.*, 2008; SARON *et al.*, 2007; SARON *et al.*, 2006). O pigmento vermelho orgânico do tipo azo levou à estabilização do polímero, enquanto que a sua cor foi bastante deteriorada ao longo do processo de envelhecimento do material (SARON *et al.*, 2008). Entretanto, o corante azul do tipo ftalocianina de cobre acelerou a degradação do polímero. O mesmo foi verificado com o uso do pigmento inorgânico do tipo vanadato de bismuto, porém neste caso, os efeitos de aceleração da degradação foram menos pronunciados (SARON *et al.*, 2007; SARON *et al.*, 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da coloração sobre a fotodegradação de sacolas plásticas de polietileno utilizadas comercialmente para transporte de mercadorias, buscando fornecer subsídios para a produção de embalagens que possam ter maior ou menor tempo de útil após o seu uso primário em função do tipo colorante incorporado ao polímero.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Sacolas plásticas de polietileno para uso comercial em embalagens de mesmo formato e espessura de filme, diferenciando apenas pela coloração (vermelha, amarela, azul e verde), foram utilizadas para a preparação de corpos de prova na forma de fitas (120 mm X 20 mm x 0,2 mm), por meio de lâmina cortante (estilete). Estes corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento acelerado e posterior caracterização de propriedades mecânicas e químicas.

2.2. Envelhecimento acelerado

Conjuntos contendo seis corpos de prova de polietileno de cada cor foram submetidos ao envelhecimento fotoquímico acelerado em

uma Câmara de Envelhecimento, construída de acordo com recomendações da norma técnica ASTM G-53 (Projeto CNPq 471218/2007-3), sob as condições de irradiação com luz UVA 23 h/dia, alternando-se com ciclo de condensação de 1 h/dia na temperatura de 50 °C. Estes conjuntos de corpos de prova foram retirados do equipamento em diferentes tempos de envelhecimento para a caracterização de propriedades mecânicas por ensaios mecânicos de tração e químicas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

2.3. Ensaios mecânicos de tração

Os conjuntos de corpos de prova contendo seis unidades de cada cor sem serem submetidos ao envelhecimento acelerado e em diferentes tempos de envelhecimento foram utilizados para os ensaios de tração em um equipamento da marca EMIC, modelo DL 3000 com célula de carga de 20 N a uma velocidade de 50 mm/min.

2.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes de polietileno antes do envelhecimento e em diferentes tempos de envelhecimento foram utilizados para a aquisição de espectros de FTIR em um equipamento Shimadzu, modelo IR-Prestige 21, empregando o método de transmitância direta. Para cada espectro foram realizadas 64 varreduras, na resolução de 4 cm⁻¹.

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaios mecânicos de tração

A degradação nos polímeros leva a efeitos consideráveis em muitas propriedades do material. Em particular, as propriedades mecânicas sofrem depreciação acentuada ao longo do processo de degradação e geralmente as mudanças destas propriedades são verificadas logo nos primeiros estágios do processo, quando normalmente ainda são imperceptíveis por outras técnicas analíticas. Assim, os ensaios mecânicos constituem um método sensível de acompanhamento dos efeitos da degradação

dos polímeros. Na Figura 1 são apresentados os resultados de alongamento na ruptura do polietileno com cores variadas em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

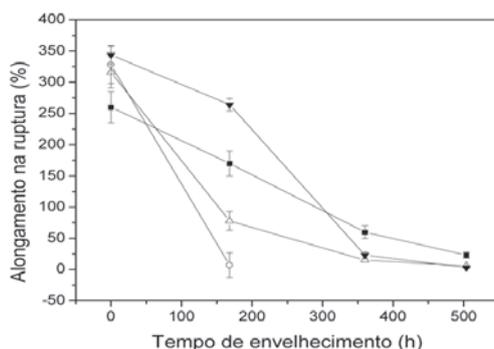


Figura 1. Alongamento na ruptura para o polietileno em função do tempo de envelhecimento: verde (-▼-); vermelho (-■-); amarelo (-Δ-) e azul (-○-).

Antes do envelhecimento, o polietileno nas cores amarelo, azul e verde apresentou praticamente o mesmo valor de alongamento na ruptura, em torno de 325%, enquanto que o polietileno vermelho apresentou um valor um pouco abaixo, em torno de 275%. Estas variações iniciais de propriedades podem ser devidas às mudanças reológicas causadas pela incorporação dos colorantes que podem afetar as propriedades mecânicas do material, mas que não necessariamente representam um efeito de degradação.

Após 168 horas de envelhecimento, as mudanças no alongamento na ruptura das amostras são nítidas. O polietileno azul se rompe logo nos primeiros momentos do ensaio com deformação muito pequena. Queda acentuada no alongamento na ruptura também é observada para o polietileno amarelo, em que esta propriedade atinge valores abaixo de 100%. A amostra de polietileno vermelho apresenta também uma diminuição nos valores de alongamento na ruptura em torno de 50 unidades, praticamente similar ao que acontece com o polietileno verde. Antes de atingir 360 horas de envelhecimento, todos os corpos de prova do polietileno azul se romperam na câmara de envelhecimento, demonstrando degradação acentuada do polímero e impossibilitando a sequência dos ensaios mecânicos e de FTIR.

As amostras de polietileno verde e amarelo assumem valores muito baixos de alongamento na ruptura após 360 horas de envelhecimento. Porém, é possível realizar o ensaio até 500 horas de envelhecimento. A amostra de polietileno

vermelho destaca-se durante o envelhecimento com queda progressiva de propriedade, mantendo valores acima das demais amostras em tempos longos de envelhecimento.

O perfil do alongamento na ruptura do polietileno ao longo do envelhecimento indica que o colorante azul acelera a degradação do polímero, enquanto que o colorante vermelho estabiliza. Comportamento intermediário é observado para os outros dois colorantes, com tendência de aceleração da degradação por parte do colorante amarelo e estabilização com o uso do corante verde.

A Figura 2 apresenta os resultados referentes à propriedade de resistência à tração do polietileno com os quatro colorantes.

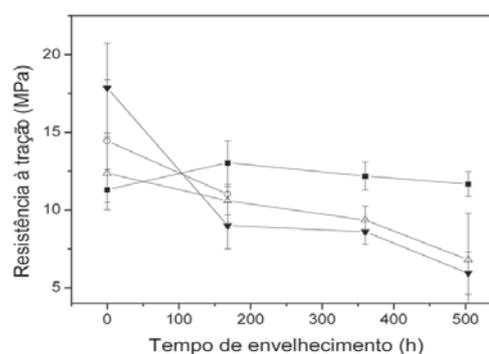


Figura 2. Resistência à tração para o polietileno em função do tempo de envelhecimento: verde (-▼-); vermelho (-■-); amarelo (-Δ-) e azul (-○-).

As amostras de polietileno contendo os colorantes azul, amarelo e verde apresentaram diminuição da resistência à tração à medida que o tempo de envelhecimento avançou, sendo esta diminuição mais acentuada para a amostra contendo o colorante verde.

Destaca-se mais uma vez, a amostra contendo o colorante vermelho, em que a resistência à tração apresenta um pequeno aumento com 168 horas de envelhecimento, seguido por estabilidade desta propriedade para tempos de envelhecimento superiores. O aumento inicial da resistência à tração pode ser devido a relaxações de tensão no material ocasionadas pelas condições do ensaio de envelhecimento, não refletindo necessariamente o processo de degradação do material.

A Figura 3 apresenta os resultados de módulo de Young do polietileno contendo os colorantes em função do tempo de envelhecimento.

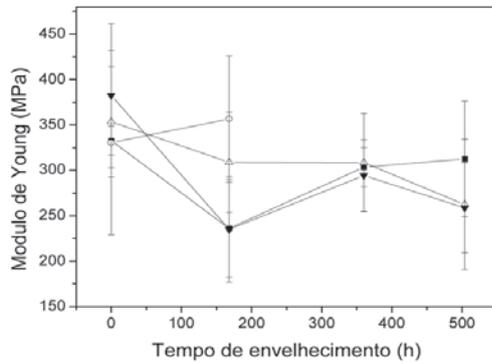


Figura 3. Módulo de Young para o polietileno em função do tempo de envelhecimento: verde (-▼-); vermelho (-■-); amarelo (-Δ-) e azul (-○-).

O módulo de elasticidade dos polímeros está relacionado com a rigidez ou capacidade elástica do material e tende a aumentar com a sua degradação. Entretanto, as mudanças no módulo de elasticidade com a degradação geralmente são apenas perceptíveis quando o processo já se encontra em estágio avançado. Este fato pode ser constatado no sistema em estudo, em que as pequenas variações de propriedades se tornam irrelevantes devido ao desvio padrão das medidas.

3.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é uma técnica muito sensível para a identificação de grupos químicos presentes em compostos orgânicos, possibilitando verificar alterações químicas que ocorrem nos polímeros em decorrência de processos de degradação.

Na Figura 4 é feita uma comparação entre os espectros do polietileno contendo os quatro colorantes distintos.

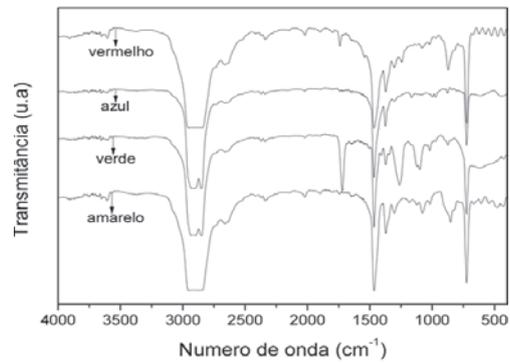


Figura 4. espectros de FTIR do polietileno em cores variadas.

Os espectros de FTIR de todas as amostras apresentaram um perfil muito similar e esperado, uma vez que se trata do mesmo polímero e a distinção química destas amostras se deve apenas à presença dos colorantes. Bandas de absorção em números de onda acima de 2000 cm^{-1} são verificadas apenas em torno de 2900 cm^{-1} para todas as amostras, as quais são relativas a grupos C-H e que caracterizam o espectro do polietileno. A manifestação de algumas bandas não atribuídas ao polietileno abaixo de 2000 cm^{-1} , sobretudo no polietileno verde e vermelho, se deve à presença dos respectivos colorantes incorporados ao material.

A oxidação do polímero é uma das principais modificações químicas que ocorre durante o processo de envelhecimento e degradação. Em compostos orgânicos, a oxidação pode ser avaliada pelo surgimento de bandas de carbonilas e de hidroxilas no espectro de FTIR que apresentam absorções características em torno de 1700 e acima de 3000 cm^{-1} , respectivamente.

Na Figura 5 são apresentados os espectros do polietileno com cores variadas na região de absorção característica dos grupos hidroxilas.

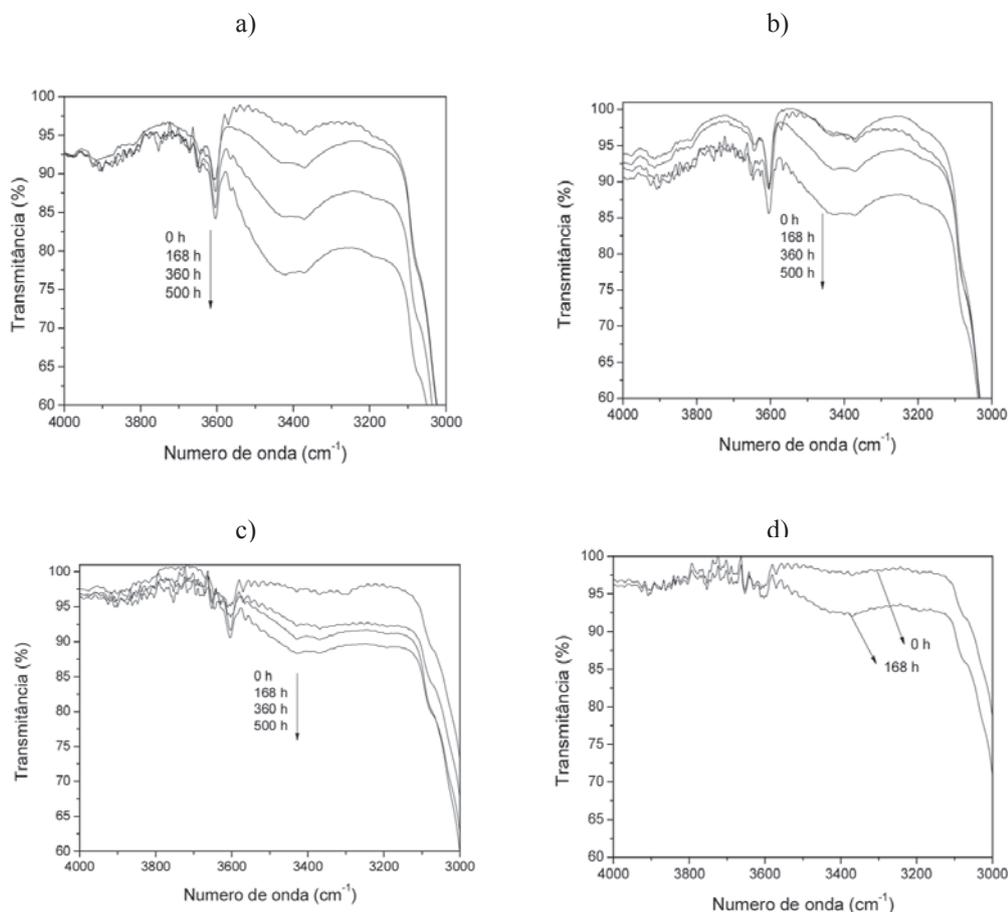


Figura 5. Espectros de FTIR do polietileno com cores variadas na região de absorção da banda de hidroxila: a) amarelo; b) vermelho; c) verde e d) azul.

Os grupos hidroxilas (-OH) são decorrentes principalmente da decomposição de hidroperóxidos formados durante o processo de degradação dos polímeros, cujo mecanismo mais aceito é a propagação de radicais livres em sequências de reações químicas em cadeia. A decomposição dos hidroperóxidos forma radicais livres peroxílicos capazes de abstrair um átomo de hidrogênio de outra cadeia polimérica para formar um álcool. Nota-se pela comparação entre os espectros da Figura 5a (polietileno com colorante amarelo) e Figura 5b (polietileno com colorante vermelho) que a manifestação de bandas de hidroxilas é mais representativa na amostra contendo o colorante amarelo. Para o polietileno contendo o colorante vermelho, a banda de hidroxila é significativa somente após 360 horas de envelhecimento, enquanto que no polietileno contendo o colorante amarelo, após 168 horas de envelhecimento, a intensidade da banda de hidroxila já é significativa. Este comportamento mostra que a oxidação durante o envelhecimento no polietileno amarelo é mais precoce e em maior intensidade do que no polietileno

vermelho, o que corrobora com os resultados obtidos por ensaios mecânicos.

O polietileno verde apresenta a expressão de bandas de hidroxilas significativa nas primeiras horas de envelhecimento (168 h). Entretanto, em tempos de envelhecimento maiores, a progressão destas bandas não foi proporcional e o nível de oxidação no final do experimento se mostrou similar ao do polietileno vermelho.

Para o polietileno azul, a manifestação intensa da banda de hidroxila com 168 h de envelhecimento confirma o grau elevado de oxidação deste material. O rompimento dos corpos na câmara de envelhecimento, após este tempo de envelhecimento, demonstrou a degradação intensa ocorrida neste material e inviabilizou as análises de FTIR em tempos de envelhecimento maiores.

Na Figura 6 é feita uma comparação entre os espectros de FTIR do polietileno em cores variadas, focalizando a região de absorção dos grupos carbonilas.

O grupo carbonila, caracterizado pela ligação de um átomo de carbono com um átomo

de oxigênio por ligação dupla no composto orgânico, representa um estado de oxidação do carbono mais alto quando comparado ao carbono contendo um grupo hidroxila. Os grupos carbonilas podem ser formados a partir da oxidação dos grupos hidroxilas (alcoóis).

Na comparação entre as bandas de carbonilas dos espectros do polietileno amarelo e vermelho (Figuras 6a e 6b), se torna nítida a progressão de intensidade mais acentuada para as bandas do polietileno amarelo, confirmando que neste polímero a oxidação decorrente do envelhecimento acelerado é maior que no polietileno vermelho.

O polietileno verde (Figura 6c) já apresenta banda de carbonila antes do envelhecimento devido à presença destes grupos químicos provavelmente na própria estrutura química do colorante, o que dificulta a avaliação da oxidação inicial do polímero por meio da presença de carbonilas. Com o tempo de envelhecimento acelerado ocorre o aumento de intensidade das bandas de carbonilas. Entretanto, o aumento não é muito intenso, confirmando que a oxidação no polietileno verde ocorre de forma mais branda que no polietileno amarelo e azul.

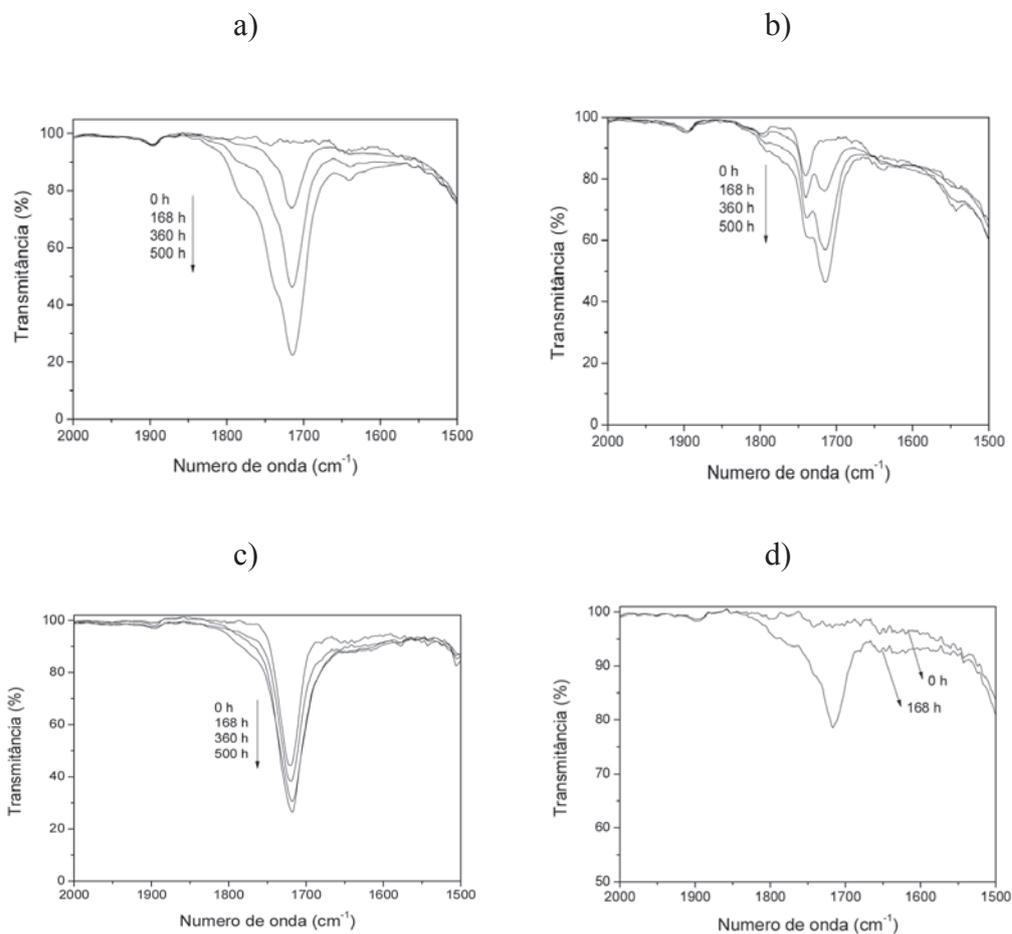


Figura 6. Espectros de FTIR do polietileno com cores variadas na região de absorção da banda de carbonila: a) amarelo; b) vermelho; c) verde e d) azul.

No polietileno azul, as primeiras 168 horas de envelhecimento são suficientes para produzir oxidação expressiva no polímero, conforme verificado pela banda intensa de carbonila que surge no espectro do material

(Figura 6d). Este comportamento confirma novamente que o polietileno azul é o polímero que mais sofre degradação quando submetido ao envelhecimento acelerado.

4. Conclusões

A incorporação de aditivos colorantes ao polietileno processado na forma de filmes para embalagens plásticas resulta em efeitos significativos quanto ao desempenho do material frente à fotodegradação promovida pelo envelhecimento acelerado fotoquímico. Os efeitos da degradação do polímero podem ser verificados pela depreciação das propriedades mecânicas do polímero, principalmente alongamento na ruptura, como também na oxidação do material. O polietileno contendo o colorante azul foi o que mostrou a maior sensibilidade à degradação, sendo que os corpos de prova se fragmentaram totalmente após 168 horas de envelhecimento, com grande depreciação das propriedades mecânicas e oxidação do material. Por outro lado, o polietileno contendo o colorante vermelho apresentou a maior estabilidade das propriedades mecânicas e de oxidação do polímero durante o envelhecimento acelerado, mostrando que o colorante vermelho produz um efeito de estabilização do polímero frente à fotodegradação. Embora em intensidade menor que nos polietileno azul e vermelho, o colorante amarelo acelerou a degradação do polímero, enquanto que o colorante verde mostrou efeito de estabilização. Desta forma, a utilização do polietileno contendo os colorantes vermelho ou verde deve ser priorizada para aplicações em que seja desejável maior tempo de útil do material quando exposto a condições de degradação fotoquímica, enquanto que o uso do polietileno nas cores azul ou amarelo deve ser preferida para aplicações em que seja importante a decomposição rápida do material após o seu uso, como no caso das embalagens.

5. Referências Bibliográficas

1. FECHINI, G. J. M. A era dos plásticos biodegradáveis. **Plástico Industrial**. v. 423, p. 1-2, 2010.
2. KISHIMOTO, A. et al. Cost Effectiveness of reducing dioxin emissions from municipal solid waste incinerators in Japan. **Environm. Sci. Technol.** v.35, n.14, p.2861-2866, 2001.

3. KYRIKOU, I.; BRIASSOULIS, D. Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. **J. Polym. Environ.** v. 15, p. 125-150, 2007.
4. OHTAKE, Y. et al. Studies on biodegradation of LDPE – observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil. **Polym. Degrad. Stab.** v. 60, p. 79-84, 1998.
5. PARK, C. H.; JEON, O. S.; YU, H. S.; HAN, O. H.; PARK, J. K. Application of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: separation of PVC, PET, and ABS. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 249-255, 2008.
6. SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**. v. 29, p. 124-128, 2006.
7. SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; ZULLI, F.; GIORDANO, Effects of bismuth vanadate and anthraquinone dye on the photodegradation of polycarbonate. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 18, p. 900-910, 2007.
8. SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; ZULLI, F.; GIORDANO, M. Influence of diazo pigmento on polycarbonate photodegradation. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 107, p. 1071-1076, 2008.
9. SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; ZULLI, F.; GIORDANO, M. Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate. **Polym. Degrad. Stab.** v. 91, p. 3301-3311, 2006.

Endereço para Correspondência:

Clodoaldo Saron

saron@demar.eel.usp.br

Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP