



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## ESTUDO DA FOTO E TERMODEGRADAÇÃO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR (PEBDL) UTILIZADO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Marcio Renato A. Agarrallua<sup>1,2\*</sup> (M), Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>, Paulo C. dos Santos<sup>2</sup>, Monique Kuhn<sup>2</sup>, Fernando Silveira<sup>2</sup>

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

2 – Braskem – Inovação e Tecnologia – Triunfo, RS, marcio.avila@braskem.com

**Resumo:** O presente estudo teve como objetivo a identificação e avaliação de maneira comparativa da formação de compostos relacionados aos produtos de degradação sob a foto e a termodegradação em duas resinas de polietilenos de baixa densidade linear (PEBDL) utilizadas em embalagens de alimentos. Para este estudo foram utilizadas diferentes técnicas analíticas as quais foram: Cromatografia Gasosa com Detecção de Massas (GC-MS), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e análise Colorimétrica. Os resultados se mostraram muito importantes para o entendimento dos processos de degradação relacionados a aditivização dos polímeros e a avaliação dos impactos dos processos de degradação na aplicação comercial destas resinas.

**Palavras-chave:** PEBDL; Fotodegradação; Termodegradação

### *Photo and Thermodegradation study in Linear Low density polyethylene (LLDPE) used in food*

**Abstract:** This study aimed to identify and assess comparative way of formation of compounds related to degradation products under the photo and the term degradation in two resins linear low density polyethylene (LLDPE) used in food packaging. For this study we used different techniques which were: Gas Chromatography with Mass detection (GC-MS), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and colorimetric analysis. The results were very important to the understanding of degradation processes related to additives for polymers and the assessment of the impacts of degradation processes in the commercial application of these resins.

**Keywords:** LLDPE, Photodegradation; Thermodegradation.

### Introdução

A indústria alimentícia utiliza cada vez mais variados materiais para suas embalagens, que vão desde papel, metal e vidro, até os materiais poliméricos, conhecidos popularmente como plásticos. Entre todos, os plásticos são os materiais que vêm sendo cada vez mais importantes para esta indústria, para fabricação de embalagens cada vez mais eficientes e até mesmo embalagens inteligentes, quer seja pela sua versatilidade, ou pela sua aplicação específica, mas sempre no intuito de atender às exigências do mercado consumidor e a constante evolução da indústria [1]. No que diz respeito à versatilidade de aplicações dos diferentes tipos de polímeros, podemos dizer que elas se devem basicamente as propriedades variadas destes polímeros, das quais podemos ressaltar a resistência à degradação ou oxidação, a resistência ao calor e à radiação UV, resistência aos solventes em geral, características de transparência e permeabilidade, entre outros. Pensando em embalagens alimentícias, o principal para esta escolha é considerar a permanência das características do alimento embalado por tempo adequado para armazenamento e consumo [1,2]. O estudo da geração de espécies químicas pelos produtos utilizados para produção de embalagens de alimentos é considerado bastante relevante nos dias atuais, uma vez tais espécies presentes podem ser oriundas de variadas etapas do processo de produção, aditivação, ou até mesmo transformação

destes polímeros, e podem ao fim do ciclo contaminar os alimentos, migrando durante o período de estocagem, principalmente se esta estocagem não for adequadamente feita e acompanhada [1-4]. O objetivo deste estudo foi avaliar pelas técnicas de Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (GC-MS), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e Análise Colorimétrica (COR) as substâncias presentes antes e após o envelhecimento de PEBDL por foto e termodegradação, relacionando ao consumo dos aditivos antioxidantes presentes no produto e a variação de cor das resinas.

## **Experimental**

### *Materiais*

Os polímeros utilizados foram dois produtos para a produção de embalagens de alimentos oriundos da Braskem S/A, sendo cada um deles um polietileno de baixa densidade linear específico (PEBDL 1, PEBDL2).

### *Análises comparativas*

Para cada análise realizada, foram comparadas as amostras PEBDL1 e PEBDL2 antes e após foto e termodegradação. As amostras foram analisadas imediatamente após a sua produção, respeitando valores especificados em documentação oficial, adequados a aplicação do produto dentro do mercado consumidor.

Após a avaliação inicial, as duas amostras foram divididas em duas partes cada um, sendo uma parte envelhecida a luz do sol protegido da chuva por 30 dias (fotodegradação) e a segunda parte envelhecida em estufa Marconi MA35 (com circulação de ar) por 30 dias a uma temperatura de 50°C (termodegradação).

### *Análises via GC-MS*

Para análise de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) via Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (GC-MS), foram pesadas aproximadamente 5 g de cada amostra (pellet) antes e após o envelhecimento, em vial de 20 ml, com uso de balança analítica. O vial contendo a amostra foi vedado com lacre de alumínio e septo de silicone. Após, as amostras foram analisadas em equipamento da marca Agilent, composto pelos módulos Headspace Sampler 7694E, Cromatógrafo Gasoso 6890N e Espectrômetro de Massas 5973. As condições dos equipamentos foram as seguintes: Temperatura Headspace: 120 °C; Tempo de aquecimento Headspace: 30 min; Temperatura do injetor GC: 250 °C; Gás de arraste: Hélio; Fluxo: 0,8 ml/min; Razão Split: 100:1; Coluna: HP-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; Temperatura inicial da rampa: 35 °C; Tempo inicial: 10 min; Taxa de aquecimento: 10 °C/min; Temperatura final: 150 °C.

Após as análises, os picos identificados nos cromatogramas de cada uma das amostras foram identificados com auxílio da biblioteca interna do equipamento (NIST).

### *Análises via HPLC*

Para análise de aditivos antioxidantes via Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC), foram pesadas 5 g de cada amostra, extraídas com uma mistura de solventes clorofórmio e ciclohexano (1:1) durante 2h em chapa de aquecimento com sistema de refluxo. Após filtração das amostras, a análise foi realizada em sistema da marca Waters, composto pelos módulos Waters 600 Controller, Waters 717plus Autosampler, Waters 2487 Absorbance Detector e Waters Temperature Control Module com utilização de coluna Waters C18.

### Análise de Cor

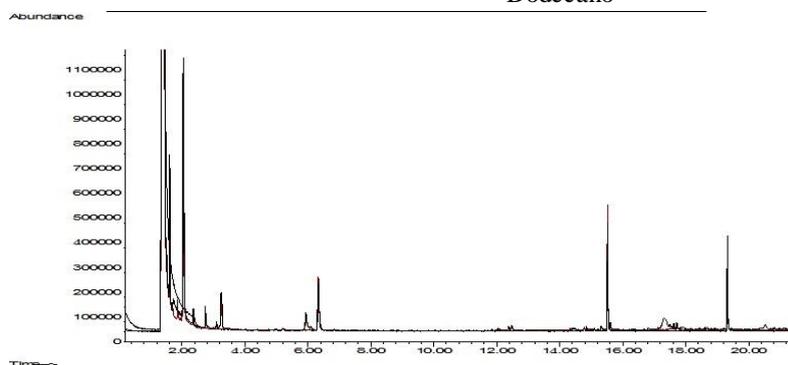
A análise colorimétrica foi realizada no Equipamento Hunterlab LabsCAN XE, utilizando as normas ASTM D6290 e ASTM E313 para avaliação do índice de amarelecimento (YI) e índice de brancura (WI) das amostras.

### Resultados e Discussão

As análises realizadas no material PEBDL1 antes do envelhecimento apresentaram apenas três substâncias orgânicas. Após a aplicação dos processos de foto e termodegradação foi possível verificar nos dois casos a formação de substâncias com grupos funcionais oxigenados, como aldeídos e cetonas, conforme descrito na Tabela 1 e apresentado pela sobreposição dos cromatogramas na Figura 1.

**Tabela 1** – Resultados do GC-MS para PEBDL 1

PEBDL 1		
Antes do envelhecimento	Após termodegradação	Após fotodegradação
Octano	Acetaldeído	Etanol
Decano	2-Metil-pentanal	2-Metil-pentanal
Dodecano	Butanal	1-Propanol
	1-Butanol	Butanal
	2-Pentanona	2-Butanona
	3-Metil-butanal	1-Butanol
	2-Hexanona	2-Pentanona
	Octano	3-Metil-butanal
	Nonano	2-Hexanona
	Heptanal	Octano
	1-Deceno	Nonano
	Decano	Heptanal
	Octanal	1-Deceno
	Undecano	Decano
	Nonanal	Octanal
	Dodecano	Undecano
		Nonanal
		Dodecano



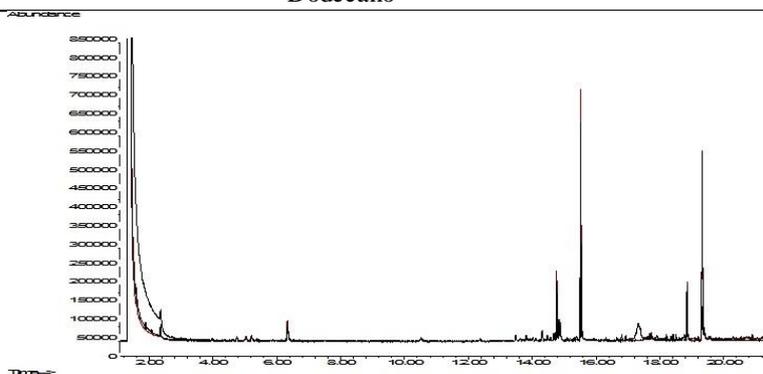
**Figura 1:** Cromatograma sobreposição PEBDL 1

As análises realizadas no material PEBDL2 antes do envelhecimento apresentaram praticamente apenas moléculas de hidrocarbonetos. Após a aplicação dos processos de foto e termodegradação

foi possível verificar nos dois casos a formação de substâncias com grupos funcionais oxigenados, como aldeídos, conforme descrito na Tabela 2 e apresentado pela sobreposição dos cromatogramas na Figura 2.

**Tabela 2** – Resultados do GC-MS para PEBDL 2

PEBDL 2		
Antes do envelhecimento	Após termodegradação	Após fotodegradação
Substâncias detectadas		
3-Metil-4-Metileno-hexano	Acetona	Trimetil-silanol
2,5-Dimetil-cis-tetrahydro-furano	2-Metil-2-propanol	3-Metil-4-metileno-hexano
3-Metil-heptano	Trimetil-silanol	1,1-Oxibis-hexano
Octano	3-Metil-4-metileno-hexano	3-Metil-heptano
4-Etil-octano	1,1-Oxibis-hexano	5-Metil-5-hepteno
3-Metil-nonano	3-Metil-heptano	Octano
Decano	5-Metil-5-hepteno	2,6-Dimetil-4-octeno
3,8-Dimetil-decano	Octano	3-Etil-5-metil-heptano
Dodecano	2,6-Dimetil-4-octeno	3,5-Dimetil-octano
	3-Etil-5-metil-heptano	3,6-Dimetil-octano
	3,5-Dimetil-octano	4,5-Dimetil-2-undeceno
	3,6-Dimetil-octano	3-Etil-octano
	4,5-Dimetil-2-undeceno	3-metil-nonano
	3-Etil-octano	Nonano
	3-metil-nonano	2,4,6-Trimetil-octano
	Nonano	Decano
	2,4,6-Trimetil-octano	3-Metil-undecano
	Decano	Dodecano
	3-Metil-undecano	
	Dodecano	



**Figura 2:** Cromatograma sobreposição PEBDL 2

Nas análises de HPLC para a avaliação da aditivação dos produtos PEBDL1 e PEBDL2, verificou-se o consumo do aditivo antioxidante ativo em ambos os casos, sendo que a termodegradação se mostrou mais agressiva, levando ao maior consumo de antioxidante ativo. Isso leva a uma menor proteção do polímero quanto a sua degradação e geração de subprodutos da degradação do aditivo e do polímero. Os resultados podem ser verificados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3-** Resultados de HPLC para PEBDL 1

PEBDL 1					
Antes do envelhecimento		Após termodegradação		Após fotodegradação	
Substâncias	Conc. (ppm)	Substância	Conc. (ppm)	Substância	Conc. (ppm)
Aditivo Antioxidante Fosfito	1330	Aditivo Antioxidante Fosfito	991	Aditivo Antioxidante Fosfito	1040
Aditivo Antioxidante Fosfito degradado	< 50 ppm	Aditivo Antioxidante Fosfito degradado	273	Aditivo Antioxidante Fosfito degradado	173

**Tabela 4-** Resultados de HPLC para PEBDL 2

PEBDL 2					
Antes do envelhecimento		Após termodegradação		Após fotodegradação	
Substâncias	Conc. (ppm)	Substância	Conc. (ppm)	Substância	Conc. (ppm)
Aditivo Antioxidante Fosfito	1879	Aditivo Antioxidante Fosfito	1636	Aditivo Antioxidante Fosfito	1701
Aditivo Antioxidante Fosfito degradado	< 50 ppm	Aditivo Antioxidante Fosfito degradado	172	Aditivo Antioxidante Fosfito degradado	106

Pela avaliação da análise colorimétrica das amostras, foi possível classificar a termodegradação como um processo mais agressivo, que levou ao amarelamento as amostras PEBDL1 e PEBDL2. O processo de fotodegradação se mostrou mais brando, não apresentando diferenças significativas para o Índice de Amarelecimento (YI) e para o Índice de Brancura (WI). Os resultados podem ser verificados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Resultados de análise colorimétrica

Substância	Antes do envelhecimento		Após termodegradação		Após a fotodegradação	
	YI	WI	YI	WI	YI	WI
PEBDL1	-0,96	62,47	0,85	57,53	-1,94	64,98
PEBDL2	-37,29	151,96	-36,32	148,15	-36,98	151,59

## Conclusões

Com os resultados obtidos após a comparação com as amostras originais, foi possível observar através da análise de GC-MS o aparecimento de um número maior de substâncias detectadas tais como compostos oxigenados. Na análise via HPLC é possível verificar o consumo dos antioxidantes Fosfito ativo e o aumento da antioxidante Fosfito degradado. Completando as análises acima descritas, foram correlacionados os resultados com a análise colorimétrica, onde após o envelhecimento foi observado que a Termodegradação provoca um aumento do índice de amarelamento (YI) das amostras, não sendo significativo para o índice de Brancura e a Fotodegradação demonstrou-se um processo mais brando não se observando diferenças significativas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem S/A pela possibilidade do desenvolvimento desta pesquisa.

## Referências

1. E. P. Soares, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2008.
2. A. S. Silva; R. S. García; I. Cooper; R. Franz; P. P. Losada *Trends Food Sci. Tech.* 2006, 17, 535.

3. E. F. Lucas; B. G. Soares; E. Monteiro, *Caracterização de polímeros*, Ed.; E-papers, Rio de Janeiro, 2001, Vol. 1, 1-366.
4. D. S. Rosa; B. L. M. Franco; M. R. Calil *Polímeros*. 2001, 11, 82.
5. A. A. Ol'khov; A. L. Iordanskii; G. E. Zaikov; L. S. Shibryaeva *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2000, 39, 783.
6. M. A. De Paoli, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, João Carlos de Andrade, Brasil, 2008.
7. M. T. A. Freire; C. B. G. Bottoli; S. Fabris; F. G. Reyes *Quím. Nova*. 2008, 31, 1522.