



Estudo da degradação primária do PEAD verde e PEAD petroquímico

Hariel Marçal Kops H., Lisete C. Scienza

Introdução

O polietileno de alta densidade (PEAD) está entre os polímeros mais produzidos e utilizados atualmente, sendo sua reciclagem incentivada e praticada por propósitos econômicos e ambientais. A reciclagem primária de termoplásticos é feita dentro da indústria de processamento com as rasps e partes defeituosas dos produtos fabricados, a fim de produzir de forma aceitável artefatos com as especificações dos produtos originais. Contudo, as propriedades dos polímeros reciclados são alteradas em decorrência da degradação sofrida devido à tensão mecânica (cisalhamento), temperatura e oxidação durante as operações de reprocessamento, que são somadas àquelas já sofridas em seu processamento original. Durante o processamento do PEAD, dentre outros polímeros lineares, a degradação pode ocorrer por diferentes mecanismos, como o de quebra da cadeia (*chain scission*) ou o de reticulação (*crosslinking*). No presente estudo, a estabilidade termo-oxidativa e termomecânica do PEAD proveniente da nafta (PEAD Petroquímico) e do PEAD originado do etanol proveniente da cana-de-açúcar (PEAD Verde) foi investigada empregando extrusões múltiplas, simulando situações comuns numa reciclagem primária.

Metodologia

Os polímeros foram submetidos a duas diferentes condições de processamento:

- ▶ Condição M: extrusora monorrosca, a 180°C e 36 rpm;
- ▶ Condição D: extrusora de duplarrosca, a 220°C e 200 rpm.

Foram então coletadas informações, considerando os polímeros virgem e após o 1º e 5º processamentos em cada condição de extrusão, de modo a avaliar as propriedades em função da crescente degradação do material. Os ensaios utilizados foram:

- ▶ Espectrofotometria de cores (equipamento baseado no sistema CIELAB) para determinar a variação de cor em função do reprocessamento;
- ▶ Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificar os grupos funcionais presentes após o reprocessamento;
- ▶ Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para coletar informações referentes à temperatura à energia de fusão além do grau de cristalinidade das amostras.

Resultados

Quadro 1: Dados calorimétricos obtidos da 1ª corrida, de 30 °C a 220 °C por 19 minutos sob N₂ (50mL/min).

Amostra	T _{onset} (°C)	T _f (°C)	T _{endset} (°C)	ΔH _{f1}	Xc%
PN-VIRGEM	126	135	141	88,12	30,08
PN-M-1	128	133	139	78,98	26,96
PN-M-5	122	135	141	114,93	39,23
PN-D-1	123	136	143	132,13	45,10
PN-D-5	119	133	138	109,36	37,32
PV-VIRGEM	123	134	139	97,60	33,31
PV-M-1	123	133	138	77,41	26,42
PV-M-5	122	134	141	105,65	36,06
PV-D-1	122	136	142	116,33	39,70
PV-D-5	123	137	144	134,21	45,81

O índice de cristalinidade (Xc) foi calculado a partir do pico endotérmico da análise DSC pela Equação:

$$Xc\% = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

Sendo que Xc% é o índice de cristalinidade percentual, ΔH_f é o calor de fusão da amostra, ou seja, o valor da área do pico de fusão da amostra e ΔH_f⁰ é o calor do polímero hipoteticamente 100% cristalino. Para estes cálculos, tomou-se o valor 293 J/g para o PEAD puro.

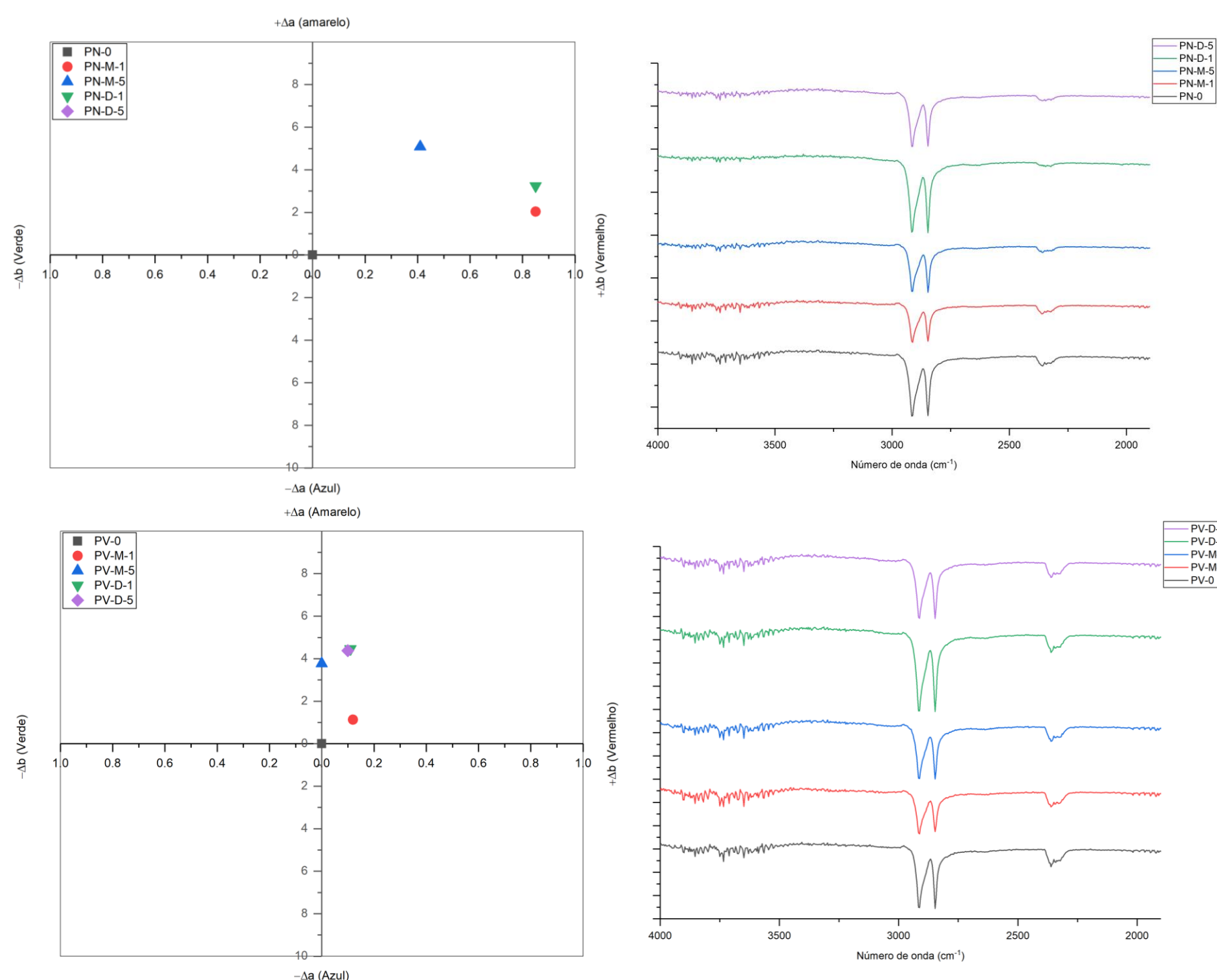


Figura 1: Gráficos de variação de cor e FTIR, do PEAD petroquímico (PN) e do PEAD verde (PV).

Conclusões

- Constatou-se que o processamento promoveu o amarelecimento (indicação da ocorrência de reações de oxidação) e o escurecimento das amostras em função do número de passagens na extrusora, sendo mais intensos quando o polímero é processado em condições mais severas (maior temperatura e maior cisalhamento), e ainda mais evidentes para o PEAD Petroquímico. Os resultados sugerem que em extrusões consecutivas, o mecanismo de degradação por quebra de cadeias predomina, gerando uma maior mobilidade e subsequente organização das cadeias, aumentando sua cristalinidade;
- No ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) constatou-se que a temperatura de fusão foi pouco influenciada pelos reprocessamentos, mas a variação de entalpia de fusão e o grau de cristalinidade aumentaram com os ciclos de processamento;
- De uma forma geral, o PEAD apresentou variações praticamente negligenciáveis nos espectros de FTIR utilizados para identificar alterações da sua estrutura química do polímero em consequência dos sucessivos ciclos de processamento. Os espectros mostraram uma banda de intensidade muito fraca e praticamente invariável em 1720 cm⁻¹, indicando a pouca influência de mecanismos que envolvem a formação de grupos C=O, comuns na degradação termo-oxidativa de polímeros.

Agradecimentos:

