

Degradação do reagente de *stress cracking* ambiental nonil fenol polietoxilado por espectroscopia no infravermelho

Raquel Massulo Souza
Pesquisadora do Cetea

Tatiana Caurin

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação térmica do reagente nonil fenol polietoxilado utilizado em ensaios para avaliação da resistência ao *stress cracking* ambiental de materiais plásticos. A técnica empregada foi a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando acessório de refletância total atenuada (ATR). O reagente foi avaliado após a extração de soluções diluídas e em determinados períodos de tempo, até 365 dias de condicionamento a 60 °C. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o nonil fenol polietoxilado é termicamente estável, podendo ser utilizado repetidas vezes em ensaios de determinação da resistência ao *stress cracking* ambiental.

Palavras-chave: *stress cracking* ambiental, nonil fenol polietoxilado, degradação.

INTRODUÇÃO

Quando um polímero é exposto a situações de tensão em presença de um agente químico específico está sujeito a sofrer fissuramentos/fraturas ocasionados por meio de um fenômeno denominado *stress cracking* ambiental. Em geral, todos os líquidos que podem ser absorvidos de modo significativo pelo polímero em um curto período de tempo podem ser agentes causadores de *stress cracking* para aquele plástico em particular. Exemplos de agente de *stress cracking* incluem tensoativos, detergentes, óleos, hidrocarbonetos aromáticos, ésteres, cetonas, aldeídos e compostos sulfurados, substâncias presentes em produtos comerciais disponíveis no dia a dia da sociedade. Assim, o entendimento e o possível controle da ocorrência de *stress cracking* ambiental são de fundamental importância para prever a durabilidade do material/produto plástico.¹⁻⁴

Existe uma variedade de métodos de ensaio para determinar a resistência ao *stress cracking* ambiental de resinas e embalagens plásticas que entrarão em contato com, principalmente, produtos com características tensoativas. Estes métodos são baseados em metodologias descritas em normas internacionais como a ASTM D 1693, que trata da avaliação de corpos de prova injetados a partir de resinas de polietileno, a ASTM D 1975 para baldes injetados, a ASTM D 2561 para frascos moldados por sopro, a ASTM D 5419 para

tampas e a ASTM D 5571 para bombonas e tambores de grande volume. Em geral, os ensaios são realizados com os próprios produtos comerciais ou um tensoativo padrão e duram em média 15 dias (360 horas).⁵⁻⁹

O nonil fenol polietoxilado (Figura 1) é o agente tensoativo utilizado na avaliação da resistência ao *stress cracking* de materiais de plásticos, indicado pelas normas internacionais. Trata-se de um surfactante não iônico com características hidrofílicas e hidrofóbicas de ampla aplicação comercial, utilizado na composição de uma grande variedade de produtos como detergentes de uso doméstico e industrial, cosméticos, tintas e como agente dispersor de pesticidas e herbicidas. Devido a sua diversidade de aplicações, este reagente de alto custo tem sido estudado devido ao prejuízo ambiental que ocasiona quando descartado de forma incorreta no meio ambiente, sobretudo no meio aquático. Estudos comprovam que derivados de sua decomposição possuem propriedades estrogênicas e podem agir como disruptores do sistema endócrino, alterando hormônios e ocasionando problemas em inúmeros organismos vivos, o que torna de suma importância o estudo da estabilidade térmica desse tensoativo, possibilitando o máximo de seu aproveitamento antes do descarte definitivo.¹⁰⁻¹³

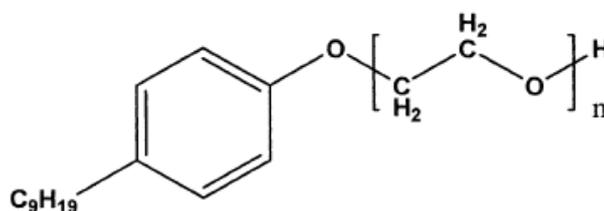


FIGURA 1. Molécula do nonil fenol polietoxilado.

Um indicativo da degradação de um composto orgânico, como o nonilfenol polietoxilado, é a alteração de sua estrutura molecular pela formação de grupos carbonila (C=O). Uma das técnicas que possibilita a identificação deste grupo é a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Essa técnica é baseada no fato de diferentes grupos funcionais presentes nos compostos orgânicos absorverem a radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda distintos e específicos, dependentes de suas características. Utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR), uma pequena quantidade de amostra é posicionada sobre um cristal opticamente denso e com alto índice de refração e um feixe de radiação é incidido sobre ele de forma a atingir a amostra e retornar até um detector. O detector produz um sinal e um espectro de superfície é obtido. Essa técnica é rápida, não necessita de grande volume de amostra e nem de uma preparação complexa para a análise.^{5, 14-16}

O objetivo do presente trabalho foi avaliar como a temperatura de condicionamento utilizada nos ensaios de *stress cracking* ambiental de materiais plásticos afeta a degradação do nonil fenol polietoxilado. Para tanto, o reagente extraído de soluções diluídas foi avaliado periodicamente utilizando a técnica de FT-IR com ATR após o condicionamento à temperatura de 60 °C. Os resultados obtidos permitiram levantar informações sobre a possibilidade de reutilização das soluções diluídas do reagente e a definição de um tempo máximo de validade para elas e, conseqüentemente, a definição do número máximo de vezes que é possível utilizá-las, em temperaturas elevadas, sem prejuízo para os resultados das análises e evitando o seu descarte antes do final da sua vida útil.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das soluções para condicionamento

A partir do reagente concentrado, nonil fenol polietoxilado (nome comercial – Igepal CO630, marca Herbert Lambert), foram preparados 500 mL de duas soluções diluídas a 10% v/v em água com e sem a adição do corante azul de metileno, marca Synth (concentração 0,001% m/v). As soluções foram estocadas em recipientes de vidro e condicionadas em estufa à temperatura de 60 °C ± 2 °C pelo período de 365 dias.

Instrumentação

Os espectros ATR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, com transformada de Fourier, modelo *Spectrum* 100 com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). As soluções diluídas do reagente foram condicionadas à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, em estufa Eletrolab, modelo 101M. Alíquotas das soluções também foram condicionadas em estufa Nova Ética, modelo 400-9DE, à temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior avaliação da degradação do reagente.

Extração

A extração do nonil fenol polietoxilado do meio aquoso, das soluções diluídas, foi realizada através do procedimento descrito a seguir:

Em um funil de separação de 250 mL foram adicionados 80 mL da solução diluída e, sob agitação, alíquotas de diclorometano, marca Merck, até o volume final de 80 mL deste último. Após cerca de 30 minutos de repouso, a fase mais densa, contendo o diclorometano e o nonil fenol polietoxilado, foi separada. O solvente foi evaporado em capela de exaustão à temperatura ambiente por 24 horas e, em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro, marca Synth, para auxiliar a retirada da água ainda absorvida. Por fim, foi realizada uma filtração simples utilizando papel de filtro qualitativo.

Obtenção dos espectros de ATR

Foram obtidos espectros ATR do reagente puro antes do preparo das soluções diluídas e das soluções sem e com a adição do corante azul de metileno, após a extração e nas seguintes épocas: imediatamente após a preparação (0 dia), 15, 50, 80, 250 e 365 dias de estocagem a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O nonil fenol polietoxilado puro apresenta bandas de absorção no infravermelho, características da estrutura de sua molécula, em comprimentos de onda específicos, conforme apresentado na Figura 2 e na Tabela 1.

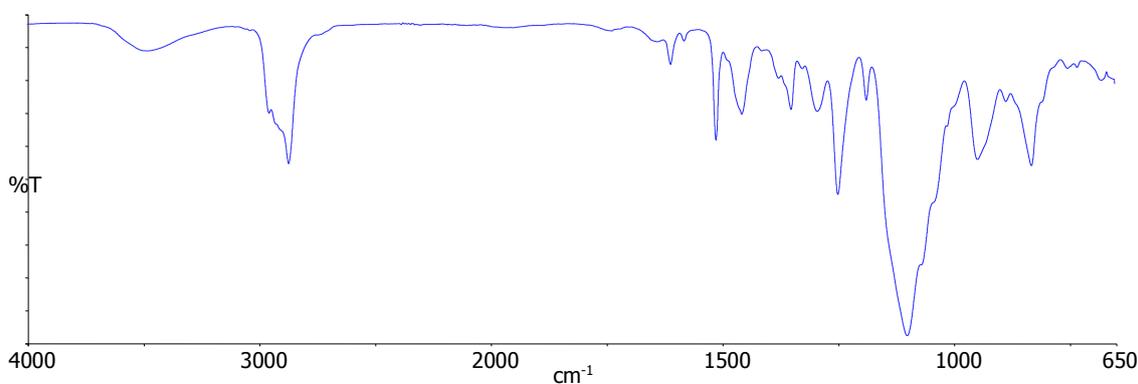


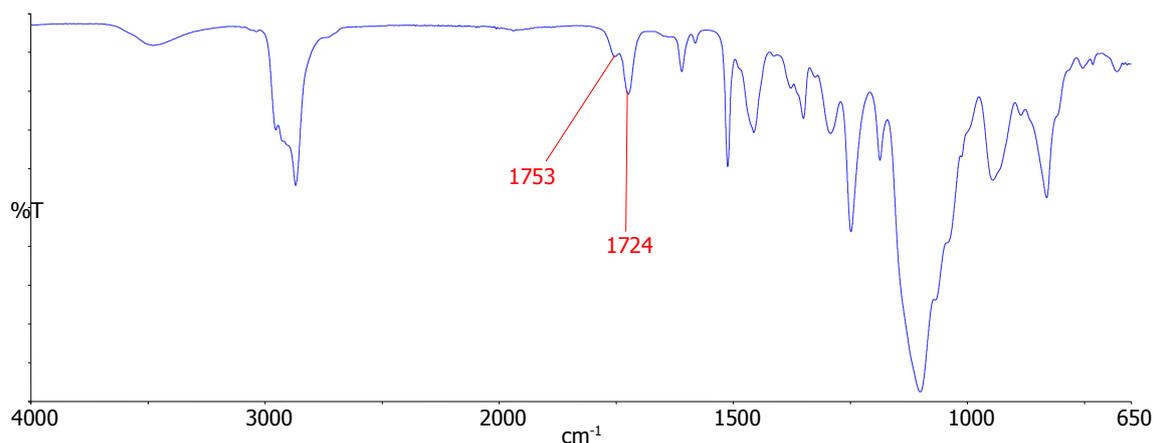
FIGURA 2. Espectro ATR do nonil fenol polietoxilado puro.

TABELA 1. Atribuições das bandas de absorção da molécula do nonil fenol polietoxilado no infravermelho.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2870	CH
1349	CH ₃
1292 - 1248 - 1186	C-O-C (éter)
1098	OH (álcool primário)
946 - 829	C-O-CH ₂ (éter alifático e aromático <i>para</i> substituído)

Mesmo puro, o nonil fenol polietoxilado pode apresentar certa quantidade de água absorvida, o que explica as bandas de absorção nos comprimentos de onde 643, 2127 e 3404 cm⁻¹.

Em temperaturas elevadas e em presença de água a molécula do nonil fenol polietoxilado pode sofrer degradação térmica, o que pode ser facilmente evidenciado pelo aparecimento de bandas de absorção na faixa de comprimento de onde de 1720 - 1750 cm⁻¹, característico do grupo carbonila (C=O), conforme apresentado na Figura 3.

**FIGURA 3.** Espectro ATR do nonil fenol polietoxilado extraído de solução aquosa a 10% v/v, após sofrer degradação térmica na condição 50 dias a 100 °C.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os espectros ATR do nonil fenol polietoxilado extraído das soluções nas diferentes épocas de estocagem.

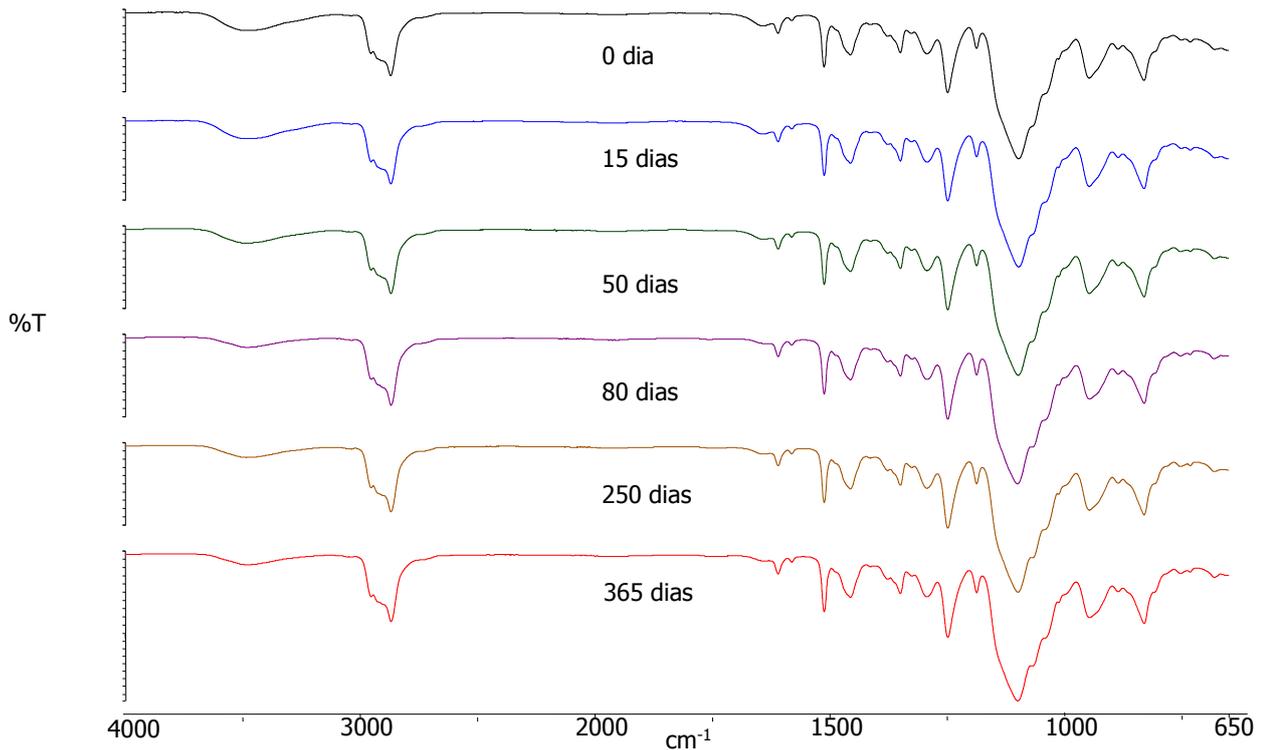


FIGURA 4. Espectros ATR do nonil fenol polietoxilado extraído da solução diluída a 10% v/v em água, sem a adição de corante após diferentes períodos de estocagem a 60 °C ± 2 °C.

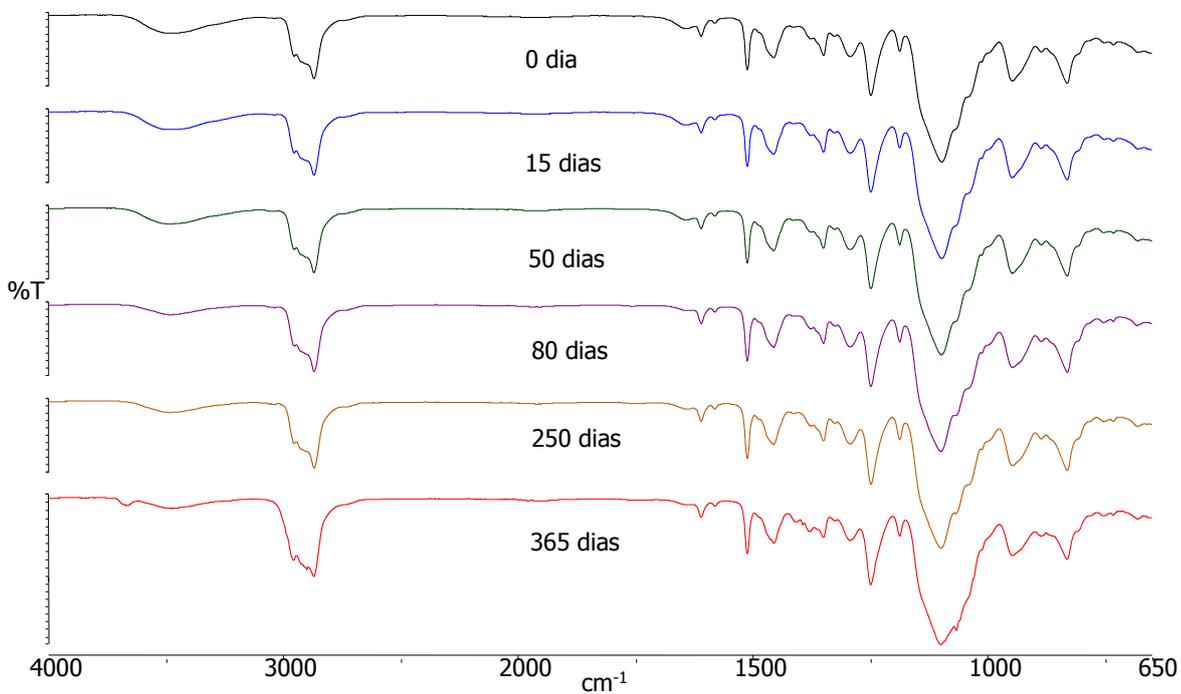


FIGURA 5. Espectros ATR do nonil fenol polietoxilado, extraído da solução diluída a 10% v/v em água, com a adição de corante após diferentes períodos de estocagem a 60 °C ± 2 °C.

Em todos os espectros obtidos, apenas as bandas características da molécula do nonil fenol polietoxilado foram evidenciadas, ou seja, não foram observados, por meio de ATR, sinais de degradação do reagente em nenhuma das épocas avaliadas. No caso da solução com adição de corante azul de metileno, também não foram evidenciados sinais de degradação e/ou reação do corante durante o período de condicionamento, como por exemplo, alterações na coloração da solução que permaneceu azul durante todo o tempo.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que após o período de 365 dias (1 ano) de condicionamento à temperatura de 60 °C o reagente nonil fenol polietoxilado extraído de soluções aquosas a 10% v/v, sem e com a adição de corante azul de metileno, não sofreu degradação térmica detectável por espectroscopia no infravermelho. Isto indica a possibilidade de utilização da solução diluída repetidas vezes em ensaios de resistência ao *stress cracking* ambiental de materiais plásticos, sem comprometimento do resultado das análises. O resultado obtido sugere a possibilidade de reutilização da solução de nonil fenol polietoxilado a 10% v/v, com ou sem azul de metileno, de modo que o período total de permanência da mesma a 60 °C não ultrapasse 360 dias. Este resultado é interessante tanto do ponto de vista financeiro, devido ao alto custo do reagente, quanto do ponto de vista ambiental, uma vez que diminuirá o impacto negativo de seu descarte precoce.

Referências Bibliográficas:

- AKIN, K.; IDIL, A.; MIRAY, B.; GUL, O.; BUKET, A. H₂O₂/UV-C and photo-fenton treatment of a nonylphenol polyethoxyate in synthetic freshwater: follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. **Chemical Engineering Journal**, Turquia, v. 241, p. 43-51, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. **D 1693-21**: standard test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics. West Conshohocken: ASTM, 2021. 11 p.
- ASTM INTERNATIONAL. **D 1975-16**: standard test method for environmental stress crack resistance of plastic injection molded open head pails. West Conshohocken: ASTM, 2016. 4 p.
- ASTM INTERNATIONAL. **D 2561-17**: standard test method for environmental stress-crack resistance of blow-molded polyethylene containers. West Conshohocken: ASTM, 2017. 7 p.
- ASTM INTERNATIONAL. **D 5419-21**: standard test method for environmental stress-crack resistance (ESCR) of threaded plastic closures. West Conshohocken: ASTM, 2021. 5 p.
- ASTM INTERNATIONAL. **D 5571-16**: standard test method for environmental stress crack resistance (ESCR) of plastic tighthead drums not exceeding 60 Gal (227 L) in rated capacity. West Conshohocken: ASTM, 2016. 4 p.
- CHENGA, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high-density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 26, n. 4, p. 582-593, jul. 2011.
- DULOV, A.; DULOVA, N.; TRAPIDO, M., Photochemical degradation of nonylphenol in aqueous solution: the impact of pH and hydroxyl radical promoters. **Journal of Environmental Sciences**, v. 27, p. 1326-1330, 2013.
- GOTO, R.; KUBOTA, T.; IBUKI, Y.; KAJI, K.; GOTO, A. Degradation of nonylphenol polyethoxylates by ultraviolet B irradiation and effects of their products on mammalian cultured cells. **Toxicology**, v. 202, n. 3, p. 237-247, Oct. 2004.
- JANSEN, J. A. Environmental stress cracking: the plastic killer. **Advanced Materials & Processes**, USA, v. 162, p. 50-53, Jun. 2004. Disponível em: http://web.mit.edu/course/3/3.064/www/slides/ESC_04a.pdf
- MURPHY, B.; KIRWAN, P.; McLOUGHLIN, P. Investigation into polymer-diffusant interactions using ATR-FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 33, n. 1-2, p. 75-82, Dec. 2003.
- OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. C. (Org.). **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: Cetea/Ital, 2008. 372 p.
- SAITOH, T.; YOSHIDA, Y.; MATSUBARA, C. Concentration of nonylphenol and its polyethoxylated derivatives by polymer-mediated extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 891, n. 1, p. 69-74, 2000.

QUEIROZ, G. C. Resistência dos polietilenos ao *stress cracking* ambiental (ESC - environmental Stress Cracking). **Informativo Cetea** Campinas, v. 18, n. 1, jan./mar. 2006.

SOUZA, R. M. ART: Avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. **Informativo Cetea**, Campinas, v. 21, n. 3, jul./set. 2009.

WU, I.; CHANG, F. Determination of the interaction within polyester-based solid polymer electrolyte using FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 989-996, 2007.