Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

ALTERAÇÕES DA CRISTALINIDADE DE FILMES POLIOLEFÍNICOS PROCESSADOS COM BENZOÍNA

João A. O. Brandão[1*], Edson L. Francisquetti[2] e Ruth M. C. Santana[1]

1 – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43.426, sala 115 – Setor IV, Agronomia, Porto Alegre, RS.
2 – Departamento de Materiais, Instituto Federal do Rio Grande do Sul – Campus Farroupilha, Farroupilha, Rs.
jaobrandao@yahoo.com.br

RESUMO

Processar poliolefinas com aditivos pró-degradantes tem sido umas das alternativas para favorecer sua degradação quando utilizadas na manufatura de artefatos de uso único, principalmente embalagens. Em geral, esses aditivos são sais orgânicos de metais de transição, principalmente estearatos de manganês, cobalto ou ferro. No entanto, a benzoína, composto totalmente orgânico, isento de metais, tem se demonstrado uma substância promissora a ser utilizada como pró-degradante, inserindo na matriz polimérica grupos cromóforos capazes de acelerar a degradação de tais polímeros, principalmente, por fotooxidação. Neste trabalho, foram processados, por extrusão, filmes de polipropileno (PP) e polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivados com um masterbatch de benzoína. Ao todo, foram processados 4 filmes de cada polímero, sendo um sem aditivo e os outros com concentrações de 2, 4 e 6% do masterbatch. Logo após o processamento, os filmes foram submetidos a análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foram utilizados os resultados do primeiro aquecimento para avaliação da entalpia de fusão, que considera o histórico térmico dos mesmos e retrata a cristalinidade dos polímeros nos filmes avaliados. Tanto para o PP quanto para o PEBD, foi observada uma redução progressiva da entalpia de fusão dos filmes sem aditivos para os filmes aditivados com 2 e 4% de masterbatch, indicando uma maior dificuldade de cristalização dos polímeros. No entanto, para ambos os polímeros, acontece uma pequena elevação do valor quando os filmes são processados com 6% aditivo, se comparado com os filmes processados com 4%. O decréscimo do grau de cristalinidade está diretamente relacionado com a presença de "impurezas", neste caso, os grupos polares carbonilas e hidroxilas presentes na benzoína, além dos que podem ter sido formados por termooxidação durante o processo de extrusão, conforme evidenciados pelos espectros de FTIR. A avaliação da cristalinidade dos polímeros quando processados com aditivos pró-degradantes é de extrema importância, uma vez que a variação de seus valores pode afetar inúmeras propriedades, tais como a transparência, a propriedade de barreira a gases e propriedades mecânicas de tração e impacto dos filmes utilizados na confecção de embalagens.

Palavras-chave: *polietileno, polipropileno, cristalinidade, benzoína, DSC.*

INTRODUÇÃO

A busca por embalagens plásticas que se degradam mais rapidamente ao serem descartadas no meio ambiente é observada em centros de pesquisa de todo o mundo, na tentativa de se resolver um dos maiores problemas ambientais da humanidade: o acúmulo de resíduos poliméricos no solo, rios e oceanos[1], incluindo as embalagens poliolefínicas, tais como as de polietileno e polipropileno.

Enquanto as embalagens totalmente biodegradáveis se demonstram economicamente inviáveis, uma das alternativas tem sido a utilização de embalagens produzidas a partir de plásticos oxibiodegradáveis, ou seja, poliolefinas aditivadas com pró-degradantes, que aceleram a degradação abiótica dos polímeros para posterior utilização dos fragmentos poliméricos como nutrientes de algas, fungos e bactérias[2,3]. Em geral, os aditivos pró-degradantes são sais orgânicos de metais de transição, tal como o estearato de manganês ou cobalto[4]. No entanto, podem levar a um segundo problema ambiente, o acúmulo de metais de transição em locais onde, naturalmente, não ocorreriam.

A benzoína tem sido avaliada como pró-degradante alternativo, já que se demonstrou eficaz na degradação abiótica do polietileno de alta densidade (PEAD), principalmente por fotooxidação do polímero após exposição à radiação UV[5]. No entanto, a benzoína é um composto polar e vários aspectos quanto ao seu uso precisam ser avaliados quando utilizada na aditivação de embalagens. Algumas propriedades estruturais já foram avaliadas, e é conhecido que ela reduz a massa molar polimérica durante o processamento por extrusão, causa incremento de grupos funcionais contendo carbonila na matriz polimérica, o que altera a polaridade da embalagem, além de alterar o índice de fluidez das macromoléculas[6].

Neste trabalho, foram produzidos filmes tubulares de polietileno de baixa densidade (PEBD) e filmes planos de polipropileno (PP), com diferentes teores de benzoína que foram submetidos a análise por (DSC), com determinação do grau de cristalinidade (X_c), para se avaliar possíveis alterações no processo de cristalização dos polímeros durante o resfriamento subsequente ao processo de extrusão. Além disso, as amostras foram submetidas à análise por FTIR para se avaliar o incremento de grupos polares contendo carbonilas, advindas tanto da benzoína quanto do processo de termooxidação durante o processamento, que pudessem justificar alterações do X_c.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados: polietileno de baixa densidade (PEBD - EB853), polietileno de alta densidade (PEAD – HE150), polipropileno (PP - H605), todos produzidos pela Braskem Brasil. Benzoína com grau de pureza acima de 99%, produzida pela Merck KGaG.

Obtenção dos concentrados (*masterbatch*) de benzoína em PEAD e PP

Os concentrados (*masterbatch*) de pró-degradantes foram produzidos em matriz de PEAD e PP, em proporção mássica de 3:1 de polímero/benzoína. A mistura se deu em misturador termocinético Haake™, produzido em Thermo Fisher Cientific, em 10 minutos de processo. Os primeiros 6(seis) minutos foram apenas para garantir a fusão total do polímero. Após 6 minutos, foi adicionada a massa suficiente de benzoína para produção do *masterbatch*. Para o *masterbatch* em PEAD foi utilizada a temperatura de 160 ºC, enquanto que para o PP a temperatura foi de 190 ºC.

Obtenção dos filmes de PEBD e PP aditivados com benzoína

Foram obtidos filmes tubulares de PEBD em extrusora dupla rosca da AX Plásticos, modelo AX 16:40, com 9 zonas de aquecimento, utilizando-se o seguinte perfil de temperaturas: 140 (alimentação)/150/160/160/165/170/180/180/185 ºC (matriz). Os filmes produzidos tiveram espessura final de 30μm, em média. Foram processados filmes com 0, 2, 4 e 6% (m/m) de *masterbatch*, resultado em concentração final de 0; 0,5; 1,0 e 1,5% (m/m) de benzoína.
Os filmes plano de PP foram obtidos em extrusora AX Plásticos, modelo AX 16:26, com 3 zonas de aquecimento, utilizando-se o seguinte perfil de temperaturas: 190 (alimentação)/200/200 ºC (matriz). Os filmes produzidos tiveram espessura final de 45μm, em média. Foram processados com percentuais de *masterbatch* iguais aos de PEBD.
A Figura 1 apresenta o aspecto dos filmes de PEBD e PP, com percentuais de 0, 2, 4 e 6% de *masterbatch*, da esquerda para a direita, respectivamente.

(a) (b)

Figura 1 – Filmes de (a) PEBD e de (b) PP, com e sem o aditivo.

Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo DSC 6000. Foram feitas 3 varreduras. Na primeira, a amostra foi aquecida de 30 a 200ºC. Após, foi resfriada a 30ºC e, na última varredura, reaquecida a 200ºC. Foram utilizados, neste trabalho, apenas os dados extraídos da primeira varredura, já que este visa avaliar como a cristalização dos polímeros se deu no processo de resfriamento após o processo de extrusão. A taxa de aquecimento foi de 20ºC/min.
O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculada a partir da Equação 1:

$$X_c = [\Delta H_f / \Delta H_f^o] \times 100 \qquad (1)$$

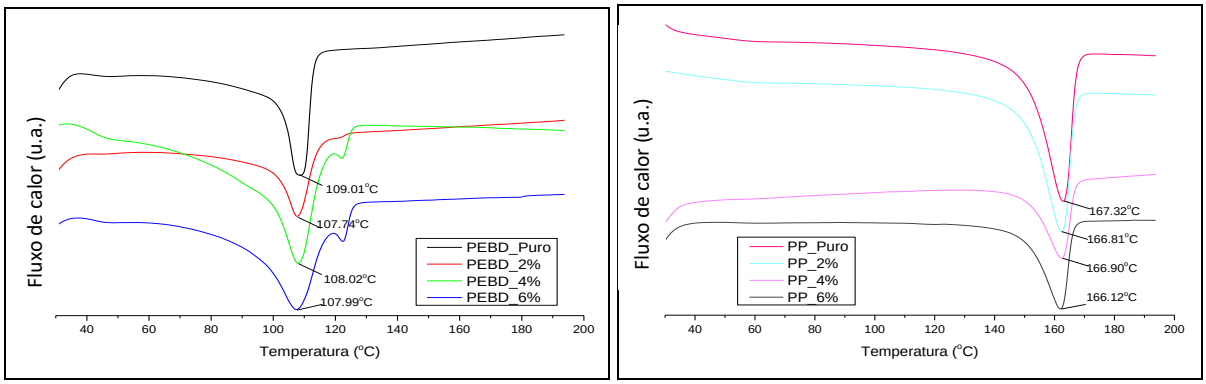
Tendo se considerado ΔH_f^o do PEBD em 140 J/g[7], e do PP em 207,0 J/g[8].

Análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR foram realizadas em instrumento Perkin Elmer, modelo 1000, em ambiente com temperatura controlada em 25ºC, com umidade do ar mantida constante em 30%. As amostras foram avaliadas em modo ATR, em bandas entre 4000 e 600 cm^{-1}. Foram realizadas 32 varreduras por amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os gráficos de fluxo de calor *versus* temperatura da primeira varredura da análise por DSC realizada para as amostras.



(a) (b)

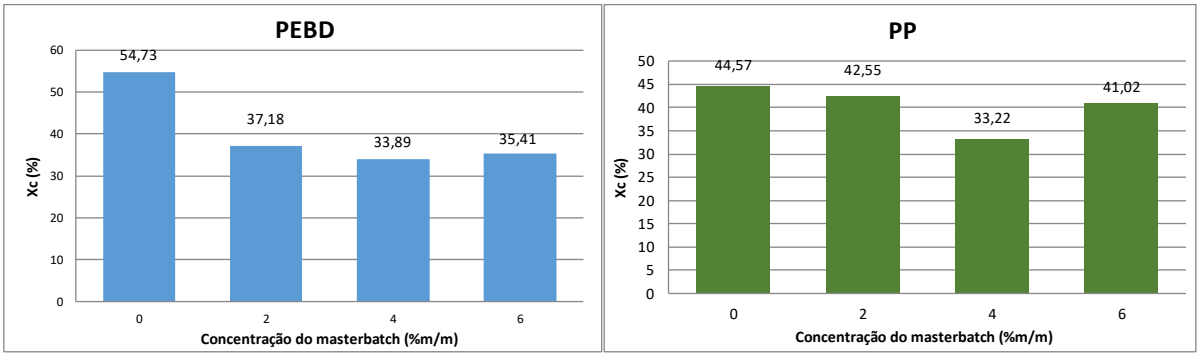
Figura 2 – Gráficos de fluxo de calor *versus* temperatura para a primeira varredura da análise por DSC das amostras de: (a) PEBD e (b) PP.

A Tabela 1 apresenta T_{onset}, T_{endset}, T_{pico} da fusão do polímero, bem como os valores de ΔH_f, posteriormente utilizados na obtenção do X_c.

Tabela 1 – Informações extraídas da análise por DSC dos filmes de PEBD e PP, com e sem o aditivo.

Concentração do *masterbatch*	**PEBD**				**PP**			
	T_{onset} (ºC)	T_{endset} (ºC)	T_{pico} (ºC)	ΔH_f (J/g)	T_{onset} (ºC)	T_{endset} (ºC)	T_{pico} (ºC)	ΔH_f (J/g)
0	101,52	112,94	109,01	76,62	151,10	167,32	162,94	92,26
2	99,49	114,30	107,74	52,05	150,31	166,81	162,30	88,08
4	97,02	115,66	108,02	47,45	151,06	166,90	162,38	68,77
6	93,69	116,19	107,99	49,57	150,52	166,12	162,05	84,93

O gráfico apresentado na Figura 3 demonstra como se deu a variação do X_c dos polímeros, calculados à partir da Equação 1, com o aumento da concentração do *masterbatch*.



(a) (b)

Figura 3 – Variação do X_c do (a) PEBD e (b) PP, com e sem aditivo.

Portanto, fica evidente que, quando comparado ao filme com 0% de *masterbatch*, há redução do Xc para o PEBD e também para o PP. Ocorre um decréscimo contínuo com a adição de 2 e 4%, respectivamente. Na adição de 6%, no entanto, ocorre um aumento do Xc, que pode ter duas causas possíveis: erro experimental na determinação do ΔH ou uma elevação do grau de termooxidação que levou à formação de macromoléculas com tamanho reduzido, mas com maior mobilidade, o que facilitou o processo de ordenamento e empacotamento das cadeias. Cabe ressaltar que a amostra de PEBD apresentou maior decréscimo de Xc, indicando maior mudança estrutural do polímero com a incorporação do pró-degradante, e que pode ser confirmado pelo alargamento maior do evento endotérmico de fusão do PEBD do que o PP.

A Figura 4 apresenta os espectros de FTIR de PEBD e PP, com e sem o aditivo benzoína. Foram evidenciadas as curvas entre as bandas 1780 a 1700 cm^{-1}, que indicam a presença de carbonila, presentes em grupos funcionais que incluem: ácidos carboxílicos (1712 cm^{-1}), cetonas (1723 cm^{-1}), aldeídos (1730 cm^{-1}) e lactonas (1780 cm^{-1}).

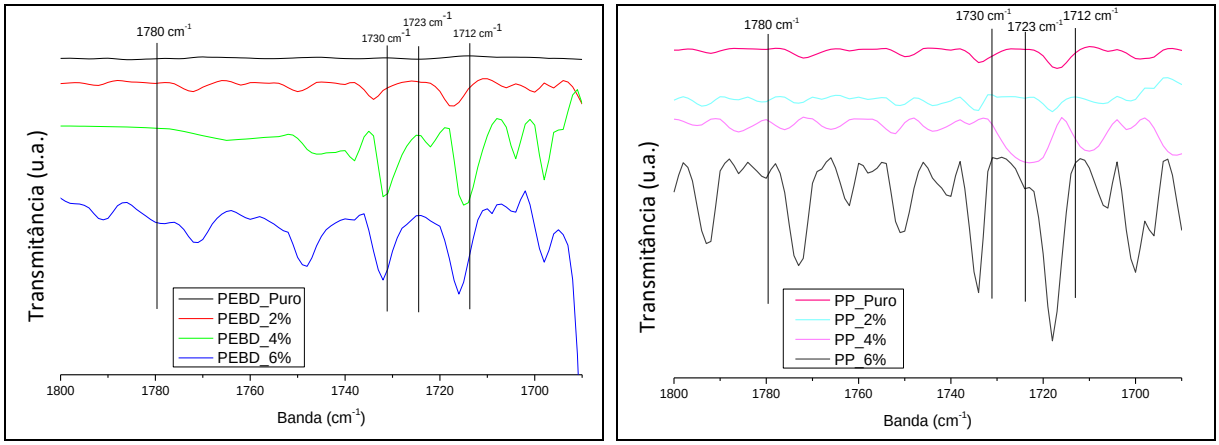


Figura 4 – Espectros de FTIR do PEBD e PP, com e sem aditivo, evidenciando as bandas entre 1780 e 1700 cm^{-1}.

É possível verificar que todos os filmes, mesmo aqueles sem aditivos, contêm grupos funcionais contendo carbonila (>C=O). Os filmes aditivados apresentam, de forma crescente, maior concentração de grupos cetonas, provenientes, principalmente, da adição da benzoína. Mas, claro, também foram formados fragmentos oxigenados provenientes da termooxidação no processo de extrusão, bem como os demais grupos citados. Fragmentos contendo tais grupos oxigenados são considerados "impurezas" e como tais são capazes de dificultar o processo de cristalização dos polímeros[9], reduzindo o X_c.

CONCLUSÕES

Ficou evidenciado que, quando utilizada como aditivo pró-degradante na obtenção de filmes de PEBD e PP, a benzoína dificultou o processo de cristalização dos polímeros olefínicos durante o processo de resfriamento subsequente ao processo de extrusão, reduzindo o grau de cristalinidade dos polímeros. Além de trazer possíveis alterações das propriedades dos filmes, tal fato pode justificar mais um dos motivos pelo qual a benzoína atua como pró-degradante, ao aumentar o percentual de fase amorfa e facilitar o processo de degradação que, preferencialmente, ocorre nesta fase. Mais estudos precisam ser realizados para avaliação das propriedades alteradas pela utilização da benzoína como pró-degradante.

AGRADECIMENTOS

A IFRS – Campus Farroupilha e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. THOMPSON, R.C., SWAN, S.H.; MOORE, C.J.; SAAL, F.S. Our plastic age. Philosophical Transactions of the Royal Society, v. 364, p. 1973-1976, 2009.
2. MARKOWICZ, F.; SZYMANSKA-PULIKOWSKA, A. Analysis of the possibility of environmental pollution by composted biodegradable and oxo-biodegradable plastic. Geosciences, v. 9, e460, 2019.

3. REDDY, M.M.; GUPTA, Rahul.K.; GUPTA Rakesh.K.; BHATTACHARYA, S.N.; PARTHASARATHY, R. Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene. Journal of Polymers and the Environment, v. 16, p. 27-34, 2008.
4. LIU, X.; GAO, C.; SANGWAN, P.; YU, L.; TONG, Z. Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. Journal of Applied Polymer Science, v. 131, nº 18, ID 40750, p. 9001-9015, 2014.
5. BRANDÃO, J.A.O; MORISSO, F.D.P.; FRANCISQUETTI, E.L.; SANTANA, R.M.C. C. Influence of the nature of pro-oxidants on the photooxidation of polyethylene blown films. Heliyon, v. 8, e10217, 2022.
6. BRANDÃO, J.A.O; MORISSO, F.D.P.; FRANCISQUETTI, E.L.; SANTANA, R.M.C. C. Structural changes of polyethylene in blown films with different pro-oxidants. Polímeros, v. 31, n. 3, e2021029, 2021.
7. CANEVAROLO, S.V.J. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
8. CANOPOLI, L.; COULON, F.; WAGLAND, S.T. Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill. Science of the Total Environment, v. 698, e134125, 2020.
9. CANEVAROLO, S.V.J. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

ABSTRACT

Processing polyolefins with pro-degradant additives has been one of the alternatives to favor its degradation when used in the manufacture of single-use artifacts, mainly packaging. In general, these additives are organic salts of transition metals, mainly stearates of manganese, cobalt or iron. However, benzoin, a totally organic compound, free of metals, has shown to be a promising substance to be used as a pro-degradant, inserting in the polymeric matrix chromophore groups able to accelerate the degradation of such polymers, mainly by photooxidation. In this work, polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) films additivated with a benzoin masterbatch were processed by extrusion. Four films of each polymer were processed, one without additive and the others with concentrations of 2, 4 and 6% of masterbatch. Soon after processing, the films were submitted to differential exploratory calorimetry (DSC) analysis. The results of the first heating were used to evaluate the melting enthalpy, which considers their thermal history and portrays the crystallinity of the polymers in the films evaluated. For both PP and LDPE, a progressive reduction of the melting enthalpy of the films without additives was observed for the films additivated with 2 and 4% masterbatch, indicating a greater difficulty of crystallization of the polymers. However, for both polymers, a small elevation of the value occurs when the films are processed with 6% additive compared to the films processed with 4%. The decrease in the degree of crystallinity is directly related to the presence of "impurities", in this case, the polar carbonyl and hydroxyl groups present in the benzoin, in addition to those that may have been formed by thermooxidation during the extrusion process, as evidenced by the FTIR spectra. The evaluation of the crystallinity of polymers when processed with pro-degradant additives is of extreme importance, since the variation of its values may affect numerous properties, such as transparency, gas barrier properties and mechanical properties of traction and impact of films used in packaging.

Keywords: *polyethylene, polypropylene, crystallinity, benzoin, DSC.*