

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

REPROCESSAMENTO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE: ASPECTOS ESTRUTURAIS

Amanda V. C. Araújo¹, Hariel M. K. Hubert², Vinícius Martins³, Luis H. A. Cândido⁴, Ademir J. Zattera⁵ e Lisete C. Scienza^{6*}

1 – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

2- Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

3 – Instituto Federal Sul-Riograndense (IFSUL), Sapucaia do Sul, RS

4- Departamento de Design e Expressão Gráfica, UFRGS, Porto Alegre, RS

5 – Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS

6- Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

Lisete.scienza@ufrgs.br

Resumo: A reciclagem de polímeros pode afetar suas propriedades devido às sucessivas etapas de processamento, cujo efeito do cisalhamento e das altas temperaturas induz a mudanças na estrutura do polímero. O presente estudo avalia o efeito de extrusões sucessivas na estrutura da densidade do polietileno (PEAD) através do FTIR-ATR e DRX. Após cinco ciclos de extrusão, sob duas condições de processamento diferentes, não foram observadas mudanças apreciáveis que permitissem concluir sobre o principal mecanismo de degradação pela técnica do FTIR. Contudo, o aumento de cristalinidade constatado pela técnica de DRX indica a predominância da cisão de cadeia na degradação do polímero.

Palavras-chave: PEAD, reprocessamento, extrusão, degradação, FTIR, DRX.

Reprocessing of High Density Polyethylene: Structural Aspects

Abstract: *Polymer recycling can affect its properties due to successive processing steps, whose shear effect and high temperatures induce changes in polymer structure. The present study evaluates the effect of successive extrusions on the structure of high density polyethylene (HDPE) through FTIR-ATR and XRD analysis. After five extrusion cycles, under two different processing conditions, no appreciable changes were observed that allowed to conclude about the main mechanism of degradation by the FTIR technique. However, the increase in crystallinity found by the XRD technique indicates the predominance of chain scission in the degradation of the polymer.*

Keywords: *HDPE, reprocessing, extrusion, degradation, FTIR, XRD.*

Introdução

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. Na reciclagem primária, resíduos poliméricos industriais são convertidos em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento [1], enquanto que resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos, por um processo ou uma combinação de processos, são convertidos em produtos que tenham menor exigência do que aqueles obtidos com o polímero virgem.

Quando polímeros são expostos a tensões de cisalhamento, calor, luz, ar, água, radiação ou carga mecânica, as reações químicas que ocorrem ocasionam variações na massa molecular e na composição química, que podem comprometer várias de suas propriedades. A taxa de degradação

depende muito dos parâmetros moleculares, bem como do ambiente ao qual o polímero está exposto. Especialmente durante o processamento os polímeros termoplásticos são expostos a ambientes agressivos, dependendo dos parâmetros operacionais [2].

As propriedades físicas dos sistemas poliméricos dependem, em primeira instância, dos constituintes químicos e da configuração das macromoléculas e também das relações entre as cadeias (morfologia), parâmetros definidos como a cristalinidade e a segregação de fases. Além dos parâmetros poliméricos, os parâmetros de processo também desempenham um papel importante. As temperaturas são relativamente altas (acima da temperatura de fusão ou de transição vítrea do polímero), em muitos casos há muito cisalhamento e embora a maioria dos equipamentos de processamento seja fechado, oxigênio e água também podem ter um papel importante. De acordo com Anderson e Wesslén [3], a degradação na própria extrusora tem apenas uma pequena influência na degradação oxidativa.

A degradação do polietileno durante o processamento leva à ramificação e à cisão da cadeia. A relação entre ambos os mecanismos depende de parâmetros como a temperatura de processamento, a disponibilidade de oxigênio e as características moleculares do polímero. Segundo Pinheiro et al.[4], o PEAD obtido por catalisador Phillips apresenta degradação, principalmente, por ramificação de cadeia, enquanto o PEAD catalisado por Ziegler-Natta preferencialmente sofre cisão de cadeia. Essa diferença foi atribuída à menor concentração de insaturações neste último.

O presente estudo simulou duas situações de processamento primário do PEAD, uma condição mais branda, realizada em extrusora monorroscas com temperatura e rotação inferiores à condição mais severa, realizada em uma extrusora de duplarrosca. As características estruturais do polímero foram analisadas por FTIR e DRX.

Experimental

Polietileno de Alta Densidade (PEAD) na forma de *pellets* foi fornecido pela Braskem S.A., com densidade de 0,951 g/cm³ e índice de fluidez de 0,35 g/10 min (190 °C; 5 kg), foi submetido cinco ciclos de processamento em duas condições diferentes de extrusão conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de processamento do PEAD

	Processamento 1	Processamento 2
Equipamento	Extrusora Monorroscas	Extrusora Duplarrosca
Marca/Modelo	SEIBT ES35	MH-COR 20-46-LAB
Razão L/D	35	46
Velocidade	36 rpm	200 rpm
Nº de zonas	5	12
Perfil de temperaturas	90 °C a 180 °C	80 °C a 220 °C

Com a finalidade de investigar a presença de grupos responsáveis pela degradação do polímero foram realizadas as análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, empregando a técnica da Refletância Total Atenuada (ATR). Para a obtenção dos espectrogramas foram realizadas as seguintes configurações de ensaio: região de infravermelho médio (4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹), com 16 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

Os polímeros na forma de pó foram analisados por Difração de Raios X (DRX). As análises foram realizadas em difratômetro X'Pert Philips modelo MDP, com fonte de radiação CuK α . Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 5° a 40° em 2 θ , com passo de 0,05°/2s.

Resultados e Discussão

As curvas de FTIR apresentadas são apresentadas na Fig.1. Foram observados os seguintes grupos:

- H - O, nas bandas de 4000 a 3500 cm^{-1} , que pode indicar umidade ou agentes iniciadores (radicais hidroxil) da oxidação [5, 6];
- C - C saturado, entre 3000 a 2750 cm^{-1} , típico de PEAD;
- Isocianatos, nitrilas, ou ligação dupla de C = C entre 2375 e 2250 cm^{-1} [5-7];
- C = O, entre 1735 cm^{-1} , indicando oxidação e degradação [8];
- Fenila e ligação dupla C = C entre 1600 e 1500 cm^{-1} [5, 6];
- Provável presença de aminas ou amidas entre 1560 e 1350 cm^{-1} [8];
- Ésteres entre 1450 e 1375 cm^{-1} [8].

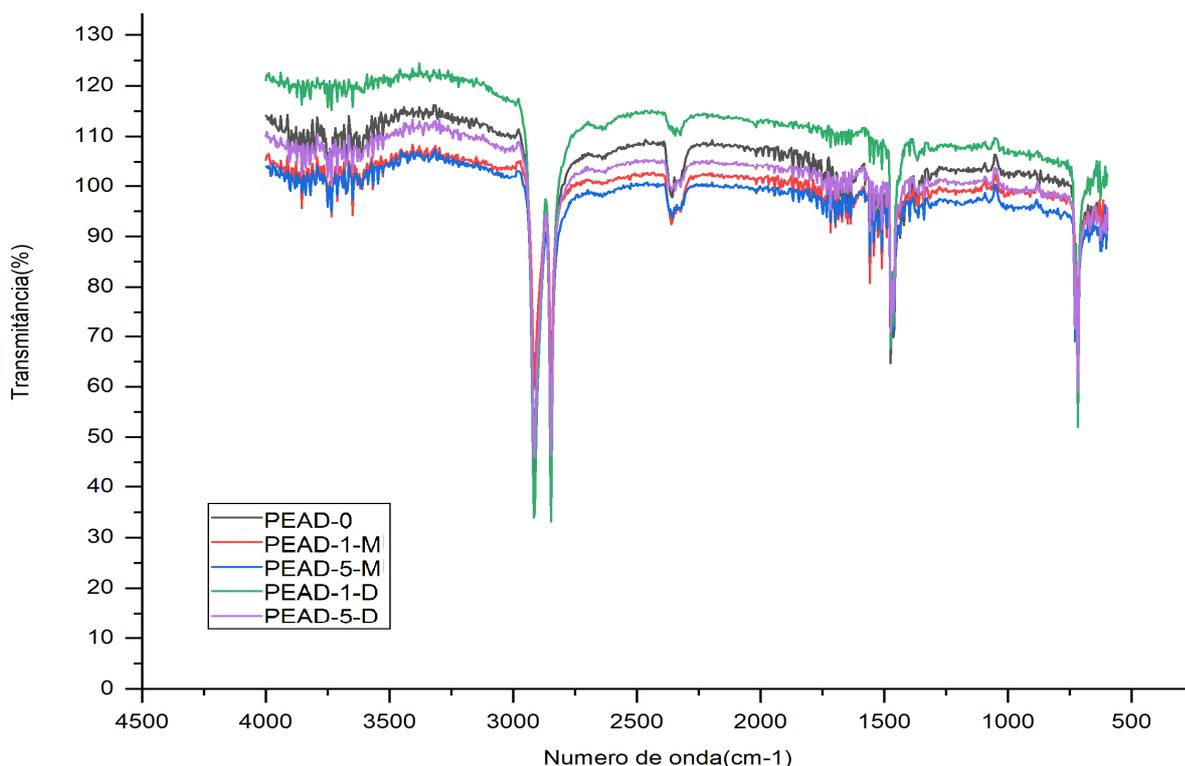


Figura 1. Espectrograma de FTIR para o PEAD virgem (PEAD-0), após 1 passagem em extrusora monorrosca (PEAD-1-M) e em duplarrosca (PEAD-1-D), e após 5 passagens (PEAD-5-M, PEAD-5-D).

Os processamentos múltiplos em ambas as condições de processamento não ocasionaram a formação de grupos em frequências diferentes das observadas para o PEAD virgem. Diferente de outros estudos envolvendo a extrusão do PEAD [9], não foi possível verificar o consumo de ligações duplas por reações de ramificação ou alteração de intensidade de grupos vinil. Também não foi constatada alteração na intensidade na banda referente à carbonila, indicativo de que o oxigênio não participou de forma essencial na degradação do polímero durante os processamentos efetuados.

As curvas de DRX obtidas para o PEAD virgem e reprocessado, Fig.2, exibem dois picos mais intensos característicos da fase cristalina do material: o primeiro, de maior intensidade, próximo de 21° e o segundo, de menor intensidade, próximo de 23° em 2 θ , corroborando com os valores encontrados na literatura [10].

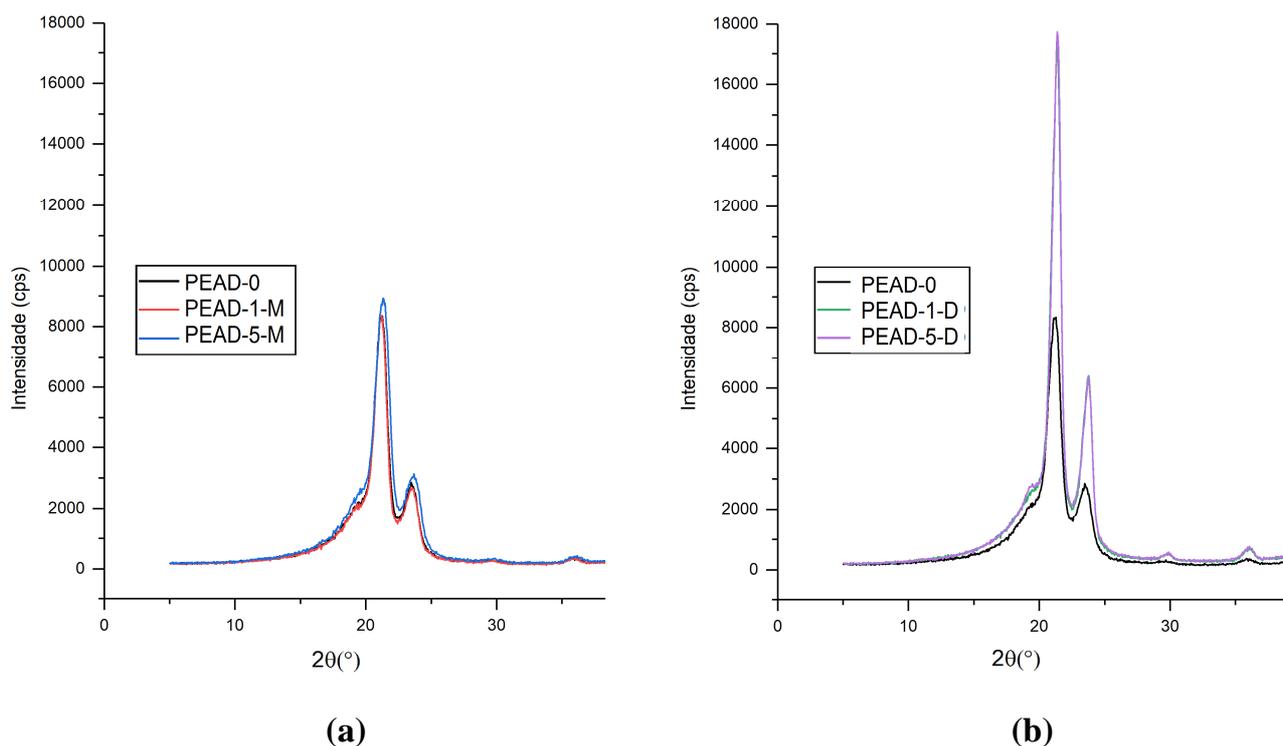


Figura 2. Difratoqramas para o PEAD virgem (PEAD-0) e após 1 e 5 passagens (a) em extrusora monorrosca (PEAD-1-M e PEAD-5-M) e (b) em extrusora de duplarrosca (PEAD-1-D, PEAD-5-D).

Os picos das amostras processadas em extrusora de monorrosca (Processamento 1) assemelham-se ao pico do polímero virgem, indicando pouca influência do reprocessamento na alteração da cristalinidade do material. No processamento em extrusora de duplarrosca (Processamento 2), observou-se picos de maior intensidade que aqueles observados para o polímero virgem, indicando um aumento da cristalinidade do polímero reprocessado, cujo efeito foi mais pronunciado após 5 ciclos de extrusão. Nota-se ainda que o reprocessamento em duplarrosca originou picos mais intensos e, conseqüentemente, maior cristalinidade do que o processamento em monorrosca. Com o aumento da cristalinidade sugere que esta condição mais severa de processamento promoveu uma degradação predominada pelo mecanismo de cisão de cadeia.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Os espectros de FTIR obtidos foram característicos para o PEAD, havendo grande similaridade entre os espectros do polímero virgem e reprocessado.
- Os efeitos da oxidação não foram apreciáveis, uma vez que não houve alteração de intensidade da banda correspondente à carbonila.
- A técnica FTIR-ATR não providenciou informações que permitissem concluir sobre o mecanismo de degradação predominante nas condições de processamento consideradas.
- O reprocessamento em extrusora monorrosca (condição mais branda) não promoveu alterações de cristalinidade, constatado pela técnica de DRX.
- O aumento de cristalinidade constatado para sucessivos ciclos de processamento em extrusora de duplarrosca (condição mais severa) é conseqüência do surgimento de frações menores do polímero decorrente da cisão da cadeia principal.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq, UFRGS, UCS e BRASKEM pelo apoio dado a esta pesquisa.

Referências

1. M.A. Spinacé, M.A.A. De Paoli. *Quím. Nova*, 2005, 28, 65.
2. P. Gijssman. *E-Polym.*, 2008, 65, 1.
3. T. Andersson; B.J. Wesslén. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 96, 1767.
4. L. Pinheiro, M. Chinelatto, s. Canevarollo. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 2324.
5. C.A. Coaquira. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2004.
6. C.R. Wolf. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
7. M.A. De Paoli. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2ª Edição. On Line: Chemkeys, 2008.
8. F.A Mesquita. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2010.
9. Y. Teymouri; S. Houshmandmoayed; M. Adibfar; R. Rashedi. *Int. J. Mat. Sc. App.*, 2014, 3, 168.
10. S. Agrela, D. Guimarães, G. Carvalho, R. Carvalho, N. José in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, 2009.