



VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DO PEAD VERDE NO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO

Amanda V. Cheffer de Araújo¹, Vinícius Martins², Luis H. A. Cândido³, Ademir J. Zattera⁴, Lisete C. Scienza^{1*}

1- PPGE3M, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

lisete.scienza@ufrgs.br

2- Instituto Federal Sul-Riograndonense, Sapucaia do Sul, RS

3- Departamento de Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

4- Laboratório de Polímeros (LPOL), PGEPROTEC, Universidade de Caxias do Sul, RS

Resumo: O polietileno obtido a partir de fontes renováveis, conhecido como biopolietileno ou plástico verde, por não ser um material biodegradável, deve ter sua disposição final reduzida a fim de minimizar o impacto ambiental. O reciclagem mecânica emerge como processo prioritário por questões econômicas, sociais e operacionais. A cada vez que o polímero é reprocessado, ocorrem variações em sua estrutura que podem impactar em perda de propriedades físicas e mecânicas. O presente estudo avaliou as alterações da cristalinidade do PEAD verde após 1 e 5 ciclos de extrusão e foi constatado aumento na cristalinidade, sugerindo a cisão da cadeia como mecanismo de degradação predominante.

Palavras-chave: PEAD verde, extrusão, cristalinidade, degradação.

Changes in the Crystallinity of Green HDPE in Extrusion Processing

Abstract: Polyethylene obtained from renewable sources, called biodegradable or green plastic, is not a biodegradable material. Mechanical recycling emerges as a priority process for economic, social and operational issues. At each time the polymer is reprocessed, variations occur in its structure which may impact on loss of its physical and mechanical properties. The present study evaluated the changes in the crystallinity of green HDPE after 1 and 5 extrusion cycles and an increasing on it was observed, suggesting chain scission as predominant mechanism of degradation.

Keywords: Green HDPE, extrusion, crystallinity, degradation.

Introdução

As demandas em relação à produção e ao consumo sustentáveis estão crescendo cada vez mais, e, como consequência, está ocorrendo uma mudança significativa nas indústrias de polímeros. O polietileno verde, ou bio-polietileno, ou simplesmente “plástico verde”, lançado pela Braskem em 2007, foi o primeiro a ser produzido de fonte 100% renovável. É produzido com eteno, obtido a partir do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Em 2010 a empresa colocou em operação sua planta industrial de eteno verde e tornou-se líder mundial na produção de biopolímeros, produzindo anualmente 200 mil toneladas de polietileno verde (PEAD verde).

As crescentes aplicações do polietileno de alta densidade (PEAD), principalmente no setor de embalagens de rápido descarte, vêm tornando-o um dos plásticos mais consumidos no mercado mundial. Assim, como qualquer polímero não biodegradável e de baixíssima degradabilidade, o descarte dos resíduos do PEAD verde pós-consumo se constitui num problema ambiental a ser solucionado ou minimizado. Neste aspecto, a reciclagem de polímeros torna-se uma importante consideração, tanto sob o ponto de vista econômica quanto ambiental. O processamento mais

tradicional de reciclagem é a mecânica, que converte o resíduo plástico novamente em grânulos, podendo ser processados de forma análoga aos polímeros virgens [1]. E embora seja considerado um polímero relativamente estável, o polietileno pode sofrer degradação quando submetido a vários ciclos de reprocessamento, ocasionando modificações estruturais como cisão da cadeia principal ou a ocorrência de ligações cruzadas, com subsequente perda de propriedades físicas e mecânicas, dependendo da severidade das condições dos sucessivos processamentos [2]. O efeito das condições de reprocessamento nas propriedades dos materiais poliméricos deve ser cuidadosamente avaliado a fim de reduzir as perdas de propriedades do material produzido, comprometendo o seu desempenho em condições de uso.

As propriedades físicas e desempenho mecânico do material polimérico reciclado dependem de vários fatores estruturais como o peso, grau de cristalinidade, estrutura cristalina, orientação e grau de oxidação. Esses fatores desempenham um papel decisivo na futura aplicação de materiais reciclados porque determinam a validade de sua reutilização. Para controle de qualidade e garantia de qualidade dos polímeros reciclados a avaliação destas propriedades é realmente importante [3].

Porque o PEAD, em geral, possui menos ramificação na sua estrutura, é um polímero semicristalino e esta cristalinidade é responsável por suas propriedades mecânicas. A adição de cargas, agentes de reticulação e exposição a radiações, temperatura ambiente ou condições de reprocessamento, podem alterar sua estrutura cristalina e, conseqüentemente, suas propriedades [4].

A literatura [2, 5-8] reporta vários estudos para avaliar o efeito das condições de reprocessamento quando submetido a múltiplas extrusões ou à moldagem por injeção, onde as condições de temperatura e grau de cisalhamento elevado aos quais os polímeros são submetidos nos sucessivos ciclos de processamento, ocasionam perda de propriedades mecânicas. A degradação termo-oxidativa ocasionada por várias extrusões, operação comum nos processos de reciclagem mecânica, ocasiona variações estruturais na cadeia principal ou a ocorrência de ligações cruzadas, dependendo da severidade das condições de processamento [2]. Assim, as propriedades físicas e o desempenho mecânico de materiais poliméricos reciclados dependem de vários fatores estruturais tais como peso molecular, grau de cristalinidade, estrutura cristalina, orientação e grau de oxidação [3] e sendo o PEAD um polímero parcialmente cristalino, a proporção entre as regiões amorfa e cristalina podem variar consideravelmente.

O presente estudo investiga as variações que ocorrem no PEAD verde quando submetido a vários ciclos de extrusão, através das técnicas de DSC e DRX.

Experimental

Material

O polietileno verde (grade SGM9450F- *green high density polyethylene*) foi doado pela empresa Braskem com as características apresentadas na Tab. 1. Este grade apresenta o conteúdo mínimo de fonte renovável de 96% conforme ASTM D6866.

Tabela 1- Propriedades de controle do PEAD

Propriedade	Valor	Método de referência
Índice de fluidez (190°C/5,0 kg)	0,37 g.(10 min) ⁻¹	D 1238
Densidade	0,950 ./cm ³	D 792

Fonte: Braskem – certificado de qualidade n° 0584196/2016

Processamento

O polímero foi submetido ao processo de extrusão no Laboratório de Processamento de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, empregando extrusora duplarrosca co-rotante da MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR-LAB,L/D 45, com velocidade da rosca de 200 rpm. O

polímero foi submetido até 5 passagem na extrusora. O perfil de temperatura foi o que segue: zona 1 = 106°C, zona 2 = 156°C, zona 3 = 167°C, zona 4 = 161°C, zona 5 = 164°C, zona 6 = 180°C, zona 7 = 223°C, zona 8 = 227°C, zona 9 = 217°C. As análises foram efetuadas para o polímero virgem, após 1 passagem e após 5 passagens na extrusora.

Caracterização

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi conduzida no Laboratório de Caracterização de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul em equipamento DSC-60 da Shimadzu (LPOL-UCS), sob atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), em uma corrida (aquecimento) entre 30°C a 220°C , com taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 10 mg de cada amostra. O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado a partir do pico endotérmico mostrado pela análise DSC pela Eq. 1:

$$X_c = \Delta H_f \div \Delta H_f^0 \quad (1)$$

sendo que X_c é o índice de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão da amostra, ou seja, o valor da área do pico de fusão da amostra e ΔH_f^0 é o calor do polímero hipoteticamente 100% cristalino. Para estes cálculos, tomou-se o valor $293 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ para o PEAD puro.

As amostras de PEAD virgem e reprocessado foram submetidas à análise por Difração de Raios X (DRX). As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul usando um difratômetro X'pert Philips, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 5 a 50° em 2θ e passo de $0,05^\circ$ por 2 s .

Resultados e Discussão

A Fig.1 apresenta os termogramas de DSC obtidos para o primeiro aquecimento das amostras de PEAD.

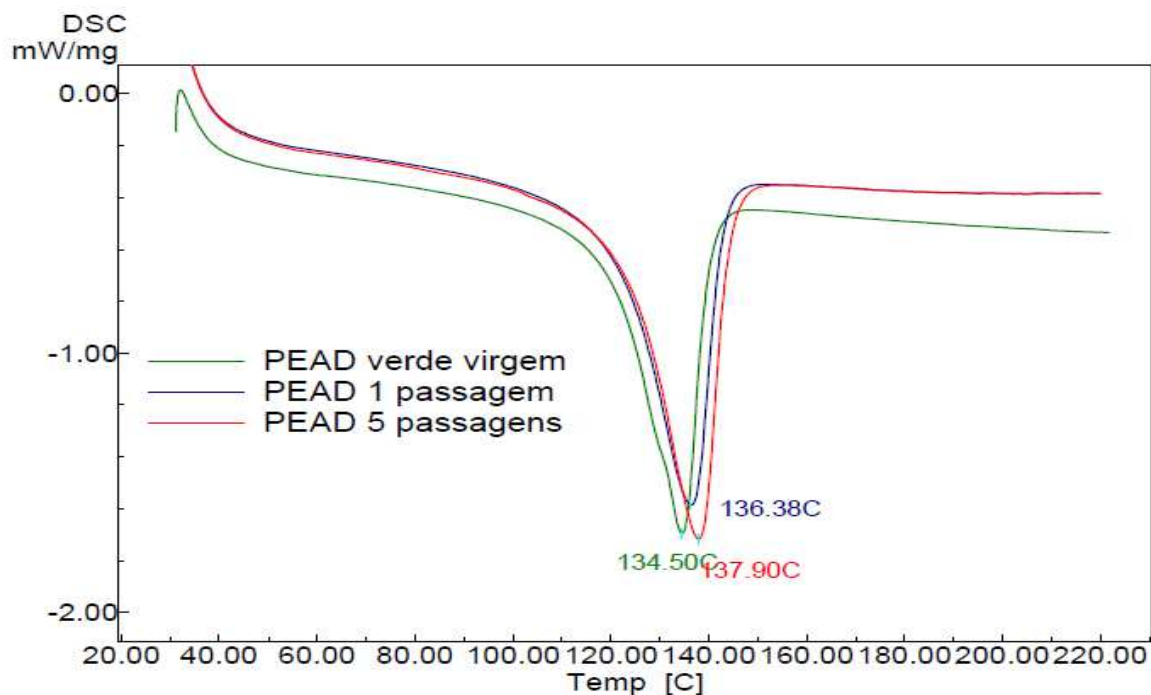


Figura 1 – Termogramas de DSC sobrepostos para o PEAD

Pode-se observar um evento de primeira ordem ocorrido entre 100°C e 160°C. Esta larga faixa de fusão é atribuída à ampla distribuição do peso molecular do PEAD devido às suas ramificações, e obviamente pela distribuição dos tamanhos dos cristais. Todas as amostras apresentaram um comportamento de fusão similar, sendo a temperatura de fusão aumentada com o incremento do número de passagens na extrusora. Da mesma forma como ocorre para os índices de cristalinidade apresentados na Tab.2, mostrando maiores temperaturas de fusão para os polímeros mais cristalinos.

Tabela 2 - Dados obtidos da análise de DSC

	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	X _c (%)
PEAD virgem	97,60	134,50	33,3
PEAD - 1 passagem	116,33	136,80	39,7
PEAD - 5 passagens	134,21	137,90	45,8

A Fig.2 apresenta a comparação entre os difratogramas obtidos para o PEAD.

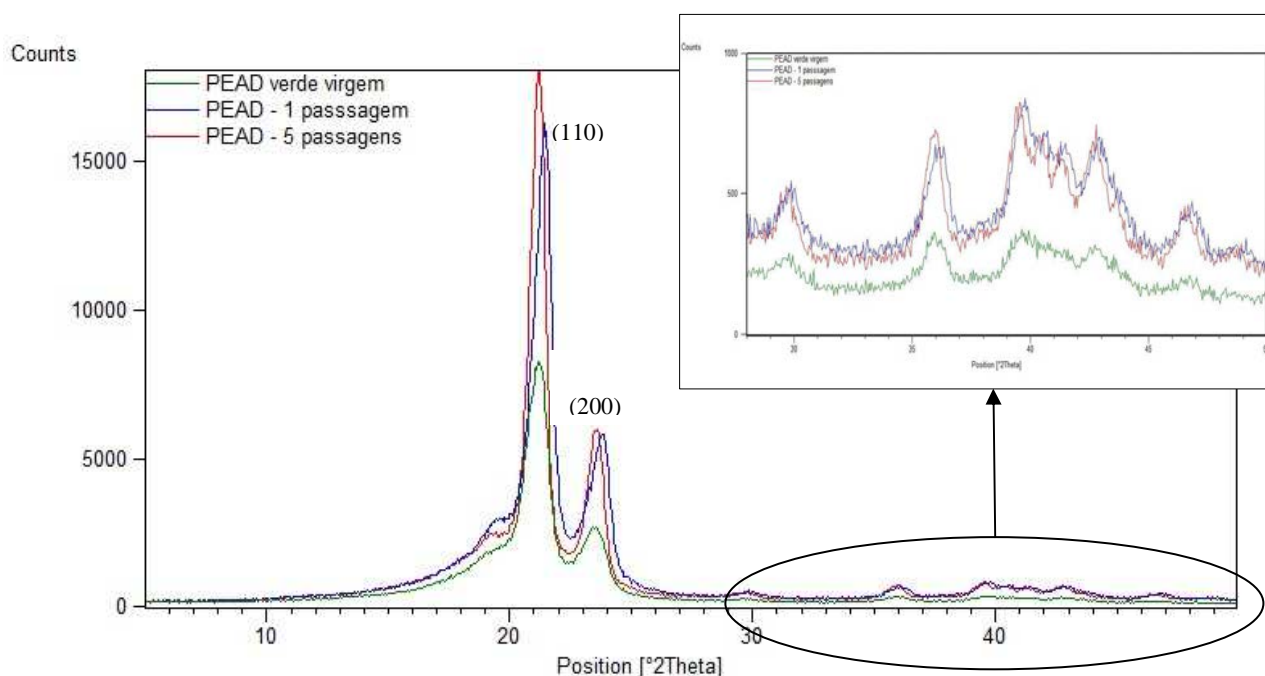


Figura 2 – Difratogramas de DRX sobrepostos para o PEAD

O PEAD apresenta fases cristalinas e amorfas. A fase cristalina apresenta estrutura ortorrômbica, que ocorre por dobramento da cadeia em pressões inferiores a 350 MPa, e a hexagonal, que nucleia através da cristalização por cadeia estendida em pressões superiores a 350 MPa. Observou-se nos difratogramas de DRX a ocorrência de três picos cristalinos intensos próximos a $2\theta = 21,3^\circ$ e $23,5^\circ$, que são característicos dos planos (110) e (200), respectivamente, em uma região cristalina do polietileno. Em menor intensidade aparece um pico em $36,0^\circ$, correspondente ao plano (020). Estes picos caracterizam a fase ortorrômbica no material. Um pico de baixa intensidade aparece em $29,8^\circ$, correspondente ao plano (210), atribuído à fase monoclinica [9, 10]. Os picos de pouca definição que aparecem entre 2θ entre 29 e 50° para o PEAD também foram observados no trabalho de Munaro [11]. Uma análise qualitativa referente ao aumento da

intensidade dos picos com o número de ciclos de processamento indica um aumento de cristalinidade.

Em seu estudo, Mendes *et al.*[2] relata a ocorrência simultânea e competitiva de dois mecanismos de degradação, o de quebra (*scission*) e o de reticulação da cadeia polimérica (*crosslinking*), sendo um deles predominante sob determinadas condições e número de ciclos de reprocessamento. Oblak *et al.* [12] constataram que o mecanismo de reticulação prevalece após 20 ciclos de extrusão, quando foi observado redução significativa na cristalinidade do PEAD. O aumento da cristalinidade observado em nosso estudo é um indicativo de que a cisão da cadeia polimérica é o mecanismo de degradação predominante. A quebra da cadeia origina moléculas de menor peso molecular, o que facilita sua habilidade em empacotar e formar regiões cristalinas. O aumento da cristalinidade dos polímeros tem efeito em suas propriedades físicas e mecânicas, podendo comprometer a sua processabilidade e aplicações futuras.

Conclusões

Extrusões sucessivas do PEAD verde ocasionam alterações estruturais no polímero. A degradação por cisão da cadeia polimérica parece ser o mecanismo predominante, repercutindo no aumento da temperatura de fusão e na cristalinidade do polímero, evidenciado pelas técnicas de DSC e DRX. O impacto destas alterações nas propriedades mecânicas do polímero deve ser considerado na reciclagem do PEAD.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa BRASKEM S.A. pelo apoio dado a esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. J.C. Caraschi; A.L. Leão. *Acta Scientiarum*, 2001, 24, 1599.
2. A.A Mendes; A.M. Cunha; C.A. Bernardo. *Polym. Deg. Stab.* 2011, 96, 1125.
3. W. Camacho; S. Karlsson. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 85, 321.
4. K. Sweda, S.N. Maiti. *J. App. Polym. Sci.* 2010, 118, 2264.
5. P. Oblak, J. Gonzales-Gutierrez; B. Zupancic, A. Aulova. *Polym. Deg. Stabil.* 2015, 114,133.
6. L.A. Pinheiro, M.A. Chinelatto; S.V. Canevarolo. *Polym. Deg. Stab.* 2004,86, 444.
7. A.V.C. Araújo; V. Martins; L.C. Scienza in Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016, 9228.
8. A.S.F. Santos; J.A.M Agnelli; D.W. Trevisan; S. Manrich. *Polym. Deg. Stab.* 2002, 77, 441.
9. D.K. Da-Gupta. *IEEE El. Insul. Mag.* 1994, 10, 3.
10. Q. Yuan; Y. Yang; J. Chen; V. Ramuni; R.D.K. Misra; K.J. Bertrand. *Mat. Sci. Eng. A.* 2010, 527, 6699.
11. M. Munaro. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2007.
12. P. Oblak, J. Gonzalez-Gutierrez, B. Zupancic, A. Aulova, I. Emri. *Polym. Deg. Stab.*, 2015, 114, 133.