



T R A B A L H O 19

ESTUDO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PRODUZIDOS PELA DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS INDEVIDAMENTE DESCARTADOS

Gustavo Reis Martins

Bruno Mello Da Rocha Corpas Maciel

Endrius Cardoso Corrêa Silva

Jose Guilherme De Oliveira Peixoto

Marcelo Gonçalves Corrêa Filho

Maria Inês Bruno Tavares

RESUMO: Este estudo investiga a formação de microplásticos a partir do copolímero biodegradável PBAT, com e sem nanopartículas de óxido de molibdênio, usando relaxometria por RMN. Os materiais foram submetidos a múltiplas extrusões e prensados para formar filmes. As análises por RMN (T1H/T2H), DRX e FTIR mostraram alterações discretas na mobilidade molecular e aumento inicial na cristalinidade, possivelmente por recombinação de cadeias. O óxido de molibdênio reduziu a cristalinidade, indicando interferência na organização molecular. Não houve formação relevante de grupos carbonilados até a 40ª extrusão, sugerindo degradação química inicial. A relaxometria se mostrou promissora para monitorar a degradação e geração de microplásticos em ambientes simulados.

PALAVRAS-CHAVE: Microplástico, RMN, Polímeros, Relaxometria

INTRODUÇÃO

Com o crescimento exponencial da produção global de plásticos, o descarte inadequado deste material também aumenta significativamente. Quando expostos a condições ambientais adversas, como luz solar, intempéries, umidade e variações de temperatura, os materiais poliméricos sofrem alterações físico-químicas em sua estrutura, resultando na fragmentação e subsequente formação de microplásticos.

Microplásticos são partículas com diâmetros inferiores a 5 mm, originadas da deterioração de materiais poliméricos. Polímeros como poliestireno, polipropileno, polietileno, isopor e cloreto de polivinila são predominantes no ambiente marinho e contribuem majoritariamente para a poluição oceânica (AZZARELLO, M. et al., 1987). A acumulação de microplásticos em corpos d'água representa uma grave ameaça ao meio ambiente, pois seu tamanho diminuto e superfície de contato ampliada permitem interações com uma vasta gama de organismos em diferentes níveis tróficos (OLIVATTO, G. P. et al., 2019). A facilidade de dispersão desses microplásticos em ambientes marinhos e sua ingestão por aves resultam em danos severos ao sistema digestivo desses animais.

A relaxometria é uma técnica que mede o tempo de relaxação dos spins nucleares. Após a magnetização da amostra pela aplicação de um campo magnético forte, externo e homogêneo, um pulso de radiofrequência é aplicado, excitando os spins nucleares. Quando o pulso cessa, os spins retornam ao estado relaxado, liberando energia em diferentes constantes de relaxação, dependendo do ambiente circundante. Esta medição é realizada utilizando um equipamento de ressonância magnética nuclear de baixo campo, permitindo a análise da mobilidade - e suas modificações - dentro de um sistema, influenciada pelas propriedades físico-químicas dos materiais inseridos no mesmo (CUCINELLI et al., 2019).

Na área de relaxometria, diversas técnicas podem ser aplicadas, adequando-se ao sistema específico a ser avaliado. Essas técnicas variam conforme o estado físico do material, o objetivo da investigação e os compostos presentes.

A utilização da relaxometria é altamente viável para quantificar as modificações morfológicas em materiais que sofrem degradação e alterações físico-químicas. É uma técnica de fácil manuseio, alta precisão, que fornece respostas rápidas, requer baixa manutenção e não necessita de preparação prévia do material para análise.

OBJETIVO

Diante disso, nossa proposta é analisar e avaliar a formação de microplásticos provenientes do PBAT (polibutileno adipato-co-tereftalato), um copolímero biodegradável conhecido por suas propriedades semelhantes às do polietileno de baixa densidade (PEBD). Também foi analisado o compósito PBAT+óxido de molibdênio para observar as interferências de uma nanopartícula no processo de degradação dos polímeros e, conseqüentemente, geração de microplásticos. Compreender como esse material se comporta sob a influência de um campo eletromagnético e pulsos de radiofrequência nos permitirá dissertar sobre sua cinética de formação, além de elucidar as características morfológicas específicas desses materiais. Este conhecimento possibilitará uma análise mais eficaz e rápida da formação de microplásticos nos oceanos, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias para mitigar esse grave problema ambiental que afeta a vida marinha.

METODOLOGIA

O Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster sintético biodegradável. Analisamos o PBAT modificado com nanopartículas de molibdênio visando aprimorar suas propriedades térmicas e mecânicas. Esta modificação objetiva aumentar a resistência do material a temperaturas elevadas, bem como melhorar sua durabilidade e desempenho mecânico em aplicações práticas.

EXTRUSÃO

Para simular a degradação termomecânica dos polímeros no oceano e pela incidência da radiação solar, o polímero foi extrusado e peletizado múltiplas vezes. Inicialmente, foram preparadas duas amostras de PBAT puro: uma de 50 gramas, extrusada apenas uma vez, e outra de 100 gramas, extrusada quarenta vezes. Amostras de 5 gramas dos polímeros puros, extrusados e peletizados apenas uma vez, 10 vezes, 20 vezes, 30 vezes e 40 vezes foram reservadas para análises futuras.

Após as quarenta rodadas de extrusão do PEBD, observamos que a perda de material na extrusora e na peletizadora foi maior do que o esperado. Consequentemente, aumentamos a quantidade de polímero para 200 gramas a fim de realizar a extrusão quarenta vezes.

Os valores de temperatura de extrusão e velocidade de rotação da rosca estão descritos a seguir:

Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT):

- Zona 1: 110°C
- Zona 2: 120°C
- Zona 3: 125°C
- Rotação da Rosca: 55 RPM

Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) + Nanopartículas de Molibdênio

- Zona 1: 110°C
- Zona 2: 120°C
- Zona 3: 125°C
- Rotação da Rosca: 55 RPM

PRENSAGEM

Parte das amostras obtidas foram prensadas utilizando uma prensa hidráulica com o objetivo de produzir filmes para análises de RMN, DRX e FTIR. Após identificar a formação de bolhas nos filmes, adotamos a prática de aliviar a pressão brevemente na metade do intervalo de tempo, permitindo a degasagem.

Os valores dos parâmetros como temperatura, peso, degasagem e tempo de prensagem estão descritos a seguir:

Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT):

- Temperatura: 140 °C
- Peso: 3 toneladas
- Degasagem: 7 min e meio
- Tempo: 15 min

Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) + Nanopartículas de Molibdênio:

- Temperatura: 140 °C
- Peso: 3 toneladas
- Degasagem: 7 min e meio
- Tempo: 15 min

RESULTADOS

A partir do material extrusado, peletizado e prensado, os filmes produzidos foram caracterizados para revelar as mudanças decorrentes do processo de degradação termomecânica. Três técnicas de análise foram utilizadas: morfológica, cristalográfica e molecular, com o objetivo de identificar as alterações nas amostras.

Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo - Relaxometria

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica espectroscópica importante no estudo de inúmeros compostos químicos, sejam inorgânicos ou orgânicos. A técnica se vale do estudo de diversos núcleos, sendo o de hidrogênio e de carbono os mais analisados, principalmente no estudo de polímeros e microplásticos. A técnica permite elucidar estruturas químicas, modificações que ocorrem na estrutura química, composição e etc e a relaxação nuclear indica a força de interação dos componentes num sistema polimérico. Neste trabalho se utilizará somente a técnica de relaxação nuclear.

A relaxação magnética nuclear é o processo que leva um núcleo atômico com momento magnético diferente de zero, sob ação de um forte campo magnético externo e que se encontra em estados energéticos excitados, de volta ao estado fundamental de equilíbrio. A medida desse fenômeno é chamada de relaxometria.

Há dois mecanismos de relaxação presentes no RMN. Um denominado Spin-rede, com constante de tempo, T_1 , que é conhecido como relaxação longitudinal - na direção z ; e o outro Spin-Spin, com constante de tempo T_2 , também chamado

de relação transversal - no plano xy. Neste projeto os tempos de relaxação e as curvas de relaxação foram determinadas para os três polímeros estudados, tendo em vista que o tempo relaxação, T_1 , permite detectar as interações intermoleculares e intramoleculares, sendo sensível a mudanças estruturais, refletindo na variação significativa do valor deste parâmetro e o tempo relaxação T_2 , avalia a dispersão do material e o aumento da sua mobilidade molecular, quando do início do processo de degradação.

O objetivo da análise por RMN é verificar um aumento da rigidez/cristalinidade no início da degradação que é devido a um processo chamado de *annealing*, que consiste na reorganização das cadeias poliméricas em cristais imperfeitos causada pelo fornecimento de energia para o sistema. Em seguida, espera-se observar um aumento na maleabilidade, causado pela quebra das cadeias poliméricas por um processo de degradação mais extenso.

Com o gráfico de T_1H , e as curvas de domínio da relaxação e os valores dos tempos de relaxação curtos representam polímeros mais maleáveis, enquanto domínios que demoram mais a relaxar representam polímeros mais rígidos.

Já com T_2H , observa-se o contrário: frações mais maleáveis possuem tempo de relaxação maiores, enquanto frações mais rígidas possuem tempo de relaxação menores.

Sequência de pulsos utilizada para a determinação

- T_1H - Inversão Recuperação

A relaxação T_1 corresponde ao processo de estabelecer ou restabelecer a distribuição populacional normal dos estados de spin α e β no campo magnético. Nesse tipo de relaxação os Spins perdem sua energia ao transferi-la para a vizinhança (rede) como energia térmica, que aquece essa vizinhança. A velocidade deste processo é regida pelo tempo de relaxação spin-rede; e seu inverso, a taxa de relaxação do decaimento.

Resultados $T_1\rho$ - PBAT

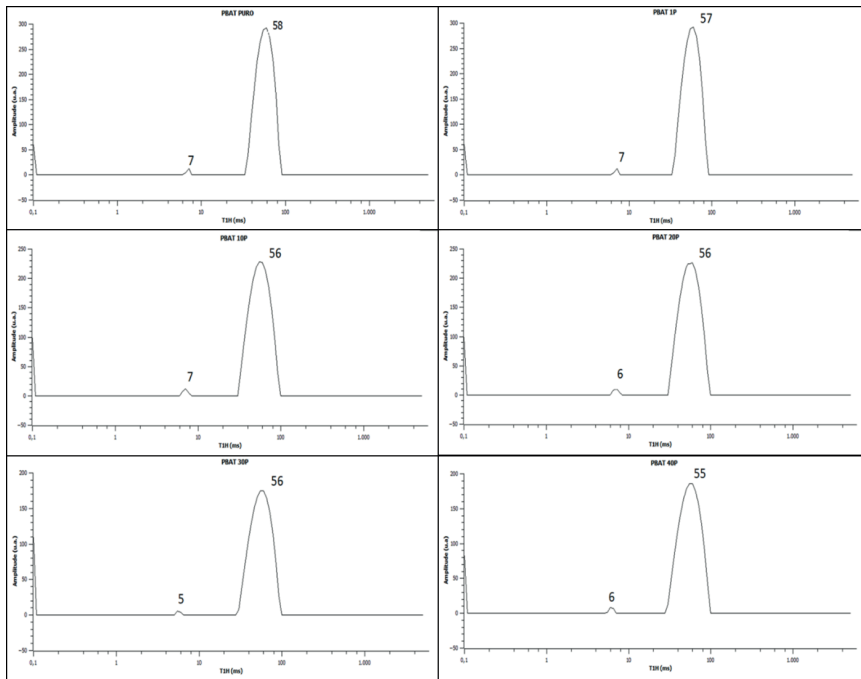


Figura 1: Curvas de domínios de $T_1\rho$ do filme de PBAT puro, após uma, dez, vinte, trinta e quarenta passagens na extrusora.

Na análise por RMN se observa o tempo médio de relaxação da amostra, que está diretamente relacionado à mobilidade das cadeias. A diminuição do tempo médio de relaxação mostra que as cadeias estão relaxando mais rapidamente, indicando que estão sendo formadas por estruturas mais maleáveis.

Nos gráficos é possível observar dois domínios, o maior, referente às partes mais rígidas da amostra, e o menor, referente à umidade presente na amostra.

Dessa forma, o resultado esperado era uma diminuição do tempo médio de relaxação, indicando a formação de estruturas mais maleáveis. De fato, foi observado uma diminuição desse tempo, porém foi uma diferença de apenas 3 milissegundos, o que não é conclusivo para determinar se houve de fato um aumento da mobilidade das cadeias.

Resultados T₂H – PBAT

T2	F SR (%)	F M (%)	F R (%)
PBAT PURO	16,7	70,4	13,1
PBAT 1P	20,3	63,6	17,8
PBAT 10P	21,9	63,4	14,9
PBAT 20P	9,8	81,7	9,2
PBAT 30P	17,5	65,7	15,8
PBAT 40P	18,1	68	14,8

Tabela 1: Determinação de T₂ das Frações SR, M e R do PBAT

Através dos tempos de relaxação T₂, Tabela 1, é possível observar a mudança das frações semi-rígidas, maleáveis e rígidas do material ao longo das passagens.

Através da Tabela 1 observa-se uma pequena diminuição da fração maleável e um pequeno aumento das frações rígidas e semi-rígidas. Isso pode ser um indício interessante, uma vez que o RMN tem uma sensibilidade maior principalmente no tempo de relaxação 2 para segmentos de cadeia. Dessa forma, se o material está sendo degradado, é possível observar o início da cristalização nesses pequenos segmentos de cadeia.

Assim, essa diminuição da área maleável e aumento da fração rígida pode ser um indício que está ocorrendo o início da degradação e está havendo uma recombinação das cadeias poliméricas, antes de haver a degradação mais intensa, isso ocorre devido à geração de radicais livres, no processo de degradação, permitindo que as cadeias se recombinem.

Difratometria de Raios X (DRX)

É uma técnica de análise cristalográfica a partir da difração de raios X. Quando raios X são incididos sobre a amostra em um determinado conjunto de ângulos, a rede cristalina do material difrata esses raios em direções específicas. A análise dessa radiação difratada revela o tipo, orientação e forma do cristal. A seguir encontram-se os gráficos de DRX das amostras.

Resultados DRX - PBAT

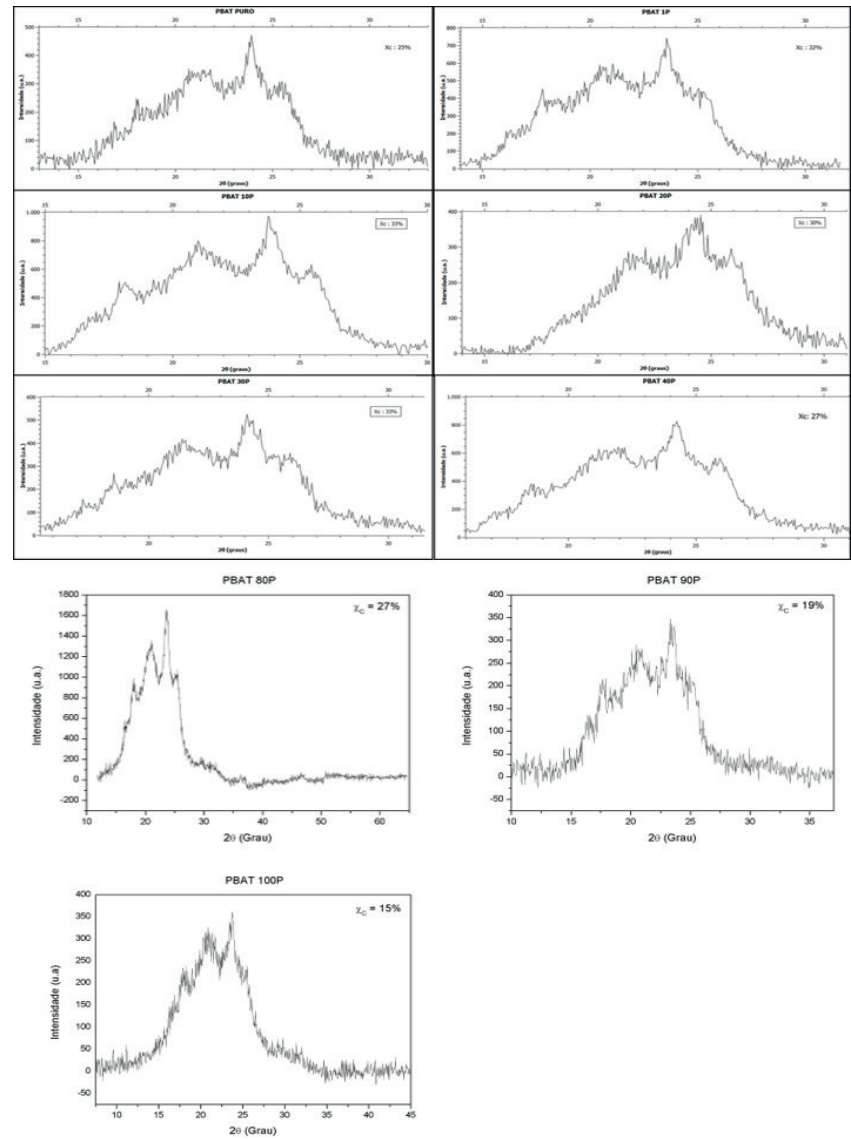


Figura 2: Gráficos de DRX do PBAT com zero, dez, vinte, trinta, quarenta, oitenta, noventa e 100 passagens.

Cristalinidade	
PBAT Puro	25%
PBAT 1P	32%
PBAT 10P	33%
PBAT 20P	30%
PBAT 30P	33%
PBAT 40P	27%
PBAT 80P	27%
PBAT 90P	19%
PBAT 100P	15%

Tabela 2: Grau de cristalinidade

Através do DRX observa-se que há o início da degradação com um aumento do grau de cristalinidade do material.

O resultado esperado é justamente um aumento da cristalinidade do material no começo da degradação e, depois, conforme o material vai se quebrando e sua estrutura vai diminuindo, a cristalinidade diminui.

Porém, esse pequeno aumento de cristalinidade pode ser observado através do cálculo de cristalinidade, com os valores apresentados. Como o trabalho consiste em simular uma degradação termomecânica, o material está recebendo energia, que pode estar causando um alinhamento do mesmo e assim provocando esse aumento de cristalinidade observado.

Resultados DRX – PBAT + Nanopartículas de Óxido de Molibdênio

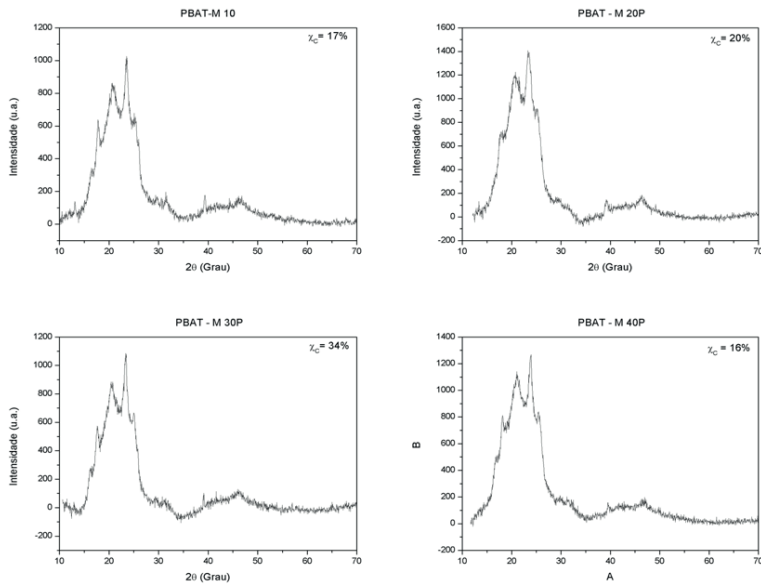


Figura 3 - Difratogramas do sistema de PBAT com óxido de molibdênio, após passagens na extrusora

Foram adicionadas nanopartículas de molibdênio ao PBAT com o objetivo de melhorar sua resistência mecânica e aumentar sua resistência térmica. No entanto, observou-se uma diminuição do grau de cristalinidade, indicando que o molibdênio está influenciando a recombinação das cadeias de PBAT, após a degradação.

A Tabela 3 mostra a determinação do grau de cristalinidade do sistema PBAT/óxido de molibdênio.

Cristalinidade	
PBAT Puro	25%
PBATM 10P	17%
PBAT 20P	20%
PBAT 30P	34%
PBAT 40P	16%

Tabela 3: Grau de cristalinidade

Cálculo da Cristalinidade

A porcentagem de cristalinidade do polímero foi calculada pela equação

$$C = 100 \frac{\sum_i A_{\text{pico cr}_i}}{\sum_i A_{\text{pico cr}_i} + A_{\text{pico não cr}}} [\%]$$

onde o $\sum A_{\text{pico cr}}$ é soma da contribuição cristalina de cada pico e $A_{\text{pico não cr}}$ é a contribuição não cristalina (depois vou para a referência).

Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR – A análise por infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica espectroscópica que estuda e interação da radiação infravermelha com a amostra. Uma amostra pode absorver/transmitir/refletir parte da radiação e a partir dessa variação de energia podemos identificar componentes de uma amostra.

Átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho.

A transformada de Fourier permite analisar de forma adequada funções não periódicas.

O objetivo desta análise é identificar se houve a formação de compostos carbonilados, uma vez que a presença de compostos carboxílicos como a cetona e aldeídos indicam o início da degradação, que é formada devido o processo de degradação e o índice de carbonila é o parâmetro normalmente utilizado para se detectar o processo de degradação.

Resultados FTIR – PBAT

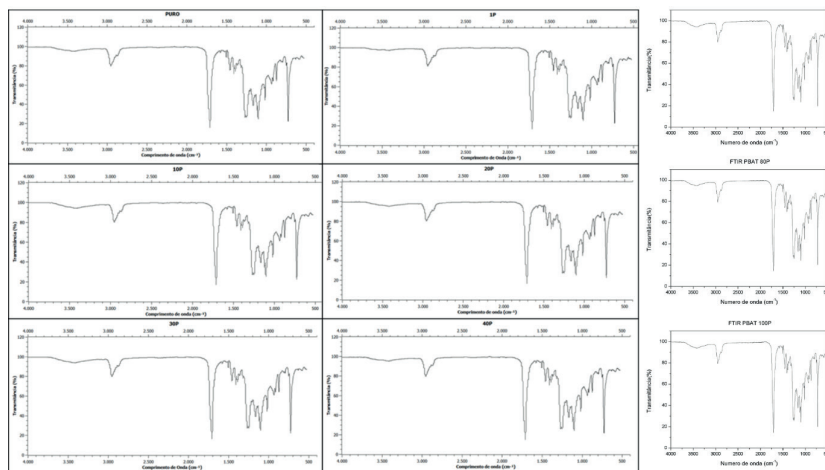


Figura 4: Espectros de FTIR dos filmes de PBAT puro, uma, dez, vinte, trinta, quarenta, oitenta, noventa e cem passagens na extrusora.

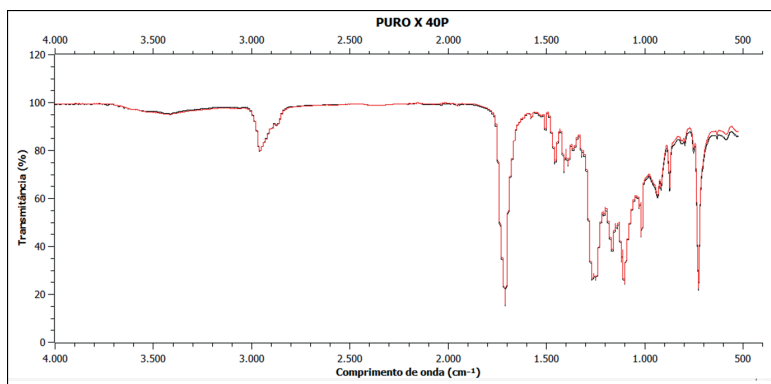


Figura 5: Espectros de FTIR dos filmes de PBAT de 0 a 40 passagens sobrepostos para comparação.

Comparando os espectros de FTIR do polímero puro com os espectros de cada passagem pela extrusora, percebe-se uma mudança muito pequena. A principal mudança esperada era na banda das carbonilas, em torno de 1700 cm^{-1} . Como não houve diferenças significativas, é pouco provável que tenha tido o início da degradação e/ou o processo de degradação está se iniciando a partir deste número, 40, de passagens na extrusora.

Resultados FTIR – PBAT + Molibdênio

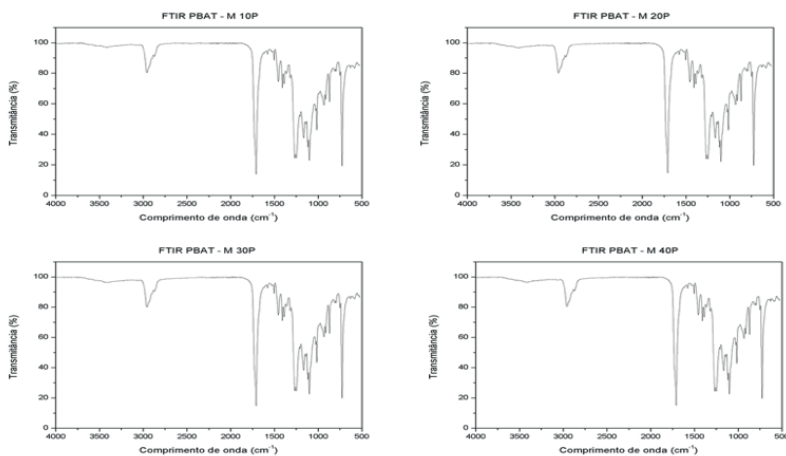


Figura 6 – Espectros de FTIR do sistema de PBAT com óxido de molibdênio, após passagens na extrusora

Os espectros de FTIR estão bem semelhantes, mas a principal característica que se desejava observar, era a banda do grupo carbonila centrado em torno de 1700 cm^{-1} . Não foram observadas diferenças significativas entre as duas amostras nesta banda. Esperava-se uma diferença tendo em vista que esta é um indicador de degradação. Portanto, pode-se afirmar que seja muito provável que, até este ponto, ainda não foi detectado o início da degradação.

CONCLUSÕES

Sumarizando os resultados, quanto à relaxometria, no T1H observamos diminuição do tempo de relaxação em 3 milissegundos; no T2H vemos aumento de 7,4% na fração semirrígida, aumento de 1,7% na fração rígida e diminuição de 2,4% na fração maleável. Nos resultados obtidos no DRX, não obtemos picos cristalinos bem definidos, o que nos leva a pensar que talvez a cristalinidade aumente nas primeiras extrusões e depois volte a diminuir, como observado nos valores médios de largura à meia altura (FWHM), que sugerem reorganização parcial das cadeias seguida de perda de ordem estrutural. Não foi possível observar a presença de compostos carboxílicos, sem mudança qualquer no formato das bandas do FTIR, o que indica que a degradação química ainda não está avançada. A presença de óxido de molibdênio parece dificultar a reorganização cristalina do PBAT, como sugerido pela menor cristalinidade média nas amostras com aditivo, embora sua influência

direta nos tempos de relaxação não seja evidente neste ponto. Em conjunto, os dados apontam para um processo de degradação ainda discreto, mais visível na mobilidade molecular do que em transformações químicas detectáveis.

Este estudo contribuiu para a compreensão inicial do comportamento do PBAT frente à degradação termomecânica, com e sem adição de nanopartículas. Observamos que a técnica de relaxometria por RMN é sensível às alterações na mobilidade molecular mesmo em estágios precoces de degradação, enquanto o DRX e o FTIR mostraram-se úteis para complementar essa análise. Como próximos passos, serão avaliadas formulações de PBAT com diferentes combinações de nanopartículas: óxidos de titânio, zinco, molibdênio e suas misturas. O objetivo é entender como cada sistema influencia o processo de degradação e a formação de microplásticos em matrizes poliméricas tanto sintéticas quanto biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

AZZARELLO, Marie Y.; VAN VLEET, Edward S. Marine birds and plastic pollution. **Marine Ecology Progress Series**, v. 37, n. 2/3, p. 295-303, 1987.

CUCINELLI NETO, Roberto Pinto; RODRIGUES, Elton Jorge da Rocha; TAVARES, Maria Inês Bruno. Single-shot measurement of solids and liquids T_1 values by a small-angle flip-flop pulse sequence. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 395-403, 2019.

OLIVATTO, Glauca P. et al. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 139, p. 157-162, 2019.